



**HAL**  
open science

**ETUDE ISOTOPIQUE (U-Pb ET Rb-Sr) DES  
CARBONATES PROTEROZOIQUES DU CRATON  
SINO-COREEN ET DU BRIOVERIEN DE  
BRETAGNE CENTRALE: Implications sur la datation  
directe des séquences sédimentaires**

Henri Cuvellier

► **To cite this version:**

Henri Cuvellier. ETUDE ISOTOPIQUE (U-Pb ET Rb-Sr) DES CARBONATES PROTEROZOIQUES DU CRATON SINO-COREEN ET DU BRIOVERIEN DE BRETAGNE CENTRALE: Implications sur la datation directe des séquences sédimentaires. *Géochimie*. Université de Rennes 1 [UR1], 1992. Français. NNT : . tel-01576425

**HAL Id: tel-01576425**

**<https://insu.hal.science/tel-01576425>**

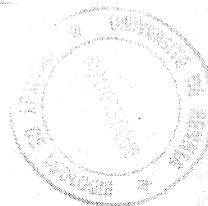
Submitted on 23 Aug 2017

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

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

N° d'ordre : 825

~~07 MARS 1994~~  
21 MARS 1994



THESE  
Présentée

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES I

U.F.R. : ..... S. P. M. ....

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES I  
Mention : Sciences de la Terre

PAR : Henri CUVELLIER



Sujet de la Thèse : ETUDE ISOTOPIQUE (U-Pb ET Rb-Sr) DES  
CARBONATES PROTEROZOIQUES DU CRATON SINO-  
COREEN ET DU BRIOVERIEN DE BRETAGNE CENTRALE:  
Implications sur la datation directe des séquences  
sédimentaires

Soutenue le 02 Juillet 1992 devant la Commission d'Examen

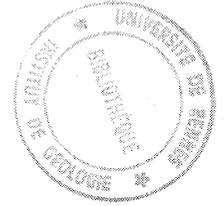
MM.

B.M. JAHN  
J.-J. CHAUVEL  
S. MOORBATH  
M. STEINBERG  
N. CLAUER  
J.-J. PEUCAT  
S. FOURCADE

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur



21 MARS 1994



N° d'ordre : 825

THESE  
Présentée

DEVANT L'UNIVERSITE DE RENNES I

U.F.R. : ..... S. P. M. ....

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE RENNES I  
Mention : Sciences de la Terre

PAR : Henri CUVELLIER



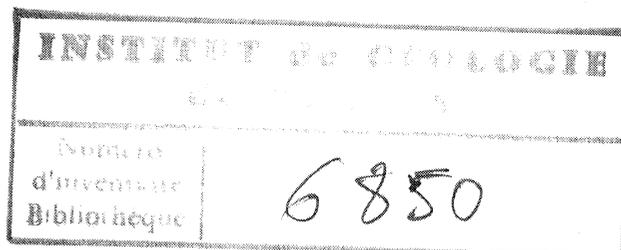
Sujet de la Thèse : ETUDE ISOTOPIQUE (U-Pb ET Rb-Sr) DES  
CARBONATES PROTEROZOIQUES DU CRATON SINO-  
COREEN ET DU BRIOVERIEN DE BRETAGNE CENTRALE:  
Implications sur la datation directe des séquences  
sédimentaires

Soutenue le 02 Juillet 1992 devant la Commission d'Examen

MM.

B.M. JAHN  
J.-J. CHAUVEL  
S. MOORBATH  
M. STEINBERG  
N. CLAUER  
J.-J. PEUCAT  
S. FOURCADE

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur





Je remercie le Professeur Jahn de la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce sujet et de la grande liberté qu'il m'a laissée au cours de ces années au Laboratoire de Géochimie Isotopique et Géochronologie.

Ces remerciements vont aussi directement au Professeur Chauvel qui a spontanément accepté de pallier mes déficiences sédimentologiques. Sans ses longues explications, ses conseils, ses idées et ses échantillons, ce travail n'aurait eu aucun sens.

Un immense merci à tous les géologues chinois et au Professeur Songnian Lu de l'Institut de Géologie et des Ressources Minérales de Tianjin, qui, dans des conditions morales et matérielles difficiles, nous (BMJ et moi-même) ont accueillis avec chaleur et efficacité pour échantillonner le Stratotype de Jixian. Merci au Professeur Yun Zhang pour les échantillons de Pangjapu et Ming Tombs.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui m'ont inculqué quelques notions de fluorescence X (Martine), de diffraction X (Suzanne), de séparation des minéraux (Marie-Annick), de chimie (Jean), de spectrométrie de masse (Joël), de mécanique automobile (Michel)... et Nicole qui a supporté mon égocentrisme dans la salle de chimie. Sans les conseils de J.P. Respaut, peu de résultats analytiques "propres" seraient sortis de mes béchers...et merci au Professeur Lancelot de m'avoir parlé un jour du chronomètre U-Pb.

Merci à Marie-Hélène de m'avoir laissé son "Mac" des semaines entières et à tous les anonymes dont la gentillesse et la compétence ont fait progresser cette thèse.

Que les membres du Jury trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu juger ce travail.

Enfin, merci à toute ma famille d'avoir patienté si longtemps pour voir l'aboutissement de mes études.



## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I: La datation absolue des formations sédimentaires</b>	<b>7</b>
I Introduction	7
II Les datations directes des sédiments: potentiels et limites	8
1. Les minéraux argileux	8
2. Les volcanites	13
III Les datations indirectes des roches sédimentaires	14
1. Le strontium océanique	14
2. La datation des marqueurs structuraux	21
IV Conclusion	22
<b>CHAPITRE II: Rappels sur la géochronologie U-Pb</b>	<b>25</b>
I Introduction	25
II Principes	26
III Les diagrammes U-Pb et Pb-Pb	28
1. Les diagrammes isochrones	29
2. Le diagramme Pb-Pb	31
3. Le diagramme Concordia	36
4. Le diagramme de "Tera-Wasserburg"	41
5. Les diagrammes U-Pb en trois dimensions	42
IV Méthodes de calculs	45
1. Corrélations d'erreurs	46
2. Pondération des points	47
3. Calcul et présentation des âges	48
4. Indice de déviation des points	49
<b>CHAPITRE III: Travaux antérieurs sur la datation des carbonates</b>	<b>53</b>
I Introduction	53
II La datation des marbres	54
III La datation des sédiments carbonatés	73
IV Conclusion	95

<b>CHAPITRE IV: Etude Rb-Sr et U-Pb du Protérozoïque moyen et supérieur du craton Sino-Coréen</b>		<b>97</b>
I	Introduction	97
II	Cadre géologique	99
III	Chronologie absolue des formations	104
IV	Etude préliminaire par la méthode Plomb-Plomb	114
	1. Résultats analytiques	114
	2. Conséquences méthodologiques	118
	3. Nouvelles données sur les formations Tuanshanzi et Gaoyuzhuang: réévaluation des résultats	125
	4. Conclusion	129
V	Le Stratotype de Jixian: Etude Rb-Sr et U-Pb	130
	1. Résultats analytiques: Rb-Sr	130
	2. Résultats analytiques: le plomb	138
	3. Résultats analytiques: Uranium-Plomb	145
VI	Modèles de vieillissement des âges Pb-Pb et U-Pb	149
VII	Conclusions	156
 <b>CHAPITRE V: Etude isotopique (O, C, Sr, Pb) des carbonates briovériens de Bretagne centrale et cambriens du Cotentin</b>		 <b>159</b>
I	Introduction	159
II	Cadre géologique et description des échantillons	160
III	Résultats analytiques	165
IV	Discussion	176
V	Conclusions	179
 <b>CHAPITRE VI: Géochimie de l'uranium, du thorium et du plomb dans les carbonates</b>		 <b>181</b>
I	Introduction	181
II	Uranium, Thorium et Plomb dans les eaux océaniques	182
III	Incorporation dans les carbonates	183
IV	Influence de la diagenèse	188
V	Conclusion	189
 <b>CONCLUSIONS GENERALES</b>		 <b>191</b>
 <b>BIBLIOGRAPHIE</b>		 <b>193</b>
 <b>ANNEXE I: Description des échantillons</b>		 <b>203</b>
 <b>ANNEXE II: Techniques analytiques</b>		 <b>209</b>
	1. Séparation chimique	209
	2. Spectrométrie de masse	211
	3. Lutte contre la contamination en plomb commun	213





## INTRODUCTION

Les carbonates représentent une partie importante des formations sédimentaires de notre planète. Economiquement, ils renferment au moins 60% des réserves connues d'hydrocarbures (Roehl et Choquette, 1985) et jouent un rôle majeur comme hôte de minerais métalliques (Tucker et Wright, 1990). Ils sont aussi des matériaux de base pour la construction et l'industrie chimique.

Dans les environnements récents, 90% des calcaires sont d'origine biogénique (Moore, 1989), donc la connaissance des facteurs biologiques et paléo-biologiques est essentielle pour comprendre leur formation. Leur minéralogie simple, généralement mono-minérale, cache une complexité pétrographique et géochimique que seules les techniques d'analyses modernes mettent à jour. La compréhension des modes de dépôt et d'évolution des roches carbonatées passe par la connaissance de deux facteurs dominants: le climat et la tectonique. Le climat parce qu'il régule la température, la circulation des eaux et des nutriments océaniques, l'activité hydrodynamique du milieu marin; la tectonique parce qu'elle contrôle l'environnement de dépôt (plate-forme, rampe, talus...). La conjonction de ces deux facteurs détermine la répartition des eaux océaniques, donc l'extension et la géométrie des bassins océaniques.

L'étude des roches carbonatées joue donc un rôle primordial dans la connaissance de l'histoire de la Terre. Si la pétrographie des roches endogènes permet d'appréhender les processus de différenciation des grands réservoirs que sont le manteau et la croûte continentale, la pétrographie sédimentaire est l'outil d'analyse des relations entre la croûte continentale et l'hydrosphère. La chimie de l'atmosphère a évolué depuis le dégazage initial du manteau, vers son état actuel régulé par

l'activité biologique. Les océans représentent un milieu tampon entre l'activité hydrothermale "mantellique", l'érosion des roches de la croûte continentale et l'atmosphère. Les variations de l'un ou l'autre de ces réservoirs sont enregistrées dans les carbonates marins. Enfin, rappelons que les roches sédimentaires, et en particulier les carbonates, sont les supports de la fossilisation et nous livrent les informations nécessaires à la découverte de la Vie.

Il est donc important de connaître les mécanismes de formation des roches sédimentaires, mais aussi l'évolution dans le temps de ces mécanismes. Dans une séquence sédimentaire, la chronologie des dépôts est déterminée par la succession des niveaux; cette chronologie est *relative* puisque l'ancienneté d'une strate est déterminée par rapport à une autre. Cette méthode est satisfaisante pour décrire des phénomènes limités à un endroit, mais devient insuffisante lorsque l'on veut comparer plusieurs régions; si l'on ne possède pas de marqueurs stratigraphiques, les corrélations sont impossibles.

L'âge d'une formation doit donc être exprimée de manière *absolue*, pour être utilisable hors de son contexte sédimentaire. L'établissement d'une chronologie absolue permet, outre les corrélations régionales, de mesurer des paramètres physiques tels que les vitesses de sédimentation, d'érosion et de subsidence, de contraindre dans le temps les émergences et régressions marines, l'apparition ou la disparition de nouvelles espèces, de mesurer les vitesses d'évolution...

La détermination directe de l'âge radiométrique des carbonates phanérozoïques est depuis longtemps un problème en géochronologie. Les méthodes Rb-Sr et K-Ar, couramment utilisées pour déterminer la chronologie des sédiments, ont montré leurs limites pour dater ces roches, à cause du faible enrichissement en  $^{87}\text{Sr}$  et  $^{40}\text{Ar}$  radiogéniques et de difficultés méthodologiques.

Ces dernières années, plusieurs tentatives de datation directe par les méthodes U-Pb et Pb-Pb de formations carbonatées

paléozoïques (Smith et Farquhar, 1989; Smith et al., 1991; DeWolf et Halliday, 1991) ont présenté le potentiel de la méthode: les âges obtenus peuvent être attribués à des événements géologiquement reconnus (sédimentation ou diagenèse). Toutefois, la faible précision des résultats n'a pas permis d'améliorer l'échelle des temps du Phanéozoïque.

L'utilisation optimale de ces méthodes est leur application à la datation des séquences précambriennes, dont la chronologie est la plupart du temps très mal connue. Jahn et al. (1990) ont ainsi daté des calcaires stromatolitiques de la formation Schmidtsdrif ( $\approx$  Transvaal Dolomite, Afrique du Sud) avec une bonne résolution ( $2557 \pm 49$  Ma).

Le but de ce travail est de tester le comportement isotopique du couple U-Pb des carbonates précambriens pour discuter de la signification des âges obtenus. Pour cela, nous proposons une méthodologie spécifique, basée sur l'adaptation aux carbonates des techniques d'analyse usuellement employées pour les silicates. Une séquence sédimentaire Protérozoïque moyen et supérieur parfaitement conservée (le stratotype international du Pré-Sinien de la région de Jixian, Chine), a fourni un échantillonnage de calcaires et dolomies d'âges variées ( $\approx 1600$  Ma à  $\approx 800$  Ma). Nous avons ainsi pu comparer les âges isotopiques Pb-Pb et U-Pb avec les âges stratigraphiques et analyser l'évolution à long terme du chronomètre U-Pb.

Une comparaison avec les carbonates briovériens (Protérozoïque terminal ?) de Bretagne centrale (France) et du Cambrien inférieur du Cotentin (Normandie, France) a été réalisée.







# CHAPITRE I

## LA DATATION ABSOLUE DES FORMATIONS SEDIMENTAIRES

### I. INTRODUCTION

En géologie, seuls les phénomènes nucléaires (radioactivité, fission-activité) induisent des transformations physiques susceptibles d'être utilisées pour dater des roches âgées de plusieurs dizaines à plusieurs milliers de millions d'années. Dans ce chapitre, seules les méthodes de géochronologie classique directes (Rb-Sr, K-Ar ou Ar-Ar et Sm-Nd sur minéraux argileux) ou indirectes (variation de la composition isotopique du strontium de l'eau de mer, datation "classique" de marqueurs d'origine endogène) sur les sédiments seront discutées. Cette limitation est justifiée par notre but d'établir une méthode utilisable pour le Protérozoïque où les chronomètres à périodes longues sont les plus adéquats.

L'"âge" d'un sédiment peut être interprété, suivant les buts recherchés, comme étant sa mise en place dans le milieu marin ou sa diagenèse (qui peut être polyphasée). En stratigraphie, l'âge du sédiment sera celui du dépôt, contemporain de la biocénose éventuelle qu'il renferme; lors d'une étude sédimentologique, l'âge du sédiment pourra être celui d'une recristallisation diagénétique, plus ou moins tardive par rapport au dépôt.

En général, les incertitudes liées aux différentes méthodes ne permettent pas de distinguer entre sédimentation et diagenèse précoce. Les événements ultérieurs, comme la dolomitisation ou la diagenèse profonde, sont déduits des écarts entre l'âge probable de la formation (contraintes géologiques) et les résultats obtenus.

Chaque méthode est donc caractérisée par son domaine d'application, sa sensibilité aux perturbations, sa capacité d'enregistrer les changements physico-chimiques et sa facilité de mise en œuvre.

## **II. LES DATATIONS DIRECTES DES SEDIMENTS: POTENTIELS ET LIMITES**

### **II 1. Les minéraux argileux**

Quatre types de minéraux argileux sont couramment utilisés: les illites, les glauconies et dans une moindre mesure les smectites et les chlorites, car ils sont fréquents et riches en éléments alcalins, donc potentiellement idéaux pour les méthodes Rb-Sr et K-Ar. Deux causes principales de perturbation des chronomètres isotopiques sont reconnues: la contribution de fragments détritiques anciens et la capacité d'échange, respectivement liées à la genèse et à la structure des argiles.

#### a. Origines des argiles

Trois modes de formation gouvernent la répartition des argiles: le détritisme, la transformation (ou recristallisation) et la néoformation.

Le détritisme résulte de l'érosion, du transport et de la sédimentation des particules en provenance des croûtes océaniques et continentales (principalement). Ce processus est prédominant dans la constitution des séries argileuses récentes et anciennes (Tucker, 1991). Les caractéristiques chimiques des roches initiales sont conservées lors de la sédimentation et peuvent servir à tracer

l'évolution des sources à travers le temps (Taylor et McLennan, 1985).

Cette particularité impose une sérieuse restriction à l'utilisation des particules détritiques en géochronologie. Lors du dépôt, il n'y a pas de remise à zéro des chronomètres isotopiques: les argiles conservent une certaine quantité d'isotopes radiogéniques, vieillissant artificiellement les âges obtenus. Dans le meilleur des cas, l'âge du protolithe peut être retrouvé (Bonhomme *et al.*, 1978; Spanglet *et al.*, 1978), mais le mélange de minéraux d'âges différents conduit à une dispersion des points dans les diagrammes isochrones (Clauer, 1979; Taylor et Faure, 1979).

La transformation et la recristallisation modifient le chimisme et/ou la nature des minéraux argileux détritiques. Comme dans le cas précédent, les argiles de transformation peuvent porter la mémoire de leur(s) région(s) source(s) (Tucker, 1991). Deux exemples de datations Rb-Sr sur du matériel marin transformé et recristallisé sont donnés par Clauer (1979). Les âges obtenus sont en accord avec la position stratigraphique des échantillons étudiés, mais les rapports isotopiques initiaux du strontium présentent un caractère plus radiogénique que la valeur océanique. L'auteur assumant une recristallisation syn-sédimentaire, l'équilibre isotopique avec le milieu marin n'a pas été atteint. La formation des glauconies pourrait aussi résulter d'une transformation poussée des argiles détritiques (augmentation de la teneur en K<sub>2</sub>O). Clauer *et al.* (1992) montrent que les âges K-Ar ne sont significatifs que lorsque les glauconies atteignent une concentration finale en K<sub>2</sub>O de  $\approx 7\%$ . L'équilibre avec le milieu marin (i.e., le dégazage de l'argon en excès) nécessite la transformation complète du minéral.

La néoformation est un deuxième processus de genèse in-situ qui garantit l'équilibre isotopique des minéraux avec leur milieu de formation. Ceux-ci précipitent à partir des ions en solution ou se forment au détriment de matériel silicaté amorphe. D'une manière générale, les particules néoformées sont de petite taille,  $< 0,4 \mu\text{m}$  (Bonhomme, 1987), mais la finesse du matériel utilisé n'est pas une garantie de son origine: les particules détritiques peuvent

aussi être microscopiques. Les techniques actuelles d'analyse par diffraction des rayons X, observation en microscopie électronique, etc... doivent être mises en œuvre systématiquement lors d'une datation.

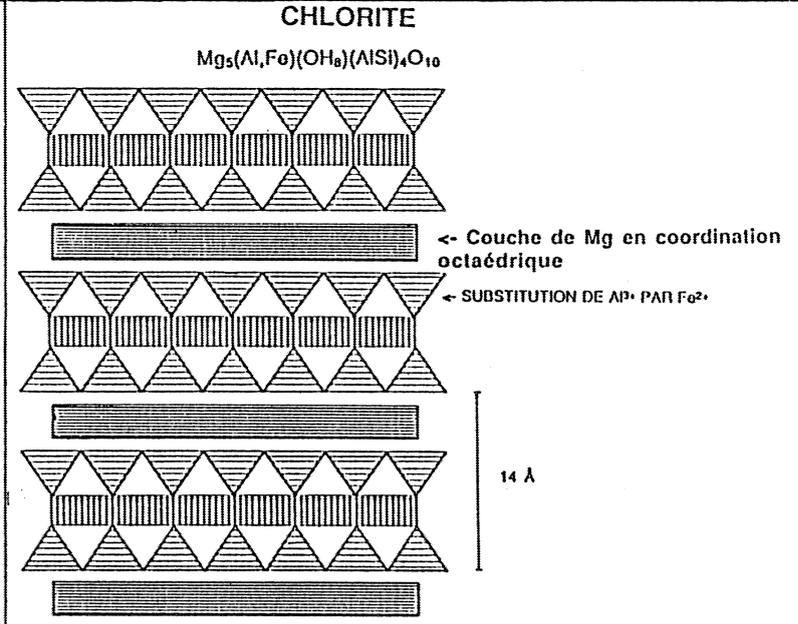
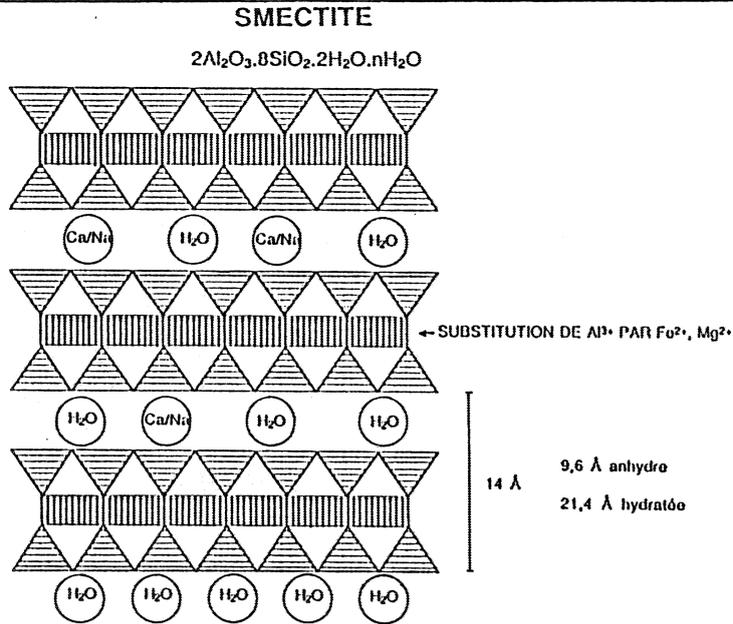
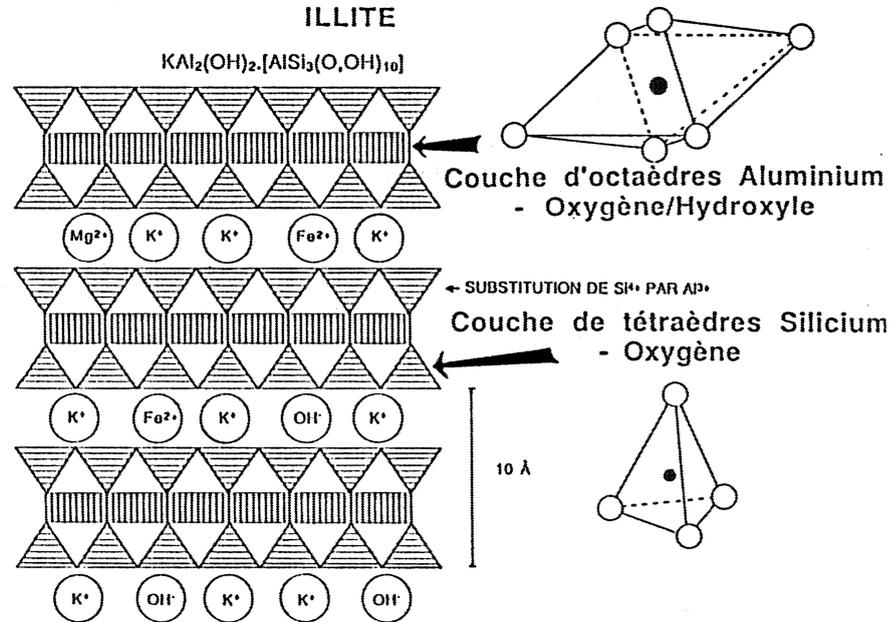
L'origine des minéraux argileux est prépondérante dans l'interprétation des âges K-Ar et Rb-Sr: pour assurer l'homogénéité isotopique du matériel de départ, la néoformation ou la recristallisation/transformation doivent être complètes. Dans le premier cas, l'âge obtenu sera celui de la sédimentation, donc l'âge stratigraphique du sédiment; dans le deuxième cas, l'âge sera attribué à un événement diagénétique tardif et devra être confirmé par d'autres observations (Bonhomme, 1982).

#### b. Structures des argiles

La structure en feuillets des minéraux argileux (phyllosilicates) leur confère une grande capacité d'adsorption des éléments en solution. Comme une résine échangeuse d'ions, les conditions physico-chimiques du milieu (Eh, pH, T°) régissent ce pouvoir de fixation. Lors d'une modification de ces paramètres (enfouissement, circulation de fluides...), les argiles se comportent plus ou moins en système ouvert et modifient leur chimisme; les horloges isotopiques peuvent être partiellement ou totalement réinitialisées.

Deux types de feuillets sont les "briques" nécessaires à la construction des argiles (Figure I-1). Le premier type est une couche de tétraèdres  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  où trois oxygènes sont mis en commun avec les tétraèdres adjacents; les substitutions  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$  sont possibles. Le deuxième type consiste en deux couches d'ions  $\text{O}/\text{OH}^-$  encadrant des ions  $\text{Al}^{3+}$  en coordination 6. Comme dans le premier type, le remplacement de  $\text{Al}^{3+}$  par Fe,  $\text{Mg}^{2+}$  ou d'autres ions est possible. Dans les deux cas, l'échange de  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  par d'autres éléments modifie la charge électrostatique des feuillets:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , etc, viennent compenser le déficit de charge en s'intercalant entre les feuillets.

Figure I-1  
Structures des minéraux argileux.  
D'après Tucker (1991).



La classification des argiles repose sur la répartition des couches de tétraèdres / octaèdres, le degré de substitution de  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  et la nature des cations interfoliaires. La structure des illites (avec le "pôle" glauconitique), des smectites et des chlorites est présentée Figure I-1. La teneur en eau des smectites peut varier et modifier sensiblement l'écartement des feuillets. Les éléments adsorbés à la surface des particules (qui sont de petite taille, donc ont une grande surface d'échange), ou entre les feuillets des smectites sont facilement remobilisables. Les forces d'adsorption sont faibles par rapport aux forces des liaisons chimiques des éléments constitutifs des feuillets: on distingue ainsi des sites rétentifs au cours des processus diagénétiques et des sites non rétentifs (de surface). Les minéraux formés dans le milieu marin vont présenter dans les deux types de sites la composition isotopique en strontium de l'eau de mer. Au cours du temps, le strontium total est la somme du strontium radiogénique issu de la désintégration de  $^{87}\text{Rb}$  et du strontium initial (marin). Lors d'un événement diagénétique ultérieur, les sites non rétentifs vont équilibrer leurs éléments avec le milieu ambiant; le strontium total est alors la somme du strontium initial rééquilibré avec un fluide de composition quelconque et du strontium radiogénique.

L'âge de la sédimentation ne peut plus être retrouvé par la méthode Rb-Sr, sauf en expulsant les éléments adsorbés par un lessivage des argiles en acide dilué. Cette technique est recommandée depuis longtemps pour les illites et smectites (Chaudhuri et Brookins, 1979; Bonhomme, 1982, 1987; Kralik, 1984), les glauconies (Clauer *et al.*, 1992) et l'usage récent de la méthode Sm-Nd (Ohr *et al.*, 1991). En résumé, deux types d'incertitudes restreignent la fiabilité des datations K-Ar et Rb-Sr sur minéraux argileux:

- l'origine détritique et l'absence d'équilibre avec le milieu marin conduisent à des âges intermédiaires entre ceux de la zone source et celui de la sédimentation;
- les minéraux argileux recristallisent ou se transforment aisément lors d'événements thermiques: l'âge de la sédimentation est effacé au profit de celui de la diagenèse.

Une étude minéralogique (nature et origine des phases) et sédimentologique (évolution du sédiment) est nécessaire pour interpréter les âges obtenus. Les argiles semblent plus efficaces en sédimentologie pour mettre en évidence des remobilisations d'éléments qu'en stratigraphie pour dater leur sédimentation.

## II 2. Les volcanites

Le terme "volcanite" désigne dans ce passage les éléments volcaniques éjectés lors d'une éruption, transportés et sédimentés. Les bentonites sont les produits d'altérations (smectites) des volcanoclastites et peuvent être regroupées sous l'appellation "volcanites". Ces roches sont de bons marqueurs stratigraphiques car elles représentent un épisode géologique très court dans le temps, pour une large distribution géographique. Malheureusement, ces marqueurs ne sont pas fréquents, et représentent des horizons souvent difficiles à détecter.

Les méthodes classiques de géochronologie (Rb-Sr, K-Ar, Sm-Nd, U-Th-Pb...) peuvent être employées pour déterminer:

- l'âge des minéraux primaires (magmatiques) générés lors de l'éruption;
- l'âge de la diagenèse des cendres (bentonites), qui peut être rapide pour un verre métastable.

Baadsgaard et Lerbekmo (1982) donnent une revue complète des différents minéraux utilisables, ainsi que des causes de perturbation des chronomètres (contaminations, altérations).

La datation U-Pb des zircons semble être la méthode la plus fiable pour déterminer l'âge des volcanites. La seule incertitude liée à cette méthode est la présence de cœur ou de zircon hérité dans les populations analysées. Des exemples sur fractions de zircons sont présentés dans Baadsgaard et Lerbekmo (1982), Bonjour *et al.* (1988) où les âges sont obtenus avec une précision de

l'ordre du million d'années ( $63,1 \pm 1,4$  Ma et  $465 \pm 1$  Ma respectivement). L'amélioration des techniques d'analyse U/Pb permet aux meilleurs laboratoires de travailler sur environ 1 ng de plomb (Roddick *et al.*, 1987) et d'analyser en "grain par grain" les zircons. Cette technique offre une résolution d'environ 2 Ma pour le Paléozoïque et permet de s'affranchir des phénomènes de mélange. Une très belle étude sur l'Ordovicien-Silurien de Grande-Bretagne est publiée par Tucker *et al.* (1990).

### III. DATATIONS INDIRECTES DES ROCHES SEDIMENTAIRES

Deux méthodes indirectes de datation des roches sédimentaires sont présentées dans ce paragraphe: la comparaison du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des carbonates marins avec la courbe de variation des océans et les datations par les méthodes "classiques" (Rb-Sr, K-Ar, Sm-Nd, U-Th-Pb...) des marqueurs structuraux liés aux séquences sédimentaires (soubassement, dyke, sill...).

#### III 1. Le strontium océanique

Le strontium est un élément très soluble dans le milieu marin actuel (sous la forme  $\text{Sr}^{2+}$ ) où il atteint une concentration d'environ 8 ppm. Le temps de résidence est élevé ( $\approx 5$  Ma) par rapport au temps de mélange des océans ( $\approx 1600$  ans) (Chester, 1990): en d'autres termes, à l'échelle des grands bassins océaniques, les eaux peuvent se mélanger (s'homogénéiser) plusieurs fois entre l'entrée et la sortie d'un atome de strontium. Ceci assure une distribution homogène de cet élément et bien sûr, de ses isotopes. La base de cette méthode de datation repose sur l'homogénéité isotopique du strontium dissous dans l'eau de mer.

Son comportement chimique voisin du calcium (ion divalent, rayon ionique de 1,18 Å en coordination VI contre 1 Å pour le

calcium - Henderson, 1982 -) lui confère le même devenir: l'incorporation dans les carbonates sécrétés par les organismes vivants crée un léger appauvrissement dans les eaux de surface (Chester, 1990). Pingitore *et al.* (1992) montrent que le mécanisme principal de fixation dans la calcite est la substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , formant une solution solide diluée. On peut ainsi prédire la teneur du carbonate en strontium si l'on connaît le coefficient de partage  $k_{\text{Sr}}$ :

$$k_{\text{Sr}} = \frac{\left(\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ca}]}\right)_{\text{Minéral}}}{\left(\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ca}]}\right)_{\text{Fluide}}}$$

$k_{\text{Sr}}$  est défini pour une cristallisation en équilibre avec le fluide et une quantité de fluide infinie par rapport au carbonate (pas de variation de la composition chimique par effet de bilan). Pour une calcite ou une aragonite dans le milieu marin:

$$k_{\text{Sr}} = \frac{\left(\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ca}]}\right)_{\text{Carbonate}}}{\left(\frac{[\text{Sr}]}{[\text{Ca}]}\right)_{\text{Eau de mer}}}$$

$k_{\text{Sr}}$  n'est pas une constante mais varie pour la calcite et l'aragonite en fonction de la teneur en magnésium, de la température, de la vitesse de précipitation, de la présence d'ions tel que  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , etc... (Thompson et Livingston, 1970; Veizer, 1983; Tucker et Wright, 1990; Carpenter *et al.*, 1991). Pour l'aragonite  $k_{\text{Sr}}$  dépend surtout de la température ( $0,88 -16^\circ\text{C} < k_{\text{Sr}} < 1,17 -88^\circ\text{C}$ ),  $k_{\text{Sr}}$  dans la calcite croit en fonction de la teneur en  $\text{MgCO}_3$  ( $0,13 < k_{\text{Sr}} < 0,344$ ).

Pour une calcite "pure" ( $k_{\text{Sr}} \approx 0,13$ ) et une aragonite en équilibre avec le milieu marin ( $k_{\text{Sr}} \approx 1$ ), sachant que  $[\text{Sr}]/[\text{Ca}] = 8,74 \cdot 10^{-3}$  pour l'eau de mer (Chester, 1990) et  $[\text{Ca}]_{\text{Carbonate}} = 10^{-2}$   $\mu\text{moles}$ , on peut calculer des concentrations en strontium de  $\approx 1000$  ppm et  $\approx 8000$  ppm pour la calcite et l'aragonite.

Lors de la diagenèse, les carbonates expulsent du strontium puisque les coefficients de partage sont inférieurs à 1. En fait, ils s'agit plutôt d'un phénomène d'échange avec le milieu ambiant, puisque les recristallisations sont des processus de dissolution-recristallisation. La prévision de l'incorporation des éléments traces ne suit plus la loi simple précédente. Le volume de fluide interstitiel ne peut plus être considéré comme infini par rapport à la roche, la recristallisation des carbonates va modifier sa composition chimique. De plus, les circulations d'eau provoquent des changements dans la composition du fluide, la diagenèse est un système ouvert. La table I-1 est une compilation des teneurs en strontium mesurées dans des carbonates d'âges variés: les dolomies sont généralement plus pauvres que les calcites.

Le rubidium, sous la forme  $Rb^+$ , est en quantité plus faible dans l'eau de mer,  $\approx 0,12$  ppm, avec un temps de résidence de 2,9 Ma (Chester, 1990). Son caractère monovalent et son grand rayon ionique ( $1,52 \text{ \AA}$  en coordination VI) font obstacle à son incorporation dans les carbonates. Les concentrations mesurées sont généralement inférieures à 1 ppm (Asmerom *et al.*, 1991; Derry *et al.*, 1989; Kaufman *et al.*, 1992), si bien que la production de  $^{87}Sr$  par désintégration de  $^{87}Rb$  est faible. Pour un rapport  $Rb/Sr = 0,001$  ( $Rb = 1$  ppm;  $Sr = 1000$  ppm), la croissance du rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  est inférieure à  $2 \cdot 10^{-5}$  pour le Phanérozoïque. Les carbonates qui cristallisent en équilibre avec le milieu marin "gèlent" la composition isotopique du strontium, comme une galène "gèle" la composition isotopique du plomb ( $U/Pb = 0$ ).

Pour un événement diagénétique tardif, où les fluides peuvent être pro-parte d'origine continentale, le rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  variera en fonction de l'intensité du mélange et de la composition des deux poles. En général, le lessivage des roches de la croûte continentale ( $Rb/Sr \approx 0,32$  -Taylor et McLennan, 1985), produit des fluides riches en  $^{87}Sr$ ; la diagenèse d'enfouissement va augmenter le rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  (Clauer *et al.*, 1989; Veizer, 1989); les cas contraires sont rares et reflètent l'abondance particulière du matériel volcanique dans la génération des fluides (Clauer, 1976; Veizer, 1989). La mesure la plus basse de la composition

isotopique d'une série d'échantillons est considérée comme la plus représentative de la valeur océanique; la correction de  $^{87}\text{Rb}$  est souvent négligée (Burke *et al.*, 1982).

La composition isotopique du strontium marin est régie par trois réservoirs:

- le manteau, via l'hydrothermalisme de la croûte océanique, apporte un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  faible (entre 0,699 et 0,703 depuis 4,55 Ga);
- la croûte continentale, via les rivières, les apports éoliens et les eaux souterraines, présente un rapport radiogénique qui est fonction de la nature (rapport Rb/Sr) et de l'âge (production de  $^{87}\text{Sr}^*$ ) des zones érodées. En général, une valeur moyenne de  $0,720 \pm 5$  représente une bonne approximation (Faure, 1986);
- les eaux connées, expulsées lors de la diagenèse profonde des carbonates dans le milieu marin, qui ont la signature des carbonates précédemment déposés.

La signature de l'eau de mer est une "balance" entre ces trois sources qui représentent actuellement 8%, 87% et 5% respectivement de l'apport total (Veizer, 1989). La contribution des eaux souterraines est d'autant moins importante que leur composition isotopique diffère peu de l'eau de mer (DePaolo, 1986; Gieskes *et al.*, 1986; Chaudhuri *et al.*, 1987; Veizer, 1989). Les deux mécanismes dominants sont donc l'hydrothermalisme océanique et l'érosion des continents. Au cours du temps, la variation de l'une ou l'autre de ces sources (taux d'expansion océanique, changements climatiques ou de la surface continentale), produit une fluctuation du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Les premières mesures sur les carbonates (voir les références dans Peterman *et al.*, 1970) ont montré une croissance depuis l'Archéen ( $\approx 0,702$ ) jusqu'à la valeur actuelle  $\approx 0,709$  (Figure I-2a). Pour le Phanérozoïque (Peterman *et al.*, 1970; Veizer et Compston, 1974; Burke *et al.*, 1982), la précision a été améliorée au fur et à mesure des progrès méthodologiques et du nombre d'échantillons analysés (Figure I-2b). Certaines portions de

la courbe ont été revues (Koepnick *et al.*, 1990; Kramm et Wedepohl, 1991; Brand, 1991) et peuvent servir à établir une chronostratigraphie avec une résolution de l'ordre du million d'années (Figure I-2c). Les travaux sédimentologiques récents (Vahrenkamp et Swart, 1988, 1990; Brand, 1991) montrent l'utilisation d'une courbe bien calibrée pour dater des recristallisations diagénétiques marines ou prouver une influence météorique.

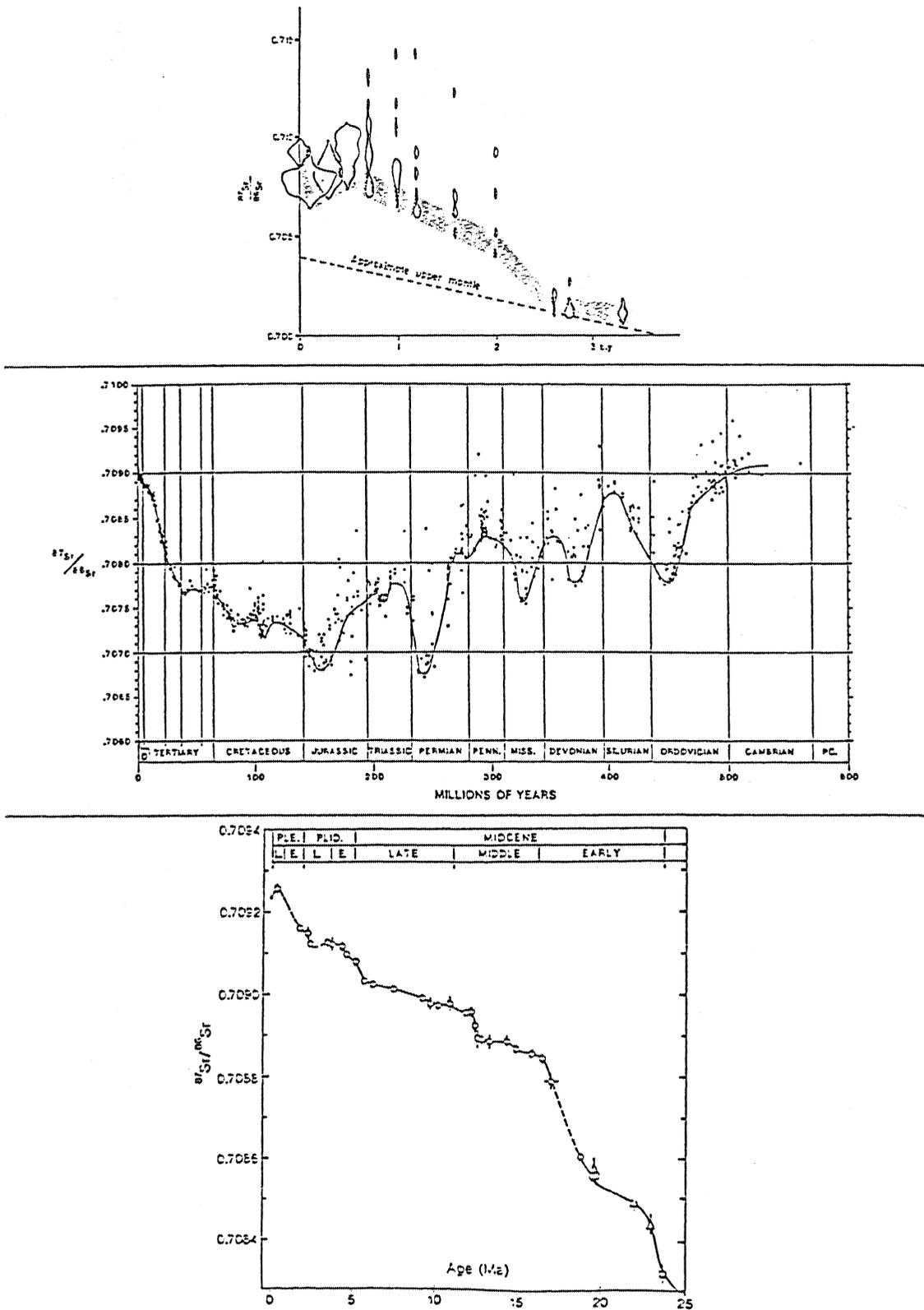
Pour le Précambrien, les données sont beaucoup moins nombreuses et leur signification discutable. L'âge des formations sédimentaires et leur préservation sont souvent sujets à discussion (Veizer et Compston, 1976; Veizer *et al.*, 1983). Les meilleures données existantes pour le Protérozoïque sont reportées Figure I-3, mais ne couvrent que la période 650-850 Ma. Certaines études ponctuelles mettent en évidence des variations, sans qu'il soit possible de préciser leur amplitude et leur durée: c'est par exemple le cas de l'"événement mantellique" vers 900 Ma décelé par Veizer *et al.* (1983).

L'utilisation du strontium marin en chronostratigraphie est limitée par trois facteurs: la calibration de la courbe d'évolution, la préservation d'une signature marine dans les échantillons et surtout l'absence de solution unique pour une composition isotopique déterminée (Figure I-2b, I-3), seule la période 0-40 Ma présente une croissance rapide et continue du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  avec une réelle possibilité de datation (Figure I-2c). Si l'on apporte d'autres contraintes sur l'âge de la roche, le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  peut aider à trancher entre plusieurs solutions, mais il faut prouver avant tout que l'on mesure une signature marine.

Figure 1-2

Variations de la composition isotopique du strontium océanique au cours du temps.

- Croissance du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  depuis l'Archéen jusqu'à nos jours. Dans Veizer et Compston (1976).
- Variations au cours du Phanérozoïque. Dans Burke *et al.* (1982).
- Courbe détaillée du Paléogène. D'après DePaolo (1986).



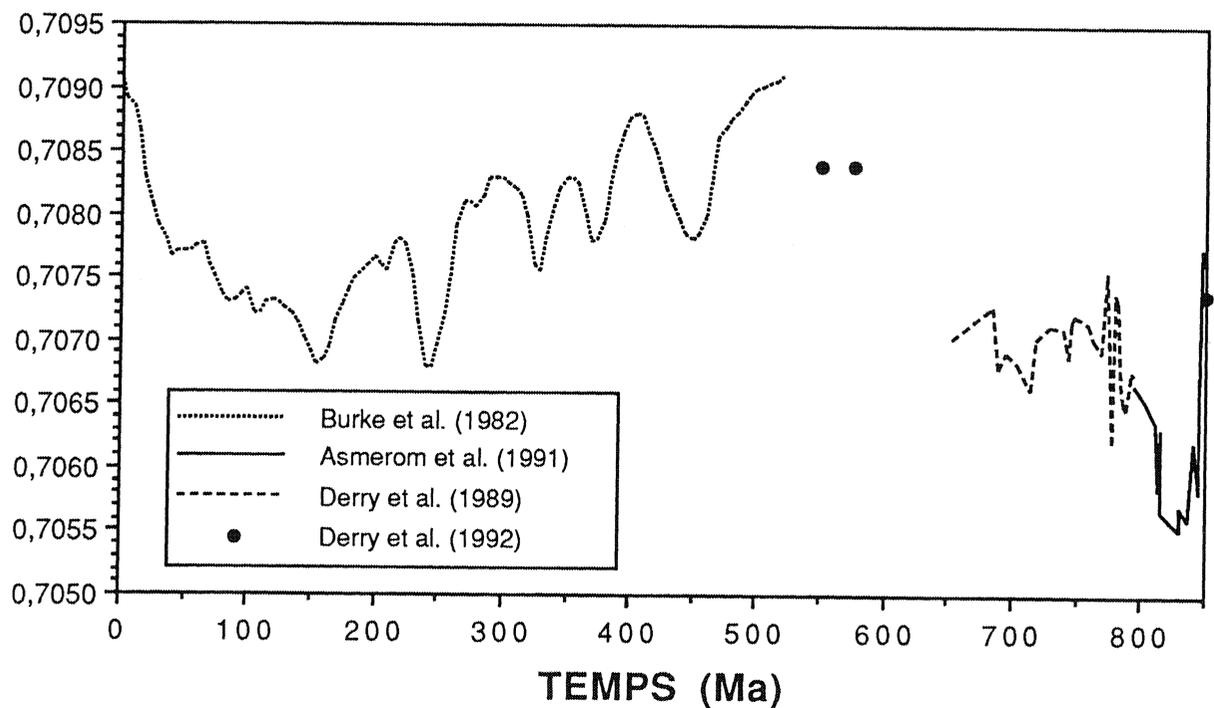
**Table I-1**

Compilation des teneurs en strontium mesurées dans des calcaires et des dolomies d'âges variés.

Provenance	Type	Age	[Sr] en ppm		Référence
Tasman Sea D.S.D.P. Site 590B	Calcaires	Néogène	843-2148	n=32	DePaolo, 1986
Arbuckle Group U.S.A.	Calcaires Dolomies	Cambrien idem	200-400 < 100	n=227	Gao et Land, 1991
Shaler Group Canada	Calcaires Dolomies	Prot. Sup. idem	111-520 32-61	n=14 n=3	Asmerom et al., 1991
Svalbard et Est Groënland	Calcaires Dolomies	idem idem	237-2474 201-2350	n=18 n=7	Derry et al., 1989
Craton Ouest- Africain	Calcaires Dolomies	idem idem	24-407 23-135	n=11 n=7	Veizer et al., 1983
Nama & Witvlei Groups, Namibie	Calcaires Dolomies	idem idem	65-356 31-79	n=10 n=4	Derry et al., 1992

**Figure I-3**

Compilation des meilleures données pour le Protérozoïque supérieur (Derry *et al.*, 1989, 1992; Asmerom *et al.*, 1992). Comparaison avec le Phanérozoïque, d'après la courbe proposée par Burke *et al.* (1982).

 **$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$** 

### III 2. La datation des marqueurs structuraux

Les datations "classiques" des roches endogènes (soubassement, filons magmatiques sécants ou interstratifiés...) peuvent apporter des limites aux âges des séquences sédimentaires. Pour le Précambrien, les indéterminations sont de plus en plus importantes avec l'ancienneté de la séquence, à cause du manque de données chronologiques ou des imprécisions méthodologiques.

L'obtention d'un âge minimum et d'un âge maximum permet de modéliser le taux de sédimentation (Derry *et al.*, 1989, Asmerom *et al.*, 1991), en mesurant l'épaisseur des dépôts entre deux repères chronologiques. Une restriction importante est l'utilisation de constantes de sédimentation et d'érosion fixes. Il est en effet peu probable que ces paramètres restent constant pendant plusieurs dizaines ou centaines de millions d'années, provoquant des arrêts ou des ralentissements dans la genèse d'une série. L'observation actuelle des séquences sédimentaires ne correspond d'ailleurs pas à leur état originel puisque la diagenèse (au sens large) s'accompagne d'une compaction des sédiments. La perte de volume dépend principalement de la teneur en eau mais aussi de la lithologie: par exemple, les sables, les carbonates ou les argiles, n'ont pas la même réponse à l'enfouissement. Les modélisations qui reposent sur l'épaisseur des strates par rapport à un plan de référence (le soubassement de la série, par exemple) ne prennent pas en compte ce genre d'incertitudes, et sont donc sujettes à caution.

Les épanchements volcaniques interstratifiés constituent de bons repères si l'on peut prouver que leur mise en place est contemporaine de la sédimentation; ils représentent un évènement très court dans le temps, géochronologiquement instantané. Trois sources d'incertitude doivent être prises en compte: il s'agit de l'intervalle de temps entre la mise en place et la fermeture isotopique des systèmes analysés (dépendant de la vitesse de

refroidissement du pluton), de l'absence d'événement métamorphique postérieur à la mise en place et des incertitudes analytiques.

La réalisation d'une chronologie absolue par la datation des roches magmatiques n'est possible qu'à une échelle régionale, par comparaison et recoupement des résultats.

#### IV. CONCLUSION

Les méthodes existantes de datation n'apportent pas de solutions satisfaisantes au problème des âges absolus:

- l'utilisation des minéraux argileux nécessite de prouver leur origine authigène et leur comportement en système clos au cours du temps. Ces deux conditions sont parfois réalisées pour des sédiments de quelques dizaines à quelques centaines de millions d'années. La capacité d'échange et de transformation des argiles les rend sensibles aux événements thermiques (diagenèse d'enfouissement, circulation hydrothermale), causes de perturbation des chronomètres isotopiques;
- les niveaux volcaniques sont peu fréquents dans les séries sédimentaires, mais peuvent apporter, par la datation des zircons, des âges fiables;
- les méthodes de datation indirecte, comme la variation de la composition isotopique du strontium océanique, ne présentent pas forcément de solution unique. La courbe d'évolution est relativement bien définie pour le Phanérozoïque, mais les données manquent pour le Précambrien;
- les contraintes de géologie régionale permettent parfois de proposer des âges limites aux séquences sédimentaires, mais l'estimation de l'âge des strates est rendue difficile par notre méconnaissance des constantes de sédimentation et d'érosion des bassins.

La datation absolue des formations sédimentaires pose un réel problème de géochronologie. Pour déterminer un âge fiable, il faut travailler sur un matériel authigène évoluant en système clos au cours du temps.







## CHAPITRE II

### RAPPELS SUR LA GEOCHRONOLOGIE U-Pb

#### I. INTRODUCTION

L'objet de ce travail étant l'application des méthodes U-Pb à la datation des carbonates, il semble utile de rappeler brièvement les principes généraux régissant la désintégration des isotopes radioactifs et leurs applications en géochronologie.

Les équations obtenues conduisent à présenter les données dans des diagrammes du type  $Y = f(X)$  où elles définissent des alignements. Le diagramme tridimensionnel de Wendt (1984) est également discuté, malgré la difficulté de visualiser les points: il est toutefois discriminant dans les modèles d'évolution à plusieurs stades. La représentation graphique est une étape nécessaire pour appréhender le comportement des systèmes étudiés, mais la quantification des résultats passe par des procédures strictes de calculs. La méthode de régression la plus répandue est celle de York (1969) dont les principes seront rappelés, ainsi que les paramètres statistiques permettant de discuter de la "validité" des alignements.

Ce chapitre ne prétend pas être un cours sur la géochronologie U-Pb, mais un aide-mémoire pour le lecteur non familiarisé avec cette discipline. Une revue exhaustive de l'utilisation des isotopes de l'uranium et du plomb peut être trouvée dans Faure (1986) par exemple.

## II. PRINCIPES

La désintégration des noyaux radioactifs (P), soit  $dP/dt$ , est proportionnelle à la quantité de P à un instant donné:

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda P \quad (1)$$

$\lambda$  est la constante de désintégration du nuclide P, indépendante du temps, de la pression, de la température... En intégrant (1) par rapport au temps t, on obtient:

$$\text{Log}P = -\lambda t + K \text{ ou } P = Ke^{-\lambda t} \quad (K = \text{constante})$$

Si l'on commence le comptage à l'instant  $T_0=0$ , la quantité de P est  $P_0$ :

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

ou  $P_0 = P e^{\lambda t} \quad (2)$

La désintégration de P conduit à l'apparition de l'isotope stable (non radioactif) F. La quantité produite depuis l'instant t est:

$$F^* = P_0 - P$$

$$F^* = P (e^{\lambda t} - 1) \quad (3)$$

L'indice (\*) dénote le caractère radiogénique de F (issue de la désintégration de P). La mesure de  $F^*$  et P permet de retrouver,  $\lambda$  étant connue, l'âge t, temps écoulé depuis l'accumulation de la quantité  $F^*$ . Les méthodes de datation couramment utilisées en géochronologie reposent donc sur la mesure de la décroissance des isotopes radioactifs par l'accumulation des isotopes stables.

Les couples (P,  $F^*$ ) employés sont par exemples:

$^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$	$\lambda = 0,581 \times 10^{-10} \text{ an}^{-1}$
$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$	$\lambda = 1,42 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$
$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$	$\lambda = 6,54 \times 10^{-12} \text{ an}^{-1}$
$^{232}\text{Th} \rightarrow \dots \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	$\lambda'' = 0,049475 \times 10^{-9} \text{ an}^{-1}$
$^{235}\text{U} \rightarrow \dots \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	$\lambda' = 0,98485 \times 10^{-9} \text{ an}^{-1}$
$^{238}\text{U} \rightarrow \dots \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	$\lambda = 0,155125 \times 10^{-9} \text{ an}^{-1}$

Les isotopes radioactifs du thorium et de l'uranium conduisent à une série d'isotopes fils radioactifs, dont les termes stables finals sont trois isotopes du plomb.

L'équilibre dans les chaînes de désintégration est atteint lorsque les systèmes ont évolué suffisamment longtemps pour

aboutir à la production régulière d'isotopes stables (i.e.,  $\lambda_1 P_1 = \lambda_2 P_2 = \dots = \lambda_i P_i = \dots = \lambda_n P_n$  pour  $n$  isotopes fils). Cette condition est réalisée pour  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  en un temps de l'ordre de  $10^6$  ans. Les âges que l'on veut mesurer sont compris entre  $10^7$  et  $\approx 4,5 \times 10^9$  ans, supérieurs au temps d'équilibration. On considère pour cette raison que les trois isotopes radioactifs conduisent à la production directe des trois isotopes stables.

(Les méthodes des "déséquilibres radioactifs" reposent sur la rupture de la chaîne de désintégration de l'uranium lors de processus supergènes (sédimentation) ou endogènes (cristallisation de magma), pour dater des événements de l'ordre de  $10^4$ - $5$  ans)

L'équation (3) devient:

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

$$^{207}\text{Pb}^* = ^{235}\text{U} (e^{\lambda' t} - 1)$$

$$^{208}\text{Pb}^* = ^{232}\text{Th} (e^{\lambda'' t} - 1)$$

Un système formé au temps  $t$  contient généralement une certaine quantité d'isotope  $F$ , notée  $F_0$ . L'abondance actuelle de  $F$  est alors un mélange entre  $F_0$  et  $F^*$ :

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

La détermination des quantités  $F$  et  $P$  demande une grande précision pour être utilisable en géochronologie. Une bonne détermination peut être réalisée par la mesure des abondances relatives des différents isotopes. La spectrométrie de masse permet de mesurer facilement et précisément les rapports isotopiques d'un même élément. On les exprime par rapport à un isotope ( $F'$ ) dont l'abondance ne varie pas au cours du temps dans le système:

$$\frac{F}{F'} = \left( \frac{F}{F'} \right)_0 + \frac{P}{F'} (e^{\lambda t} - 1) \quad (4)$$

Pour les chronomètres U-Th-Pb, on utilise l'isotope  $^{204}\text{Pb}$ , non radiogénique.

(Il existe d'autres isotopes du plomb, de masses 210, 211, 212 et 214, radio-isotopes produits dans les chaînes du thorium et de l'uranium. Ces radionuclides ont des abondances très faibles et des périodes de désintégrations de quelques heures à quelques mois, donc ne sont pas pris en compte)

On obtient alors trois équations:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda t} - 1) \quad (5)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda' t} - 1) \quad (5')$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda'' t} - 1) \quad (5'')$$

Les mesures des rapports  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$  sont effectuées en spectrométrie de masse par la méthode de "dilution isotopique". Les techniques d'analyses sont données dans l'annexe I.

### III. LES DIAGRAMMES U-Pb ET Pb-Pb

L'utilisation de l'équation (4) pour déterminer l'âge d'une série de roche ou de minéraux nécessite plusieurs conditions:

- connaître la composition isotopique initiale en élément F (le rapport  $(F/F')_0$ ) ou analyser des objets ayant le même rapport initial;
- s'assurer de l'évolution en système clos, depuis l'âge  $t$  jusqu'à nos jours;
- analyser des objets ayant le même âge.

La visualisation des rapports isotopiques dans différents diagrammes conduit à proposer des modèles d'évolution où les trois conditions ci-dessus ne sont pas strictement respectées. Par exemple, le couplage des équations (5) et (5') permet de mettre en évidence une ouverture temporaire ou continue du système U-Pb ou une évolution en plusieurs stades.

Les principaux diagrammes (isochrones U-Pb, Pb-Pb, Concordia (Wetherill, 1956) et dérivé (Tera et Wasserburg, 1972), U-Pb en trois dimensions (Wendt, 1984) sont présentés ci-dessous, pour rappeler les principales informations que l'on peut en déduire.

### III 1. Les diagrammes isochrones

Considérons  $n$  éléments homogènes isotopiquement en plomb.

On peut écrire:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_2 = \dots = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i = \dots = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_n$$

Ces éléments ont des compositions chimiques variables, donc des rapports U/Pb différents:

$$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 \neq \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_2 \neq \dots \neq \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_i \neq \dots \neq \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_n$$

Après une évolution en système clos pendant un temps  $T$ , on peut écrire:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_2 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_2 (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_n = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_n (e^{\lambda T} - 1)$$

Comme  $\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = \dots = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_1 (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_2 = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_2 (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_n = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)_n (e^{\lambda T} - 1)$$

Pour chaque système, l'équation (5) correspond au type:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = B + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) \times A$$

qui est l'équation d'une droite dans un diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ . La droite de pente  $A$  est appelée "isochrone", c'est le lieu géométrique des points de même âge et de même composition isotopique initiale (Figure II-1). En pratique, la détermination de la composition isotopique du plomb et des rapports  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  pour chaque élément permet, grâce à la pente  $A$ , de calculer l'âge  $T$ . L'ordonnée à l'origine  $B$  est la composition isotopique initiale du plomb et correspond à un rapport  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = 0$ . Les procédures de calcul des pentes, des ordonnées et leurs

incertitudes sont brièvement présentées dans le paragraphe IV de ce chapitre.

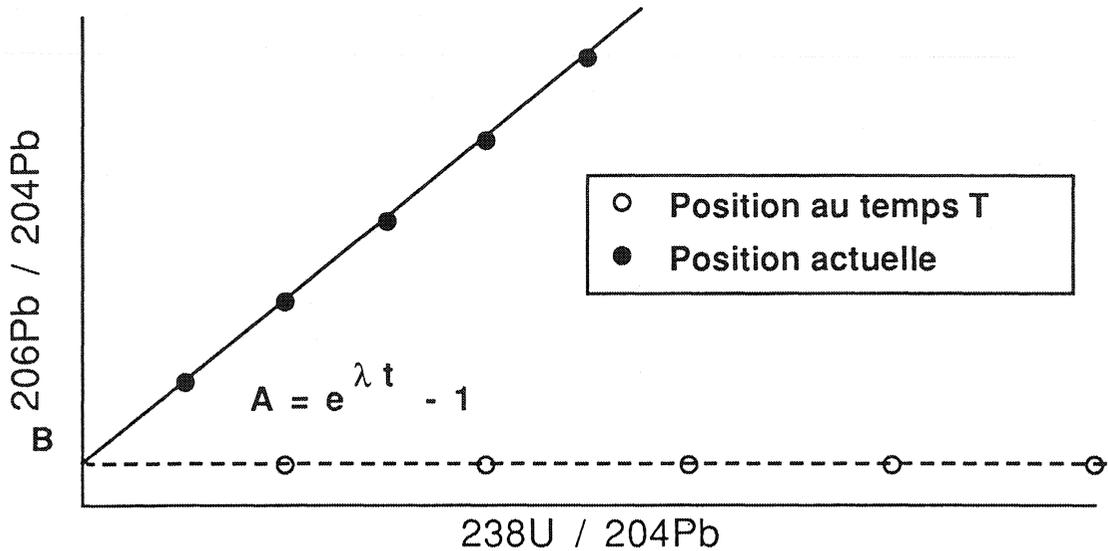


Figure II-1: Diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ .

Le même type de calcul peut être réalisé avec le couple  $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ : des échantillons cogénétiques et de même âge s'alignent sur une droite d'équation:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = B' + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) \times A'$$

où  $B' = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0$  et  $A' = (e^{\lambda' T} - 1)$

Les deux isochrones  $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$  et  $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$  doivent donner, aux incertitudes analytiques près, le même âge. Dans le cas contraire, une évolution complexe des couples doit être envisagée. Une perturbation classique résulte d'une perte actuelle (récente par rapport à l'âge de la roche) en élément père ou fils (U ou Pb) (Figure II-2). La composition isotopique du plomb n'est pas modifiée par les processus chimiques, mais les rapports d'éléments changent (variation de  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ). L'information peut alors être perdue ou faussée si la modification est proportionnelle aux valeurs de X.

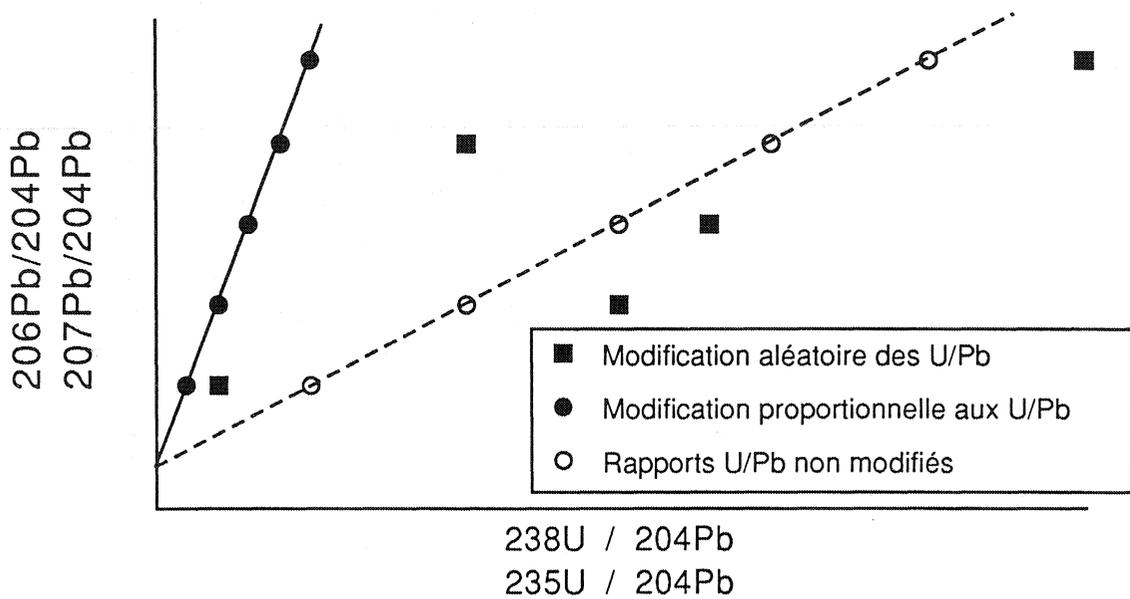


Figure II-2: Perturbation des diagrammes isochrones par une modification récente (aléatoire ou non) des rapports U/Pb.

### III 2. Le diagramme Pb-Pb

Le diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (ou Pb-Pb) permet de retrouver l'âge d'une roche à partir de la seule mesure de la composition isotopique du plomb. Les équations (5) et (5') décrivant l'évolution des couples U-Pb peuvent se combiner de la façon suivante:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda' T} - 1)$$

En posant  $\mu = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right)$

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu / \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right) (e^{\lambda' T} - 1)$$

Chen et Wasserburg (1980) ont mesuré la composition isotopique de l'uranium dans des météorites et concluent que le rapport

$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  actuel est constant, aussi bien sur Terre que dans les matériaux extraterrestres:

$$\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}}\right) = 137,88$$

On peut alors écrire:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{\mu}{137,88}\right) (e^{\lambda' T} - 1)$$

ou

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = \mu (e^{\lambda T} - 1)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 = \left(\frac{\mu}{137,88}\right) (e^{\lambda' T} - 1)$$

Dans un diagramme Pb-Pb (Figure II-3), la pente de la droite définie par les compositions initiale et actuelle du système est:

$$p = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \frac{\left(\frac{\mu}{137,88}\right) (e^{\lambda' T} - 1)}{\mu (e^{\lambda T} - 1)}$$

$$p = \frac{\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \left(\frac{1}{137,88}\right) \frac{(e^{\lambda' T} - 1)}{(e^{\lambda T} - 1)}$$

Un calcul itératif du deuxième membre permet de trouver une valeur de T satisfaisant l'équation précédente.

A la différence des diagrammes isochrones U-Pb, les deux chronomètres  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$  et  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  ne sont plus indépendants et l'âge obtenu résulte de l'évolution conjointe des deux isotopes de l'uranium. Lorsque des échantillons ne s'alignent pas sur une isochrone, il est difficile de diagnostiquer le type de perturbation affectant les chronomètres (évolution polyphasée, échantillons diachrones ou non cogénétiques, système ouvert...). Par contre, seule la composition isotopique du plomb est nécessaire pour produire ce diagramme. Une modification récente (altération par exemple) des systèmes U-Pb ne modifiera pas les rapports isotopiques du plomb, sauf dans le cas d'un apport de plomb.

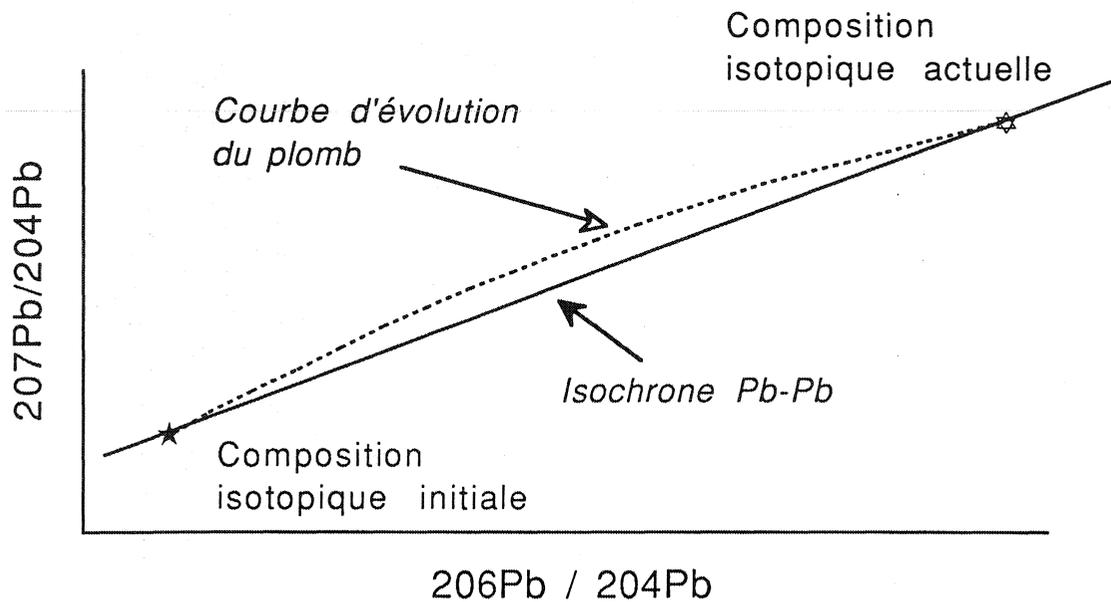


Figure II-3: Diagramme Pb-Pb: évolution en un seul stade.

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte de l'évolution du plomb terrestre. Stacey et Kramers (1975) ou Cumming et Richards (1975) ont calculé une évolution en deux stades, Zartman et Doe (1981) ou Zartman et Haines (1988) ont différencié le manteau, la croûte inférieure, supérieure et les zones orogéniques dans un modèle de tectonique des plaques. Tous ces travaux postulent que lors de la formation de la Terre, la composition isotopique du plomb était homogène (plomb primordial). Les valeurs couramment admises sont celles de Tatsumoto *et al.* (1973) mesurées dans la tröïlite de la météorite de Canyon Diablo (U.S.A.):

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 9,307 \pm 6 (2\sigma)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 10,294 \pm 6 (2\sigma)$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 29,476 \pm 18 (2\sigma)$$

A partir de ces valeurs et en supposant un âge  $T_0 = 4,57$  Ga pour la formation de la Terre, on peut modéliser l'évolution du plomb initial d'une roche d'âge  $T$  en recherchant une valeur  $\mu_1$  telle que:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_T = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_0} + \mu_1 \left(e^{\lambda T_0} - e^{\lambda T}\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_T = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_0} + \frac{\mu_1}{137,88} \left(e^{\lambda' T_0} - e^{\lambda' T}\right)$$

$\mu_1$  est une valeur théorique dont la signification géologique est discutable; quand une roche est issue d'un grand réservoir isotopiquement peu hétérogène, comme le manteau, cette valeur est une bonne approximation de la valeur réelle de la source. Lorsque le plomb provient de plusieurs sources ayant évolué différemment, par exemple de la fusion d'une croûte continentale hétérogène,  $\mu_1$  ne représente qu'une valeur pondérée de l'évolution globale: sa signification est une appréciation personnelle.

Lorsque la variation de la composition isotopique suit un modèle à un stade, on peut écrire:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \mu \left(e^{\lambda T} - 1\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \frac{\mu}{137,88} \left(e^{\lambda' T} - 1\right)$$

avec  $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = 9,307$  et  $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_0 = 10,294$ . Si les valeurs de  $\mu$  sont variables, on obtient une isochrone primaire dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . On parle de modèle à deux stades lorsque:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_0} + \mu_1 \left(e^{\lambda T_0} - e^{\lambda T_1}\right) + \mu_2 \left(e^{\lambda T_1} - 1\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_0} + \frac{\mu_1}{137,88} \left(e^{\lambda' T_0} - e^{\lambda' T_1}\right) + \frac{\mu_2}{137,88} \left(e^{\lambda' T_1} - 1\right)$$

avec  $T_0 = \text{âge de la Terre}$  et  $T_1 = \text{âge de la roche}$ . On obtient alors une isochrone secondaire dans un diagramme Pb-Pb quand  $\mu_1$  est constant et  $\mu_2$  variable. Ces équations peuvent se transformer en:

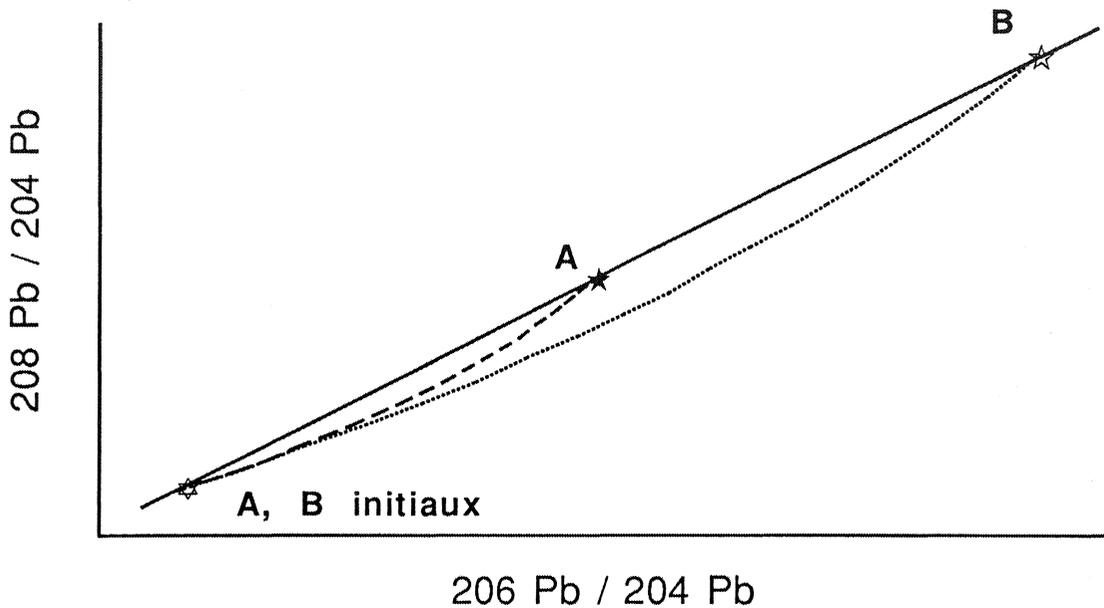
$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \mu_2 \left(e^{\lambda T_1} - 1\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \frac{\mu_2}{137,88} \left(e^{\lambda' T_1} - 1\right)$$

On retrouve alors une évolution en un seul stade, depuis  $T_1$  jusqu'à l'actuel.

Pour qu'il n'y ait pas de confusion dans la signification des termes "évolutions en un ou deux (ou plusieurs) stades", le nombre de phases (changement de  $\mu$ ) est compté à partir de la formation de la roche. L'évolution antérieure du plomb n'est pas prise en compte, pour ne pas utiliser simultanément les isotopes du plomb comme traceur géologique et chronomètre isotopique.

Le diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est souvent présenté avec le diagramme Pb-Pb (Figure II-4).



**Figure II-4:** Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Evolution de deux échantillons de rapports Th/Pb différents. Les points s'alignent sur une droite de pente  $p'$ .

Il permet de visualiser le comportement du thorium (production de  $^{208}\text{Pb}^*$ ) par rapport à l'uranium (production de  $^{206}\text{Pb}^*$ ). Si tous les échantillons ont le même rapport Th/U (mais des rapports U/Pb donc Th/Pb différents), un alignement de points est obtenu. Connaissant l'âge de la roche, le rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  est calculé à partir de la pente  $p'$ :

$$p' = \frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right) \frac{(e^{\lambda''T} - 1)}{(e^{\lambda T} - 1)}$$

En première approximation,  $\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \approx \text{Th}/\text{U}$ .

### III 3. Le diagramme Concordia

Les isotopes du plomb d'un système non dépourvu d'uranium sont un mélange entre le plomb initial et le plomb radiogénique issu de la désintégration de l'uranium et du thorium. Les diagrammes précédents faisaient appel à ces mélanges et permettaient, pour les diagrammes isochrones U-Pb, de retrouver la composition isotopique du plomb initial (donc la quantité de plomb radiogénique).

Une autre démarche consiste à ne raisonner que sur la production de plomb radiogénique, soit sur des systèmes ne possédant pas de plomb initial, soit en corrigeant son effet sur les compositions isotopiques mesurées. Les rapports isotopiques du plomb initial sont estimés à partir de modèle (par exemple Stacey et Kramers, 1975 ou Cumming et Richards, 1975) ou mesurés dans des échantillons ne contenant pas d'uranium. Cette procédure n'est applicable que sur des échantillons possédant une grande quantité de plomb radiogénique, pour minimiser les erreurs introduites par cette correction de plomb initial.

Les équations (5) et (5') deviennent:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}^*}{^{238}\text{U}}\right) = e^{\lambda T} - 1 \quad (6)$$

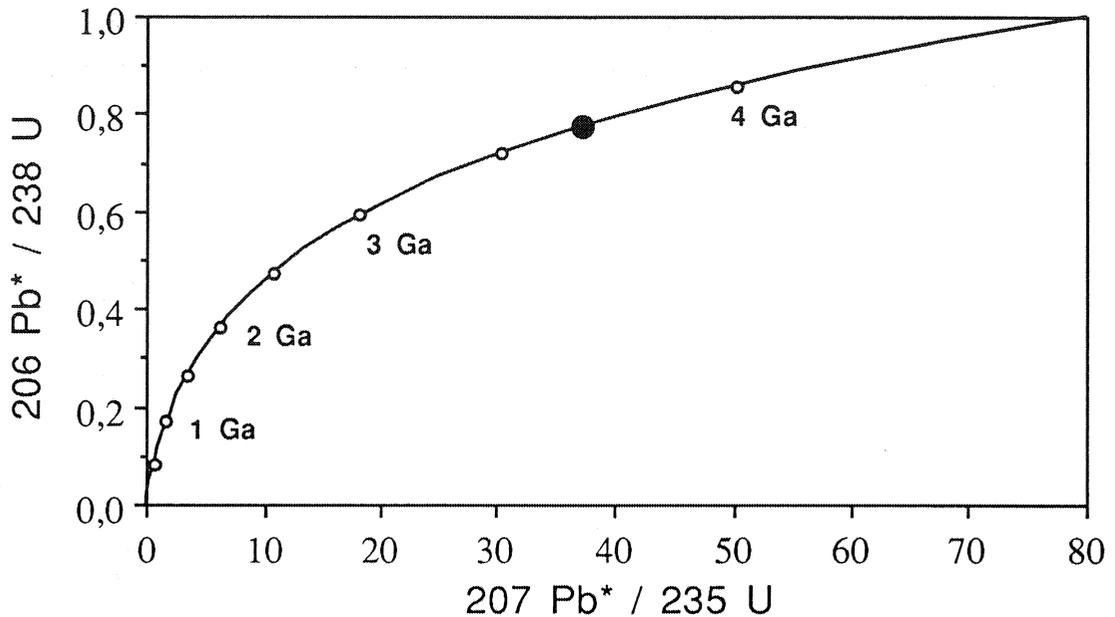
et

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{235}\text{U}}\right) = e^{\lambda' T} - 1 \quad (6')$$

Dans un diagramme  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  en fonction de  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ , proposé par Wetherill en 1956, la courbe "Concordia" est le lieu géométrique des points où les deux chronomètres  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  et  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$  fournissent des âges concordants (Figure II-5). La Concordia est graduée en temps et supporte tout échantillon ayant évolué en système clos (échantillon concordant).

A partir de (6) et (6'), nous pouvons coupler les deux chronomètres, et retrouver l'équation du diagramme Pb-Pb:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}^*}{^{206}\text{Pb}^*}\right) = \left(\frac{1}{137,88}\right) \frac{(e^{\lambda'T} - 1)}{(e^{\lambda T} - 1)} \quad (7)$$

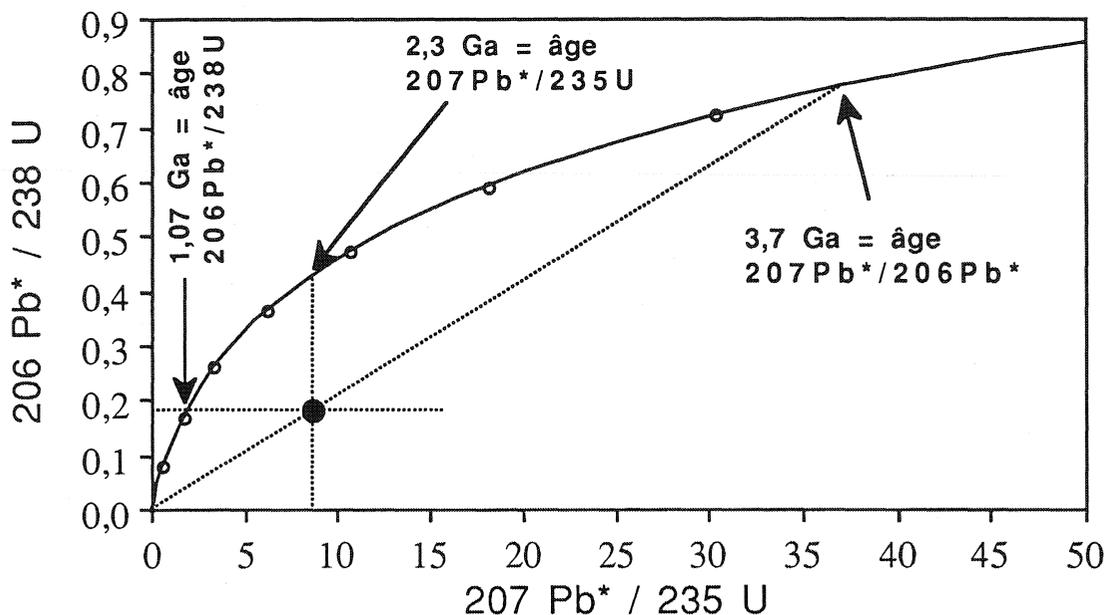


**Figure II-5:** Position d'un échantillon concordant à 3,7 Ga (point noir) dans le diagramme "Concordia".

Trois âges peuvent être calculés à partir des rapports  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  qui sont identiques pour un point concordant. Très fréquemment, les minéraux analysés se placent sous la courbe Concordia (Figure II-6) et montrent des âges discordants, tels que:

$$T^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U} < T^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U} < T^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$$

Généralement, les échantillons riches en uranium présentent une substitution isomorphique de cet élément, alors que le plomb ne trouve pas de site rétentif (dans les zircons, par exemple). La position sous la Concordia est ainsi attribuée à une perte en plomb réduisant les rapports  $\text{Pb}^*/\text{U}$ .



**Figure II-6:** Position d'un échantillon discordant sous la Concordia.  
La succession des âges est  $T_{206/238} < T_{207/235} < T_{207/206}$ .

Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte des discordances observées (voir un récapitulatif dans Vitrac-Michard, 1975 ou Peucat, 1983), dont les plus populaires sont les modèles de pertes discontinues (épisodiques) et continues.

Dans le premier cas (Figure II-7, trait continu), les échantillons d'âge  $T_1$  subissent une perte géologiquement instantanée à  $T_2$  (métamorphisme, fusion, déformation, altération...) et s'alignent sur une droite (appelée Discordia) joignant  $T_1$  et  $T_2$ . Les deux intercepts entre la Concordia et la Discordia sont significatifs.

Dans le deuxième cas (Figure II-7, courbe pointillée), le plomb s'échappe continuellement du système formé à  $T_1$ . La courbe est linéaire dans sa partie supérieure et s'incurve vers les âges actuels. L'intercept  $T_2$  n'est pas significatif,  $T_1$  peut être retrouvé si les points ne sont pas trop discordants.

D'une manière analogue, une perte d'uranium, lors de l'altération d'une roche par exemple, va augmenter les rapports  $\text{Pb}^*/\text{U}$  et déplacer les points au-dessus de la Concordia (Figure II-8).

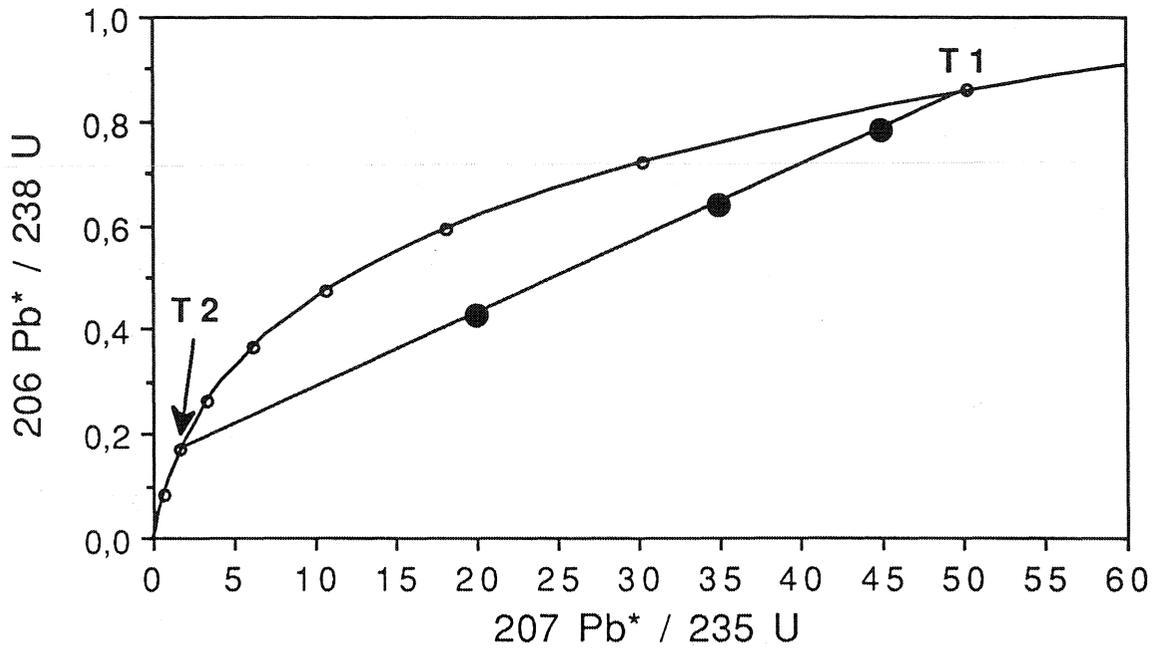


Figure II-7: Modèles de pertes continue (droite en trait plein) et discontinue (courbe pointillée) en plomb.

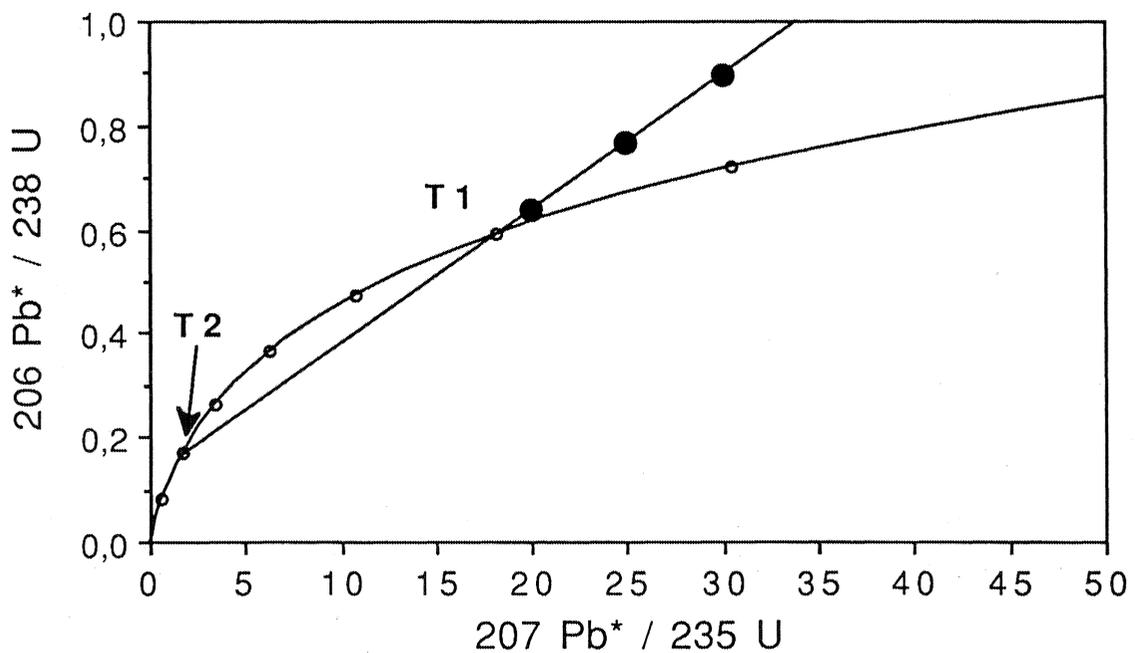


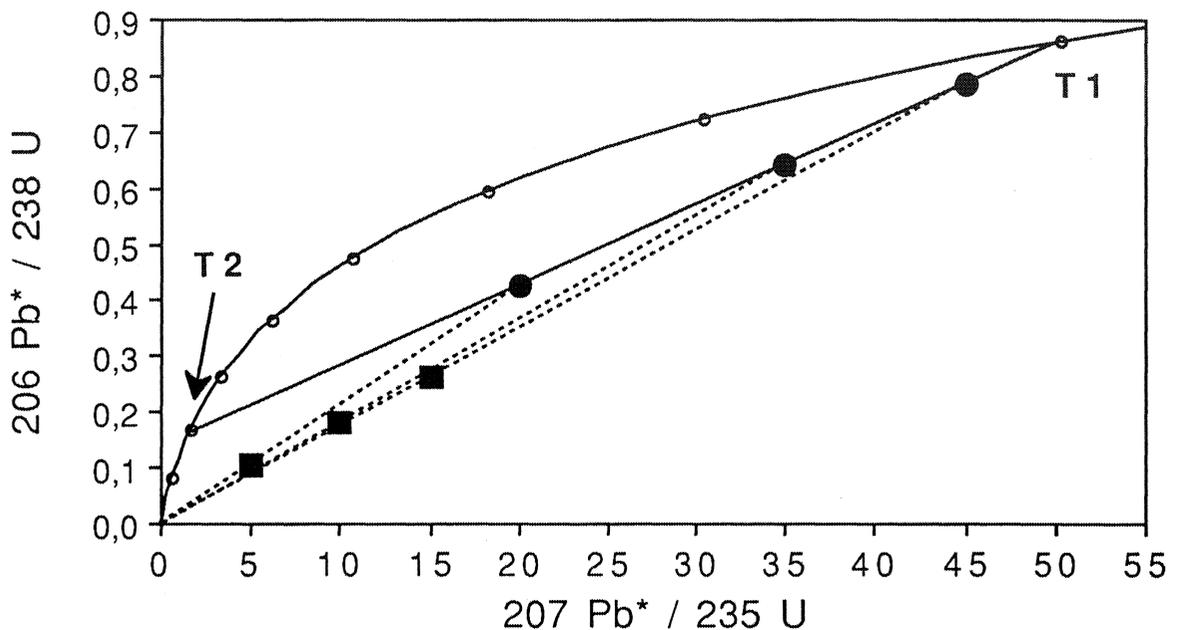
Figure II-8: Effet d'une perte ponctuelle en uranium au temps T2: les points d'âge T1 se déplacent au-dessus de la Concordia.

La succession des âges est alors:

$$T_{206\text{Pb}^*/238\text{U}} > T_{207\text{Pb}^*/235\text{U}} > T_{207\text{Pb}^*/206\text{Pb}^*}$$

Le diagramme Concordia permet de discuter des évolutions polyphasées, avec plusieurs stades de pertes en éléments père ou

files. La disposition des points peut toujours être expliquée par la surimposition des modèles précédents, mais la quantification des différents épisodes n'est pas toujours possible. Par exemple, la figure II-9 montre la position actuelle (carrés noirs) d'échantillons d'âge T1 ayant subi deux épisodes de pertes en plomb: un premier événement à T2 (ronds noirs) et un deuxième à T3 = 0. L'alignement des échantillons fournit deux intercepts avec la Concordia qui ne correspondent pas à leur histoire réelle.



**Figure II-9:** Evolution en trois stades: échantillons d'âge T1, pertes épisodiques de plomb à T2 (ronds noirs) et à T3 = 0 (carrés noirs).

Le couplage des deux chronomètres  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}^*$  et  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}^*$  permet de discuter des évolutions en deux stades, alors que les diagrammes isochrones U-Pb et Pb-Pb nécessitent un comportement simple en système clos. Il est toutefois nécessaire de connaître (ou d'estimer) la composition isotopique initiale du plomb des échantillons.

### III 4. Le diagramme de "Tera-Wasserburg"

Le diagramme de Tera et Wasserburg, proposé en 1972, est une transformation du diagramme Concordia de Wetherill. Lorsque l'on reporte les rapports  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^*$ , on définit une autre Concordia par:

$$X = f(t) = \frac{1}{e^{\lambda t} - 1} \quad Y = f'(t) = \frac{1}{137,88} \frac{e^{\lambda' t} - 1}{e^{\lambda t} - 1}$$

Comme pour le diagramme de Wetherill, un échantillon d'âge  $T_1$  (pour lequel on connaît la composition isotopique initiale du plomb) ayant évolué en système clos, se place sur la Concordia. Si à  $T_2$  il subit une perte de plomb, il va se déplacer sur une droite (appelée discordia) joignant  $T_1$  à  $T_2$  (Figure II-10).

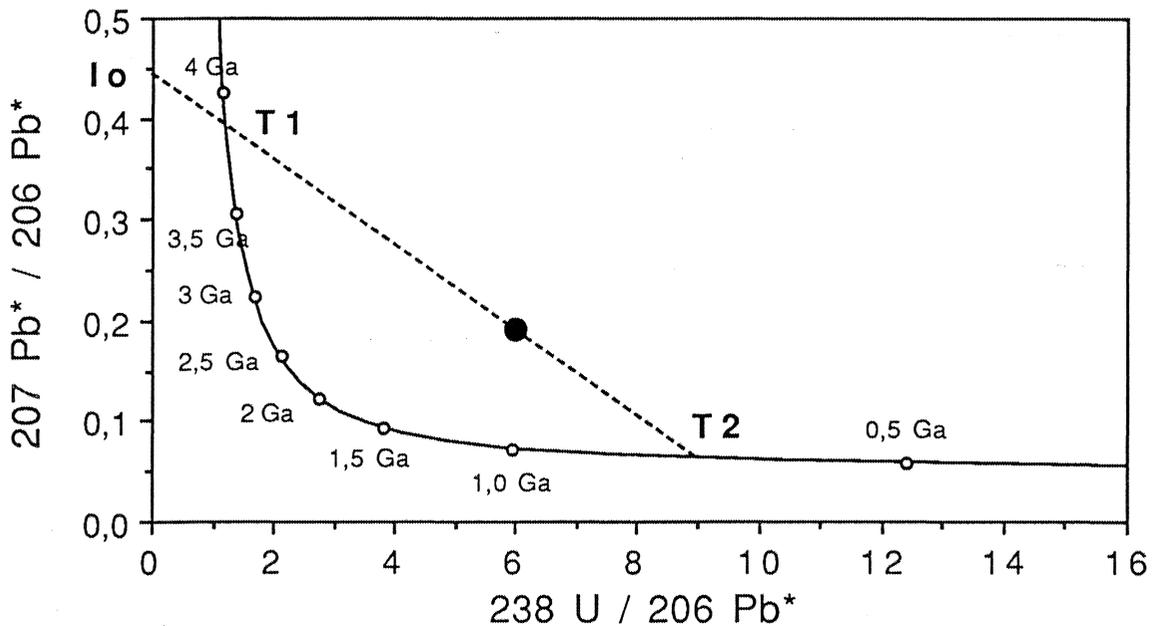


Figure II-10: Diagramme de Tera et Wasserburg (1972). Position d'un échantillon discordant (rond noir) entre  $T_1$  et  $T_2$ .  $I_0$  est la composition isotopique du plomb produit entre  $T_1$  et  $T_2$ .

L'ordonnée à l'origine  $I_0$  de la discordia est le rapport  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  du plomb radiogénique généré entre  $T_1$  et  $T_2$ , soit:

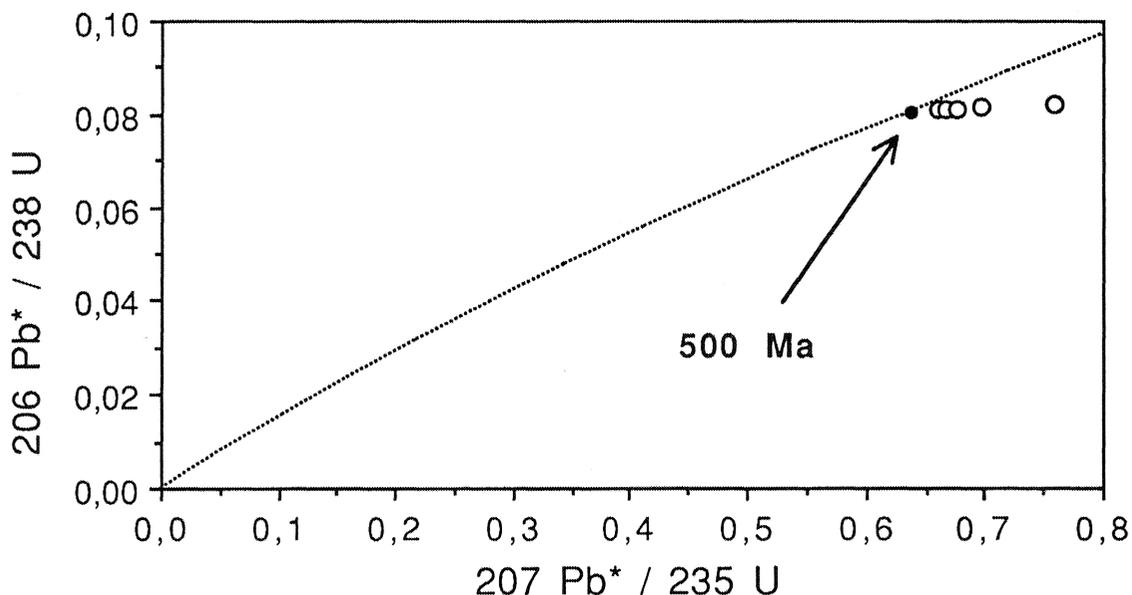
$$I_0 = \frac{1}{137,88} \frac{e^{\lambda' T_1} - e^{\lambda' T_2}}{e^{\lambda T_1} - e^{\lambda T_2}}$$

Ce diagramme fournit le même type d'information que celui de Wetherill, mais avec une visualisation différente. Les procédures

de calcul des âges sont similaires, mais les corrélations d'erreurs sont différentes (voir paragraphe IV).

### III 5. Les diagrammes U-Pb en trois dimensions

Les diagrammes Concordia de Wetherill (1956) et Tera et Wasserburg (1972) permettent de mettre en évidence ou de dater un épisode de perte en plomb. Pour cela, la composition isotopique du plomb initial doit être connue pour ne travailler que sur le plomb radiogénique. Cette source d'erreur est primordiale lorsque les quantités de plomb radiogénique sont faibles (rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  inférieurs à quelques centaines). A titre d'exemple, la figure II-11 présente la position d'échantillons théoriquement concordants agés de 500 Ma ( $24 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 56$ ), mais dont la correction de plomb initial a été légèrement faussée ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16,1$  au lieu de 16,194 et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,3$  au lieu de 15,389). La déviation suivant l'axe des X est d'autant plus intense que les échantillons sont peu radiogéniques et donne l'illusion de la présence d'une "composante ancienne".



**Figure II-11:** Influence de la composition isotopique du plomb initial sur la position d'échantillons peu radiogéniques dans un diagramme Concordia. Point noir = position vraie, cercles blancs = points corrigés.

L'utilisation des diagrammes tridimensionnels permet de s'affranchir de cette difficulté dans le cas où les échantillons évoluent suivant un modèle à deux stades:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \mu_1 \left(e^{\lambda T_1} - e^{\lambda T_2}\right) + \mu_2 \left(e^{\lambda T_1} - 1\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \frac{\mu_1}{137,88} \left(e^{\lambda' T_1} - e^{\lambda' T_2}\right) + \frac{\mu_2}{137,88} \left(e^{\lambda' T_2} - 1\right)$$

$T_1$  dénote l'âge de formation du système,  $T_2$  l'âge d'une modification des rapports U/Pb (métamorphisme, recristallisation, altération...) sans apport de plomb commun,  $\mu_1$  est le rapport  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  entre  $T_1$  et  $T_2$  et  $\mu_2$  le rapport  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  entre  $T_2$  et le temps présent.

Bien qu'il existe plusieurs types de diagrammes, peu de publications les utilisent, probablement parce que la représentation graphique des points y est délicate et que jusqu'à ces dernières années, les programmes de calculs n'étaient pas diffusés ou simples à réaliser.

Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  peuvent être directement utilisés dans un diagramme du type:

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = A \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) + B \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) + C$$

Les méthodes de calcul pour A, B, C,  $T_1$  et  $T_2$  sont initialement proposées par Neymark et Levchenkov (1979). Le dénominateur commun est l'isotope le moins abondant du plomb, donc le plus difficile à mesurer, ce qui entraîne d'une part une incertitude importante pour chaque rapport, d'autre part une corrélation d'erreurs importante entre  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Ce diagramme n'est pas utilisé. Le diagramme Concordia de Wetherill peut être modifié (Levchenkov et Shukolyukov, 1970), comme suit:

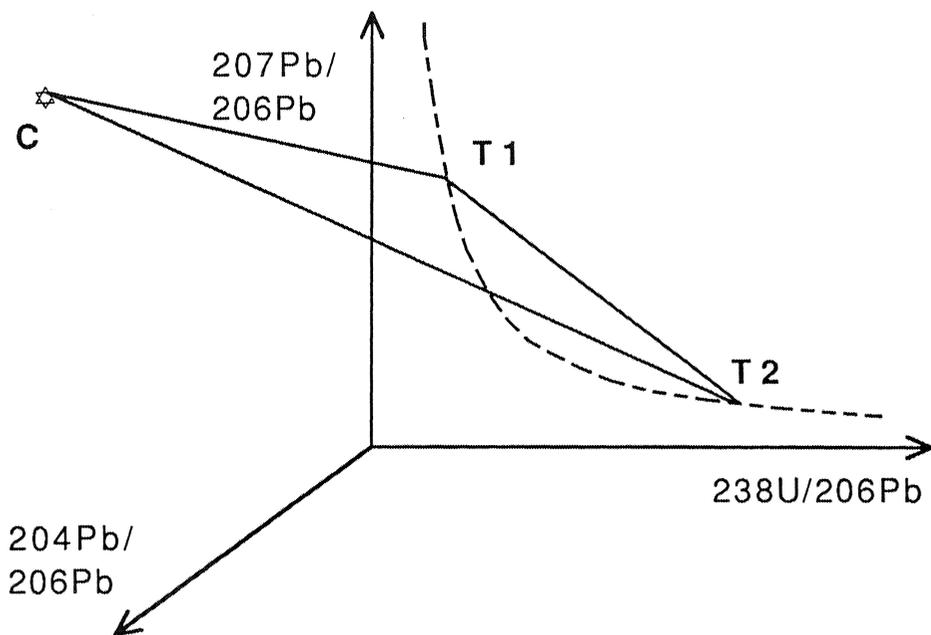
$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}\right) = A \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right) + B \left(\frac{^{204}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right) + C$$

Les points se placent sur un plan recoupant la courbe Concordia pour des valeurs  $^{204}\text{Pb} = 0$ . Comme pour le diagramme de Wetherill, le calcul de  $^{235}\text{U}$  est réalisé à partir de la mesure de  $^{238}\text{U}$ , ce qui provoque une corrélation d'erreurs importante sur les trois axes.

Enfin, le diagramme proposé par Wendt (1984) est un dérivé du diagramme de Tera et Wasserburg (1972):

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right) = A \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{206}\text{Pb}}\right) + B + C \left(\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)$$

Les corrélations d'erreurs  $y$  sont pratiquement nulles et le rapport  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  utilise les isotopes majeurs de l'uranium et du plomb (détermination optimum). Les calculs d'âges sont identiques à ceux du diagramme précédent, mais plus simples à réaliser. La figure II-12 montre que tout échantillon évoluant en deux stades est un mélange de trois composantes: un plomb radiogénique d'âge  $T_1$ , plus un plomb commun et une certaine quantité de plomb radiogénique d'âge  $T_2$ .



**Figure II-12:** Diagramme tridimensionnel de Wendt (1984).

La courbe pointillée est la Concordia de Tera et Wasserburg (1972) lorsque  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0$ .

Ces trois pôles définissent un plan supportant tous les points. Ce plan recoupe la courbe Concordia de Tera-Wasserburg à  $T_1$  et  $T_2$  lorsque  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0$ , c'est-à-dire lorsque le système est entièrement composé de plomb radiogénique. Wendt (1984) propose un calcul des paramètres  $A$ ,  $B$  et  $C$  identique à la méthode de York (1969), en minimisant la somme des carrés des résiduels pour  $n$  échantillons:

$$F \equiv \sum_{i=1}^n \omega_i (Y_i - AX_i - B - CZ_i)^2$$

$\omega_i$  étant le poids du point, fonction inverse de  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$ .

Un calcul matriciel itératif permet de déterminer les valeurs optimales de A, B et C d'où l'on déduit  $T_1$  et  $T_2$ . Le paramètre  $\chi$  indique la déviation des points par rapport au plan, de manière analogue au M.S.W.D. La projection des points sur les plans définis par les axes permet de retrouver les isochrones Pb-Pb et  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  (une revue des possibilités est donnée dans Wendt, 1989).

Zheng (1989) recommande un diagramme "jumeau" utilisant les rapports:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right) = A \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{207}\text{Pb}}\right) + B + C \left(\frac{^{204}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}\right)$$

Cette équation est de peu d'intérêt puisque la variation du rapport  $^{204}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  est bien inférieure à celle de  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (plus faible étalement des points) et le rapport  $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$  moins précisément déterminé que  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ .

#### IV. PROCEDURES DE CALCULS

Les points expérimentaux reportés dans les diagrammes précédents définissent des droites (ou des plans pour les diagrammes tridimensionnels) qui sont fonction des âges des échantillons. Une isochrone est donc une droite (sous-entendu un plan) joignant un alignement parfait de points. En fait, comme les données sont déterminées avec une certaine incertitude analytique, une isochrone est une droite joignant ces données, dans la limite des erreurs expérimentales. La méthode de calcul la plus couramment utilisée est celle proposée par York (1969). Chaque point se voit attribuer un "poids", fonction inverse de son incertitude analytique et la meilleure droite tend à minimiser les écarts pondérés de l'ensemble des points. Cette procédure tient compte de la corrélation des erreurs qui peut exister entre X et Y.

Lorsque la droite ne recoupe pas le domaine d'incertitude d'un ou plusieurs points, une erreur (en excès par rapport aux incertitudes analytiques) attribuée à une cause géologique, amène Brooks *et al.* (1972) à parler non plus d'isochrone mais d'erreurchrone. La fiabilité des âges calculés à partir des erreurchrones est alors mise en doute. Il semble particulièrement intéressant dans le cadre de l'application nouvelle des méthodes U-Pb aux carbonates, de rechercher les critères justifiant les termes iso ou erreurchrones et de comprendre la signification et la validité des paramètres statistiques accompagnant le calcul des droites de régression.

#### IV 1. Corrélations d'erreurs

Le coefficient de corrélation  $r$  entre  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  (et  $\sigma_z$ ) varie entre -1 et +1 quand une erreur sur la détermination de  $x$  entraîne automatiquement une erreur sur la détermination de  $y$  (et  $z$ ). La valeur de  $r$  doit être déterminée pour chaque échantillon (Ludwig, 1980) mais une valeur unique peut être approchée d'une manière satisfaisante pour chaque type de diagramme.

La détermination des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , en multicollecion statique comme en simple collection dynamique, utilise la même mesure du faisceau d'ions  $^{204}\text{Pb}$ , qui est plus faible que ceux de  $^{206}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}$ . L'erreur sur le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est donc propagée positivement ( $r > 0$ ) sur le rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . D'autre part, le même coefficient de fractionnement par unité de masse atomique est appliqué sur les deux rapports. Dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , nous choisirons un coefficient  $r = 0,95$  pour le calcul des isochrones.

Dans les diagrammes isochrones  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ , la détermination des rapports U/Pb est peu dépendante de la mesure de la composition isotopique du plomb. Pour ces diagrammes,  $r \approx 0$ .

Dans le diagramme Concordia de Wetherill (1956), les erreurs sur les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  sont fortement corrélées à cause de la correction de discrimination de masse pour

la mesure de la composition isotopique du plomb et de la détermination de  $^{235}\text{U}$  à partir de  $^{238}\text{U}$ , en utilisant  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$ . La valeur de  $r$  peut être critique dans le calcul de la discordia, donc nécessite un calcul précis (Ludwig, 1980).

Le diagramme Concordia de Tera et Wasserburg (1972) présente une faible corrélation, due uniquement à l'incertitude sur la composition isotopique du plomb initial et à la discrimination de masse.

Enfin le diagramme de Wendt (1984) présente une faible corrélation entre  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , liée à la discrimination de masse. Wendt (1984) prend en compte cette corrélation dans sa procédure de calcul.

## IV 2. Pondération des points

Les procédures de calculs de York (1969) et Wendt (1984) pondèrent chaque point en fonction inverse de son incertitude analytique:

$$\omega = \frac{1}{A^2 \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + C^2 \sigma_z^2}$$

pour un plan d'équation  $y = Ax + B + Cz$  et d'une manière analogue:

$$\omega = \frac{1}{A^2 \sigma_x^2 + \sigma_y^2}$$

pour une droite d'équation  $y = Ax + B$  lorsqu'il n'y a pas de corrélation entre  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$ . Dans le cas contraire, un terme supplémentaire est ajouté au dénominateur. Plus l'incertitude analytique est élevée, plus le poids  $\omega$  est faible: inversement, un échantillon précisément déterminé aura une plus grande influence sur l'isochrone.

Lorsque les procédures analytiques sont reproductibles (rapport blanc/échantillon constant, fractionnement connu en spectrométrie de masse...), l'indétermination peut être approchée par un pourcentage de la valeur mesurée. Les points possédant les plus fortes valeurs de  $x$  (donc de  $y$ ) gouvernent a priori la pente de l'isochrone ("points hauts"), mais le système de pondération

minimise leur influence. Une isochrone possède ainsi une sorte de point de rotation, le centroïde, barycentre de l'alignement. L'erreur sur la pente est indépendante de la position du centroïde, mais l'incertitude sur l'ordonnée est grandement influencée par son éloignement par rapport à l'origine du diagramme. La multiplication des analyses (duplicata) des échantillons radiogéniques pour mieux déterminer la pente est donc une méthode peu efficace, favorisant l'erreur sur l'ordonnée à l'origine.

### IV 3. Calculs et présentations des âges

L'obtention des paramètres A, B et C et de leurs écarts-types  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  et  $\sigma_C$  est une première étape du traitement des données. L'âge T est obtenu pour les diagrammes isochrones U-Pb par l'équation:

$$T = \frac{\text{Log}(1+\text{pente})}{\lambda \text{ ou } \lambda'}$$

et par itération de T pour le diagramme Pb-Pb:

$$\text{pente} = \left( \frac{1}{137,88} \right) \frac{(e^{\lambda' T} - 1)}{(e^{\lambda T} - 1)}$$

$\sigma_T$  est obtenu en additionnant la pente et son incertitude et en refaisant un nouveau calcul de T. Dans un diagramme de Wendt (1984), où l'intersection d'un plan avec une Concordia est recherchée, T est obtenu par la méthode itérative de Newton,  $\sigma_T$  en dérivant les équations des incertitudes sur A, B et C.

Ces procédures de calcul utilisent les incertitudes exprimées dans un intervalle de confiance de  $1\sigma$ , c'est à dire que le résultat obtenu a une probabilité de 0,6827 de se trouver entre la moyenne moins  $\sigma$  et la moyenne plus  $\sigma$ . La présentation du type  $T \pm \sigma_T$  ne signifie pas que T est la valeur exacte assortie d'une erreur  $\sigma_T$ ; toutes les valeurs entre  $T - \sigma_T$  et  $T + \sigma_T$  sont acceptables. Cette présentation est parfois utilisée de manière abusive pour discuter des différences d'âge "statistiquement significatives". Considérons deux âges présentés à  $1\sigma$ :  $460 \pm 20$  Ma et  $500 \pm 20$  Ma. Ces deux valeurs, à leurs incertitudes près, ne se recouvrent pas. Si maintenant l'intervalle de confiance est porté à  $2\sigma$ , on obtient 460

$\pm 40$  Ma et  $500 \pm 40$  Ma. Le recouvrement des valeurs ne permet plus de faire une distinction, alors que rien dans le traitement statistique n'a été changé, seule la présentation des données est différente.

Le choix d'une présentation des résultats à  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$  ou plus relève d'une convenance personnelle, mais l'habitude en géochronologie veut que l'on exprime les résultats avec un intervalle de confiance de  $2\sigma$  (probabilité de 0,9546).

#### IV 4. Indice de déviation des points

Les lois de probabilités et les procédures rappelées ci-dessus correspondent à des résultats de mesures suivant une loi normale et un comportement idéal des échantillons vis-à-vis des principes de géochronologie. Cette dernière condition étant rarement réalisée (ouverture des couples père-fils, hétérogénéité isotopique initiale...), les points ne se placent pas parfaitement sur une droite ou un plan dans les diagrammes isochrones. Un indice de déviations pondérés (Mean Square of Weighted Deviates, ci-après M.S.W.D.) mesure l'éloignement des points suivant l'axe Y par rapport à la droite ou au plan de régression (paramètre  $\chi$  de l'équation (20) dans Wendt (1984)).

Le M.S.W.D. est théoriquement inférieur ou égal à 1 pour une isochrone déterminée à partir d'un grand nombre de points dont les incertitudes analytiques ont été mesurées un grand nombre de fois. Ceci n'étant pratiquement jamais réalisé, Brooks *et al.* (1972) proposent une valeur maximale admissible suivant le nombre d'échantillons analysés. Lorsque le M.S.W.D. dépasse la valeur admissible ("cutoff"), une dispersion en excès par rapport aux erreurs analytiques existe. Le terme "erreurchrone" est alors proposé pour la droite de régression. Brooks *et al.* (1972) font remarquer que la perturbation géologique affectant le système étudié, rend incorrect l'usage de paramètres statistiques basés sur une distribution normale des erreurs. En conséquence, les âges et autres informations déduits de l'erreurchrone doivent être regardés avec prudence (Brooks *et al.*, 1972; Wendt et Carl, 1991).

L'utilisation du M.S.W.D. comme indicateur d'une "bonne" ou d'une "mauvaise" isochrone est suffisamment ambiguë pour que l'on s'arrête sur sa signification.

Le mode de calcul lui-même pourrait être remis en cause puisqu'il ne mesure que la déviation des points suivant un axe: la normale à la droite ou au plan serait plus correcte. Certains auteurs ont montré la totale indépendance du M.S.W.D. par rapport à toute interprétation géologique (Peucat, 1983; Juteau *et al.*, 1984; Kalsbeek, 1992). La pondération des points étant inversement proportionnelle aux erreurs analytiques, un accroissement de la précision des mesures va augmenter la valeur du M.S.W.D.. Suivant la technique utilisée, un même lot d'échantillons fournira une isochrone digne de confiance (M.S.W.D. faible quand les erreurs sont grandes) ou une erreurchrone "de signification douteuse" (M.S.W.D. fort quand les erreurs sont plus faibles).

Un deuxième point criticable est la variation de la valeur du M.S.W.D. avec le temps. Peucat (1983) et Juteau *et al.* (1984) montrent des exemples de la "bonification" d'une erreurchrone avec le temps. Une hétérogénéité isotopique initiale va être masquée au cours du temps par l'accroissement des valeurs de  $y$ , donc de  $\sigma_y$ . Deux alignements de points présentant la même perturbation initiale se verront attribuer le terme d'isochrone ou d'erreurchrone en fonction de leur âge: les études sur des roches précambriennes fourniront plus facilement des isochrones "vraies".

En conclusion, le M.S.W.D. est une mesure de la dispersion des points de part et d'autre d'une isochrone; il est inversement proportionnel aux erreurs analytiques et à l'ancienneté de la roche. En conséquence, la signification du M.S.W.D. doit être discutée pour des systèmes comparables (âges et étalement des points). La précision analytique seule permet de mettre en évidence une éventuelle perturbation géologique. Il est évident qu'un accroissement de la valeur du M.S.W.D. indique une perturbation de plus en plus importante: l'existence d'une limite mathématique entre un bon et un mauvais comportement géologique est par contre douteuse.

En accord avec la procédure de York (1969), les incertitudes sur les isochrones sont multipliées par la racine carrée du M.S.W.D. lorsque celui-ci est supérieur à 1. Elles sont de cette manière indépendante des erreurs analytiques choisies, i.e. une augmentation de la précision va entraîner une augmentation du M.S.W.D. et compenser l'amélioration artificielle des paramètres statistiques de l'isochrone. Lorsque la procédure de Wendt (1984) est utilisée, la valeur de  $c$  est donnée pour information. Notre maîtrise des calculs statistiques ne nous permet pas, pour l'instant, de l'utiliser comme facteur multiplicatif des erreurs.







## CHAPITRE III

### TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA DATATION DES CARBONATES PAR LES METHODES U-Pb ET Pb-Pb

#### I. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'établir une revue des différents articles publiés sur la datation des carbonates par les méthodes U-Pb ou Pb-Pb. La première évaluation de l'intérêt des calcaires en géochronologie a conduit Doe (1970) à rejeter ce type de roche, mais les données obtenues dans les années 1960 ne possédaient pas de réelles assises méthodologiques. Il a fallu une vingtaine d'années pour que la première datation réussie d'un calcaire métamorphique (Moorbath *et al.*, 1987) relance l'intérêt géochronologique des carbonates. Depuis lors, chaque travail a apporté des informations nouvelles sur le comportement de l'uranium et du plomb, donc sur les possibilités et les limites de chaque méthode.

Deux types d'études ont été réalisées:

- des datations de marbres (Moorbath *et al.*, 1987; Jahn, 1988; Jahn *et al.*, 1992; Taylor et Kalsbeek, 1990), pour obtenir l'âge d'un événement métamorphique;
- des datations de carbonates non métamorphiques (Smith et Farquhar, 1989; Smith *et al.*, 1991; Jahn *et al.*, 1990; DeWolf et Halliday, 1991) pour établir l'âge de dépôt ou de diagenèse du sédiment. Ces travaux ont porté sur des carbonates paléozoïques (sauf dans Jahn *et al.*, 1990) stratigraphiquement bien déterminés, pour tester la fiabilité de la méthode et son comportement lors

d'événement thermique (Smith *et al.*, 1991; DeWolf et Halliday, 1991). Les âges obtenus sont en accord avec les contraintes géologiques, mais les incertitudes sont parfois importantes.

Pour pouvoir comparer entre eux ces résultats, tous les âges U-Pb et Pb-Pb ont été recalculés suivant les méthodes de York (1969) et Wendt (1984) en adoptant les constantes de désintégration de Steiger et Jäger (1977):

$$\lambda^{87}\text{Rb} = 1,42 \cdot 10^{-11} \text{ an}^{-1}$$

$$\lambda^{232}\text{Th} = 0,049475 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$$

$$\lambda^{235}\text{U} = 0,98485 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$$

$$\lambda^{238}\text{U} = 0,155125 \cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1} \quad \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} = 137,88$$

Les incertitudes sur les âges sont exprimées à  $2\sigma$ . Les interprétations qui résultent de ces calculs sont parfois nouvelles ou diffèrent de celles avancées par les auteurs: elles sont alors données en *caractères italiques*.

## II. LA DATATION DES MARBRES

**II 1. MOORBATH, S., TAYLOR, P.N., ORPEN, J.L., TRELOAR, P., WILSON, J.F., 1987. First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone. *Nature*, 326: 865-867.**

### Abstract:

Here we report the first direct dating of the depositional age of a sedimentary carbonate rock using long-lived radioactive decay schemes. The Mushandike stromatolitic limestone, from the Masvingo (formerly Fort Victoria) greenstone belt of southern Zimbabwe, yields a Pb/Pb isochron age of  $2839 \pm 33$  Myr. Published claims for an age  $\approx 3.5$  Gyr for the Mushandike limestone were based on its supposed intrusion by the Mushandike granite, for which a Rb-Sr whole-rock age of  $3,445 \pm 260$  Myr had been reported. New Rb-Sr and Pb/Pb isotope data for the Mushandike granite indicate a probable emplacement age of  $\approx 2,900$  Myr, and new field evidence (J.L.O., P.T. & J.F.W., in preparation) suggests that the granite forms part of the

basement on which the limestone was deposited. Thus the new dates do not support an age of  $\approx 3.5$  Gyr for the algal stromatolites at the Mushandike. The Pb/Pb isochron method may have wide applicability to dating the time of deposition of Precambrian fossiliferous and unfossiliferous limestones, and thus to the problem of the antiquity of life.

#### But et méthodologie:

Les auteurs ont découpé en plusieurs fragments une lentille de calcaire stromatolitique métamorphisée. Sept morceaux ont été totalement dissous, neuf autres ont été attaqués en HCl 3N à chaud et les surnageants et les résidus ont été séparément analysés.

#### Résultats:

Les 21 fragments s'alignent dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-1A), définissant un âge de  $2839 \pm 33$  Ma. L'étalement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , de 30 à 140, permet une bonne détermination de la pente de l'isochrone malgré une dispersion relativement forte (M.S.W.D. = 75 suivant les auteurs -si  $r = 0$ - ou M.S.W.D. = 382 si  $r = 0,95$ , Figure III-1B). Cet âge est interprété comme étant proche du dépôt du sédiment, ou celui du métamorphisme. Les données de géologie régionale n'apportent pas de limites plus précises.

Le mélange des fractions solubles, résidus et roches totales pour construire l'isochrone a été réalisé pour mettre en évidence un éventuel déséquilibre des isotopes du plomb entre le carbonate et la composante détritique. Dans le diagramme isochrone, la dispersion des points est uniformément répartie entre les trois fractions. Les calculs d'âge pour les carbonates, les résidus et les roches totales donnent respectivement  $2822 \pm 44$  Ma (M.S.W.D. = 387),  $2910 \pm 93$  Ma (M.S.W.D. = 351) et  $2846 \pm 107$  Ma (M.S.W.D. = 436). Aux incertitudes analytiques près, ces trois âges sont indiscernables: la phase silicatée a été équilibrée avec le carbonate lors du métamorphisme ou elle n'est pas significativement plus ancienne que le dépôt du sédiment. *Notre étude méthodologique (voir le chapitre suivant) montre que l'emploi d'un acide fort concentré pour dissoudre le carbonate peut lessiver*

une quantité importante de plomb associé aux minéraux silicatés détritiques.

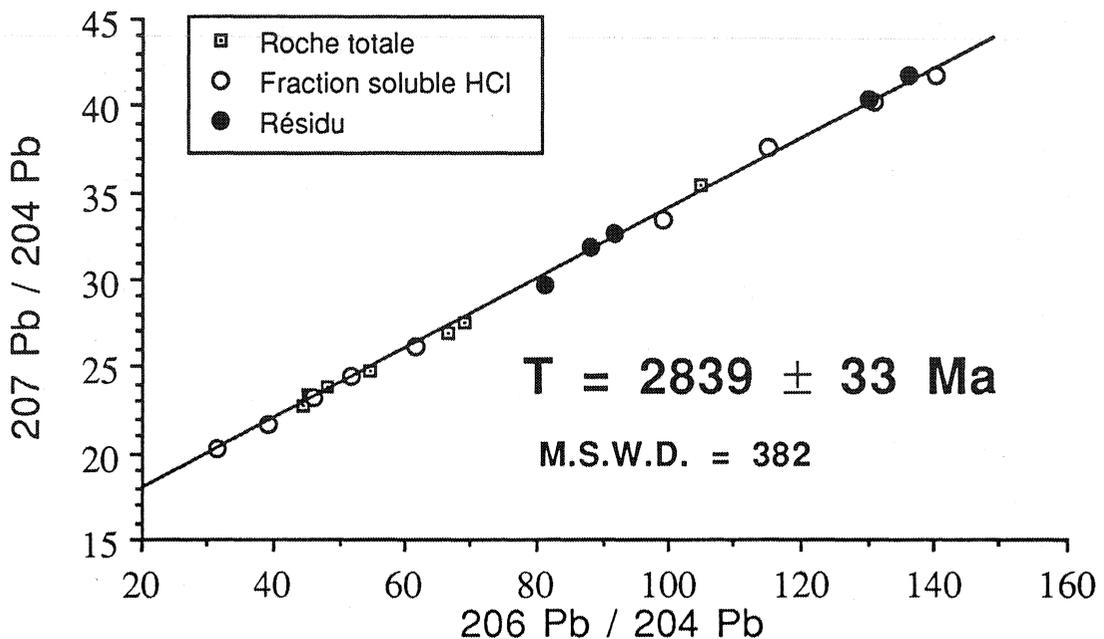


Figure III-1A: Datation Pb-Pb des calcaires stromatolitiques du Mushandike (Zimbabwe). D'après Moorbath et al. (1987).

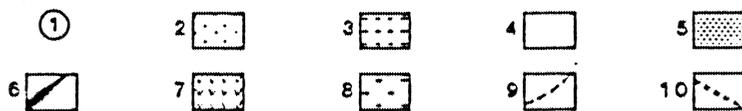
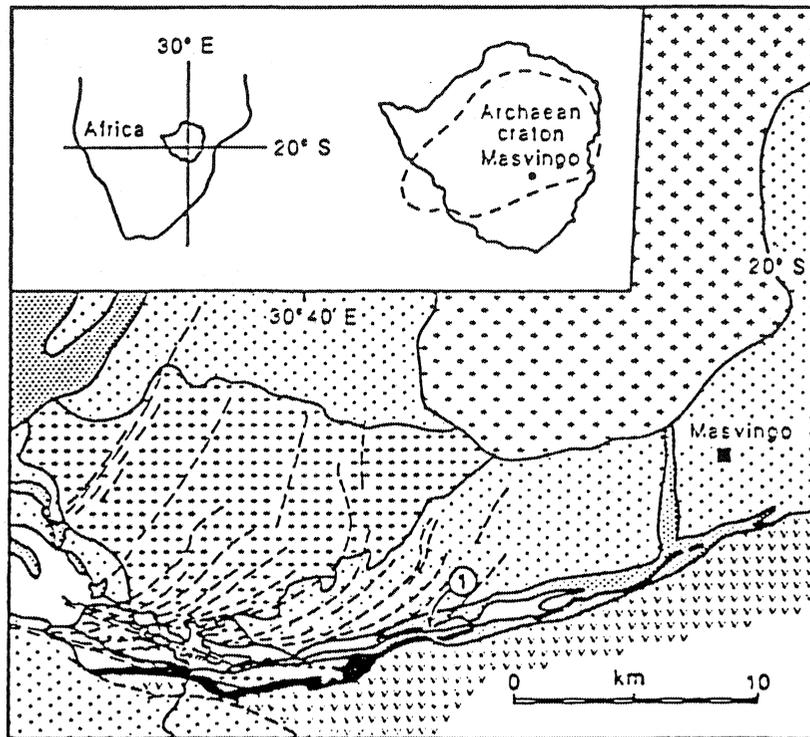
L'examen de ces fractions dans un diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-1C) met en évidence des rapports Th/U moins élevés dans les résidus d'attaque que dans les fractions solubles. Celles-ci définissent un rapport Th/U  $\approx 2,2$  pour un âge de 2840 Ma (les points 02S et 20S n'ont pas été pris en compte pour la régression). Le plomb analysé dans la fraction soluble ne provient donc pas totalement des silicates: l'isochrone Pb-Pb représente donc bien un âge de fermeture isotopique du carbonate et n'est pas contrôlée par la source de la composante détritique.

Dans ce même type de diagramme, les échantillons 04, 10 et 20 ne présentent pas d'alignement roche totale - carbonate - résidu (Figure III-1D). La signification de la dispersion des points dans le diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  n'a pas été discutée par les auteurs.

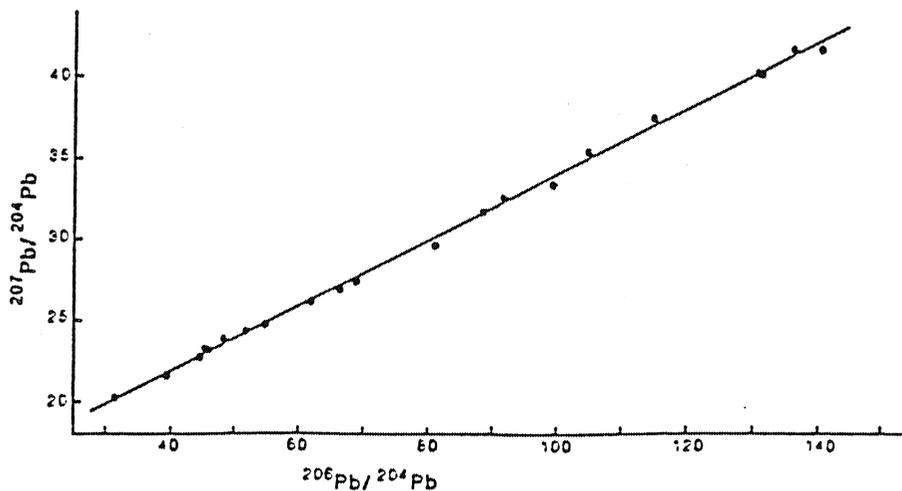
## Figures III-1B

Carte géologique de la région du Mushandike et isochrone Pb-Pb obtenue par les auteurs.

Dans Moorbath *et al.* (1987)



Geological map of the Mushandike area. 1, Stromatolite locality; 2, basement gneisses; 3, Mushandike granite; 4, Mushandike stromatolitic limestone and associated sediments and amphibolites; 5, Mashaba igneous complex; 6, Gwenya Formation, basal Upper Greenstones; 7, Upper Greenstone volcanics; 8, Chilimanzi granite; 9, curved shear zones; 10, ESE-trending ductile shears.



Pb/Pb errorchron for Mushandike stromatolitic limestone, drillcore no. 2: age =  $2,839 \pm 33$  Myr; model  $\mu_1 = 12.4$ ; MSWD = 75.

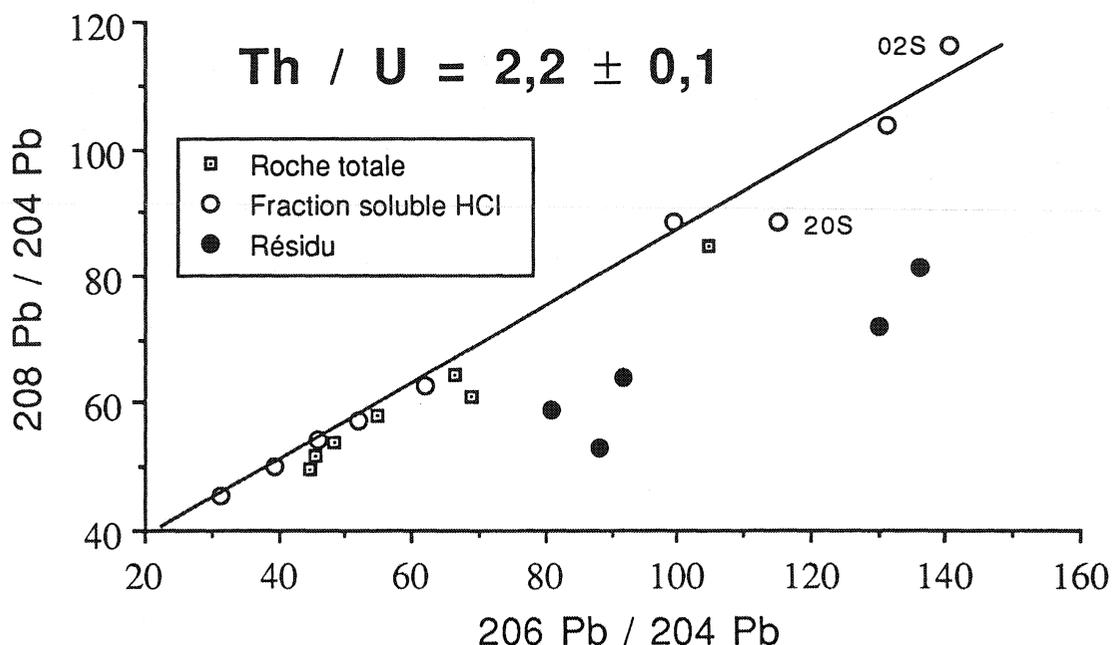


Figure III-1C: Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  montrant les rapports Th/U des différentes composantes des calcaires stromatolitiques du Mushandike (Zimbabwe). D'après les données de Moorbath et al. (1987).

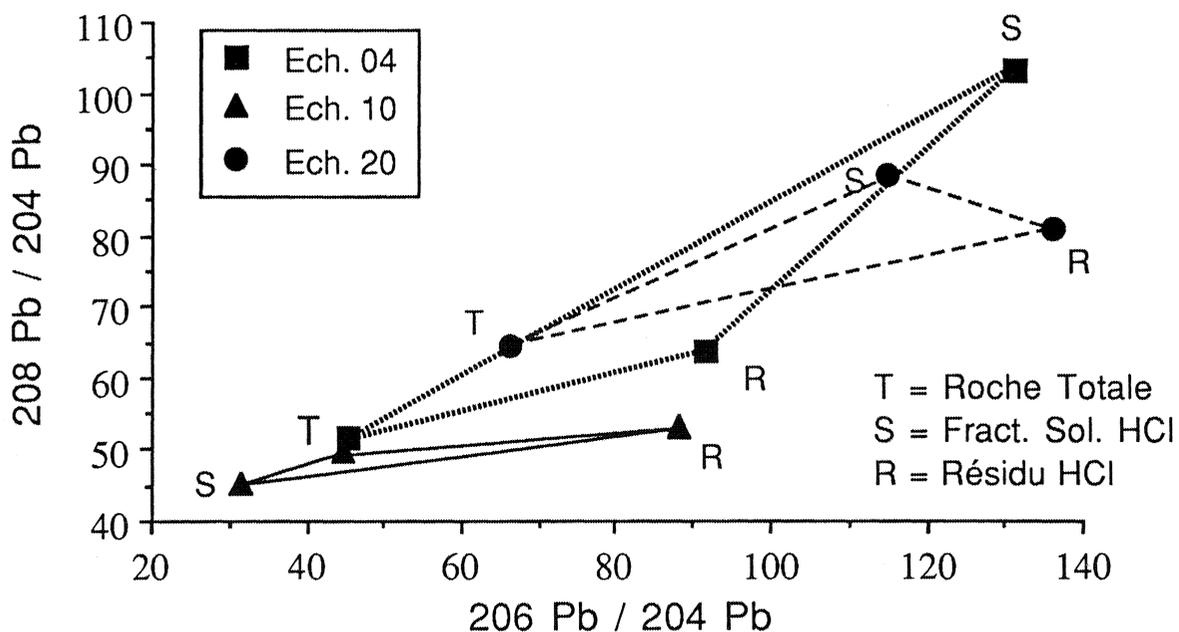


Figure III-1D: Mêmes diagramme que III-1B. Noter l'absence d'alignement des différentes fractions avec les roches totales. D'après les données de Moorbath et al. (1987).

Cette datation est la première réalisée avec succès sur une roche carbonatée. L'âge obtenu peut correspondre à celui de la sédimentation ou d'un événement métamorphique peu éloigné dans

le temps. Les auteurs soulignent la gamme élevée des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (donc des rapports U/Pb), qui excède de loin celle des roches silicatées. L'hypothèse d'une cristallisation en équilibre avec l'eau de mer est avancée, en notant qu'une diagenèse sous influence d'eau continentale (enrichie en plomb par rapport à l'eau de mer) peut réduire les rapports U/Pb.

**II 2. JAHN, B.M., 1988. Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan. *Nature*, 332: 429-432.**

**Abstract:**

Direct determination of the depositional age of a sedimentary sequence usually relies on isotopic analyses of authigenic minerals such as glauconite and fine-grained clay minerals. Moorbath *et al.* recently reported the first direct dating of sedimentary carbonates using the whole-rock Pb-Pb method. The success of this method depends on the chemical fractionation of U from Pb and the consequent variation in  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios. The high values and large variation of U/Pb ratios in sedimentary carbonates, have, however, not been exploited by geochronologists until recently. Here we report a Pb-Pb isochron age for a relatively young carbonate sequence in Taiwan and demonstrate that the long-lived U-Pb decay scheme can be used to determine events as young as Mesozoic age. The new results also lead to the identification of an early Jurassic ( $\approx 170$  Myr BP) thermal event, which has never before been recognized in the polymetamorphic schist belt (The Tananao Schist) of Taiwan, but is widespread in southeastern continental China and other parts of eastern China.

**But et méthodologie:**

Dix-sept échantillons de marbres ont été prélevés sur une cinquantaine de kilomètres dans une unité métamorphique de la côte est de Taïwan (chaîne Tailuko). La phase soluble en HCl (6N chaud, Jahn, comm. pers., 1989) a été analysée en U-Pb.

**Résultats:**

Les compositions isotopiques présentent une large variation des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , de 20 à 130. *Dans un diagramme*

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , un âge de  $168 \pm 29 \text{ Ma}$  (M.S.W.D. = 34,5) peut être calculé. Les résultats publiés sont légèrement différents ( $166 \pm 33 \text{ Ma}$ , M.S.W.D. = 6,6) et résultent d'un calcul avec une incertitude sur les rapports de 0,2 % à  $2\sigma$  (au lieu de 0,1 %, comme publié) et en prenant  $r = 0$ . L'auteur relie cet âge au métamorphisme régional mésozoïque de Taïwan.

Les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont constants (moyenne = 38,54), ce qui dénote l'absence de thorium dans les échantillons (Figure III-2A).

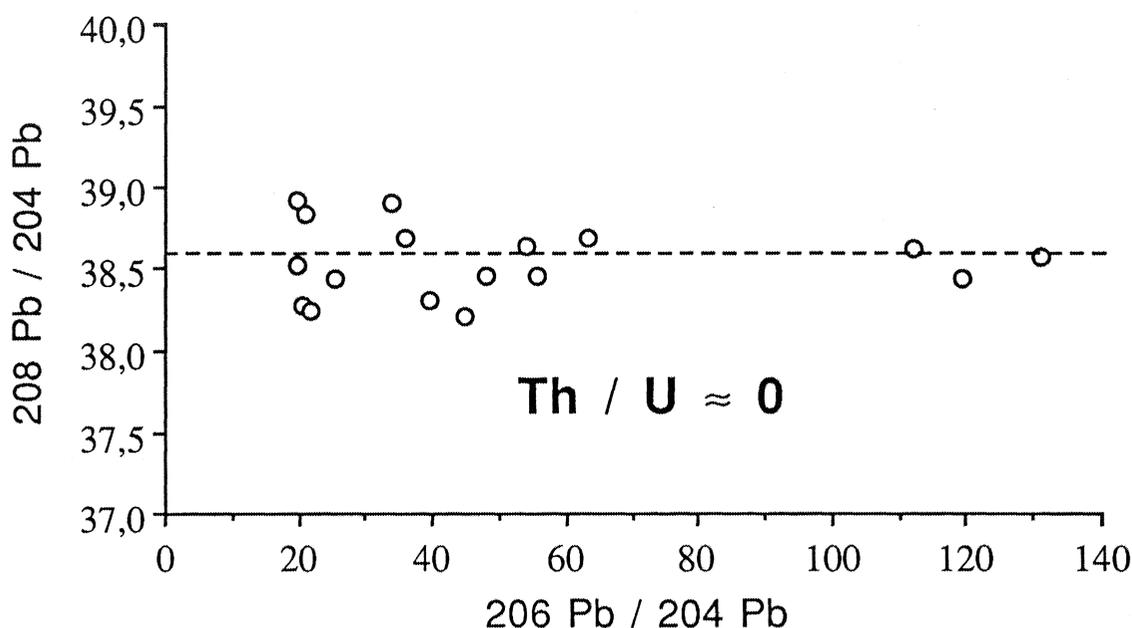


Figure III-2A: Faible variation des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  dans les marbres de Taïwan. D'après les données de Jahn (1988).

Dans un diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-2B), les échantillons ne présentent pas d'alignement significatif, mais se placent au dessus d'une isochrone de référence à 168 Ma. L'obtention d'un âge Pb-Pb géologiquement significatif plaide en faveur d'une évolution en système clos du couple U-Pb, donc a-priori d'une modification récente des rapports U/Pb.

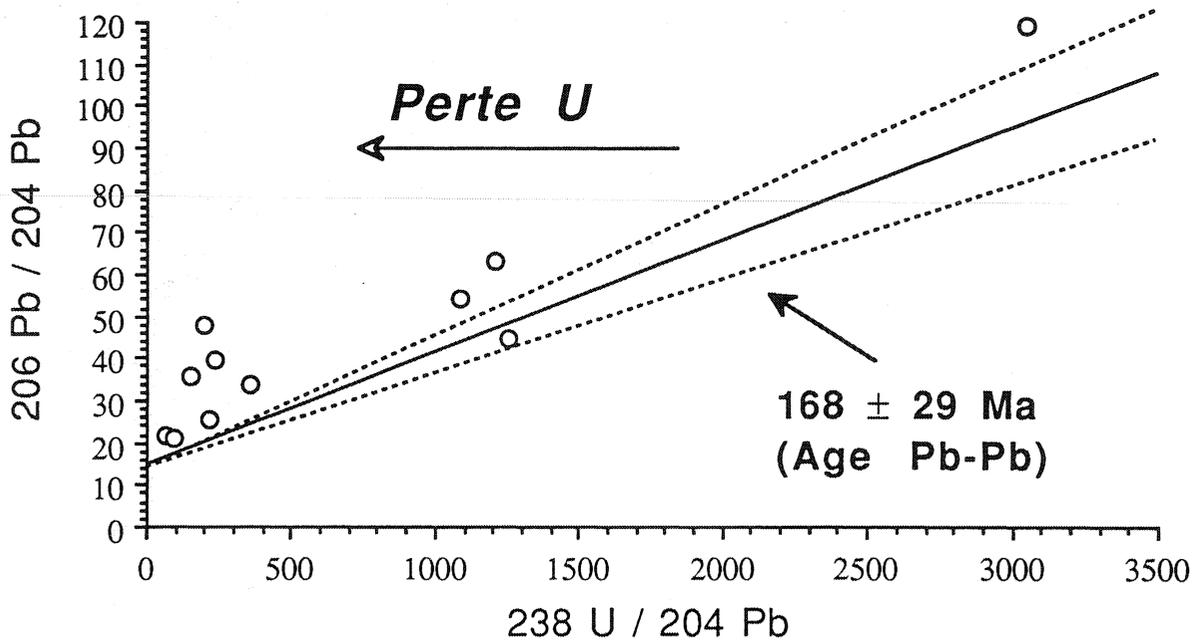


Figure III-2B: Marbres de Taïwan: dispersion des échantillons dans le diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ . D'après les données de Jahn (1988).

L'incertitude sur la composition isotopique initiale et les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  peu élevés ne permettent pas de calculer précisément les quantités de plomb radiogénique. Toutefois, dans un diagramme tridimensionnel  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm 1\%$ ),  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm 0,05\%$ ),  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ( $\pm 0,1\%$ ) (Wendt, 1984), les données définissent une évolution en deux stades, avec  $T_1 = 176 \pm 24$  Ma et  $T_2 = 101 \pm 39$  Ma ( $\chi = 5,66$ ). Ces deux âges peuvent correspondre au métamorphisme cité par l'auteur ( $T_1 \approx T_{\text{Pb-Pb}}$ ) et à un deuxième événement métamorphique au Crétacé (voir la Figure 1, dans Jahn 1988).

Pour tester l'influence d'une évolution en deux stades sur les compositions isotopiques du plomb, un lot synthétique de données a été créé (Table III-1). Pour des valeurs de  $\mu_1$  entre 10 et 3000 et une évolution en système clos depuis 170 Ma, les points définissent une isochrone  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  égale à  $170 \pm 10$  Ma, avec M.S.W.D. = 0. Si l'on modifie à 100 Ma les  $\mu$  d'une manière aléatoire de  $\pm 40\%$ , chaque point suit une évolution en deux stades du type:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \mu_1 \left(e^{\lambda T_1} - e^{\lambda T_2}\right) + \mu_2 \left(e^{\lambda T_2} - 1\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \frac{\mu_1}{137,88} \left(e^{\lambda'T_1} - e^{\lambda'T_2}\right) + \frac{\mu_2}{137,88} \left(e^{\lambda'T_2} - 1\right)$$

Table III-1

Composition isotopique du plomb d'échantillons évoluant en deux stades.  
Création à  $T_1 = 170$  Ma et variation des rapports U/Pb à  $T_2 = 100$  Ma.

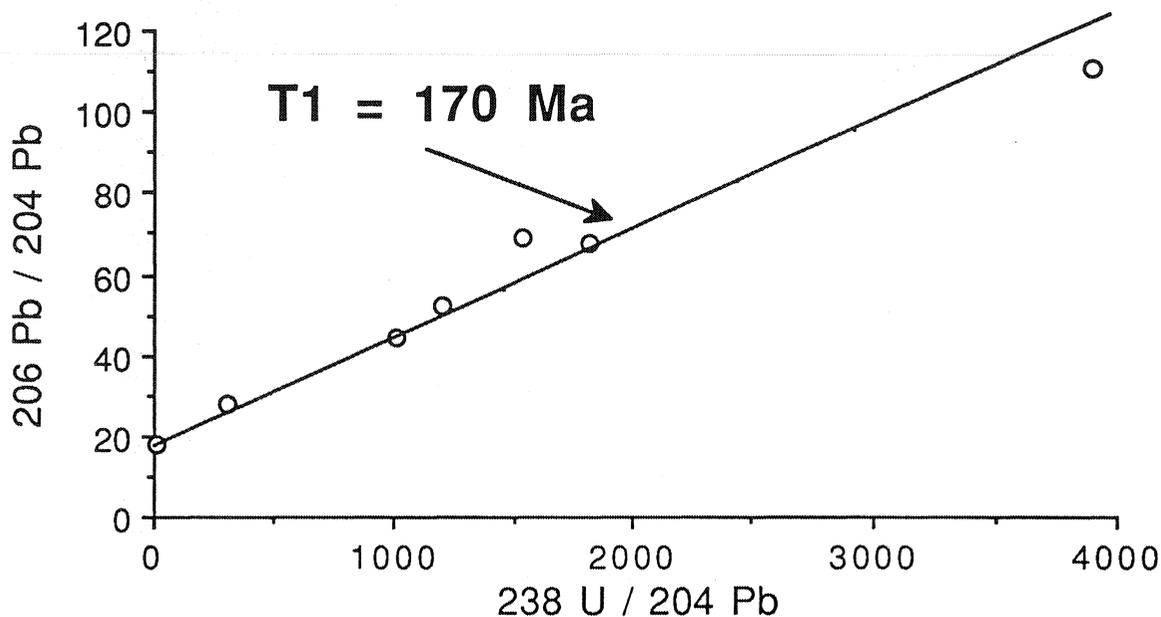
Point	206 Pb / 204 Pb o	207 Pb / 204 Pb o	Mu 1	Mu 2	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb
I	17,64	15,55	9,740	13,010	17,951	15,565
II	17,64	15,55	486,987	304,914	27,807	16,057
III	17,64	15,55	973,973	1009,384	44,220	16,864
IV	17,64	15,55	1460,960	1199,839	52,598	17,285
V	17,64	15,55	1947,947	1819,033	67,678	18,028
VI	17,64	15,55	2434,934	1539,942	68,715	18,097
VII	17,64	15,55	2921,920	3899,522	111,003	20,146

Point	T1=170 Ma	T2=100 Ma	T2=100 Ma	
	238 U/ 204 Pb	avant modif. 238 U/ 204 Pb	après modif. 238 U/ 204 Pb	Variatio n (%)
I	10	9,892	13,213	-33,6
II	500	494,600	309,681	37,4
III	1000	989,200	1025,164	-3,6
IV	1500	1483,800	1218,597	17,9
V	2000	1978,400	1847,471	6,6
VI	2500	2473,000	1564,017	36,8
VII	3000	2967,600	3960,485	-33,5

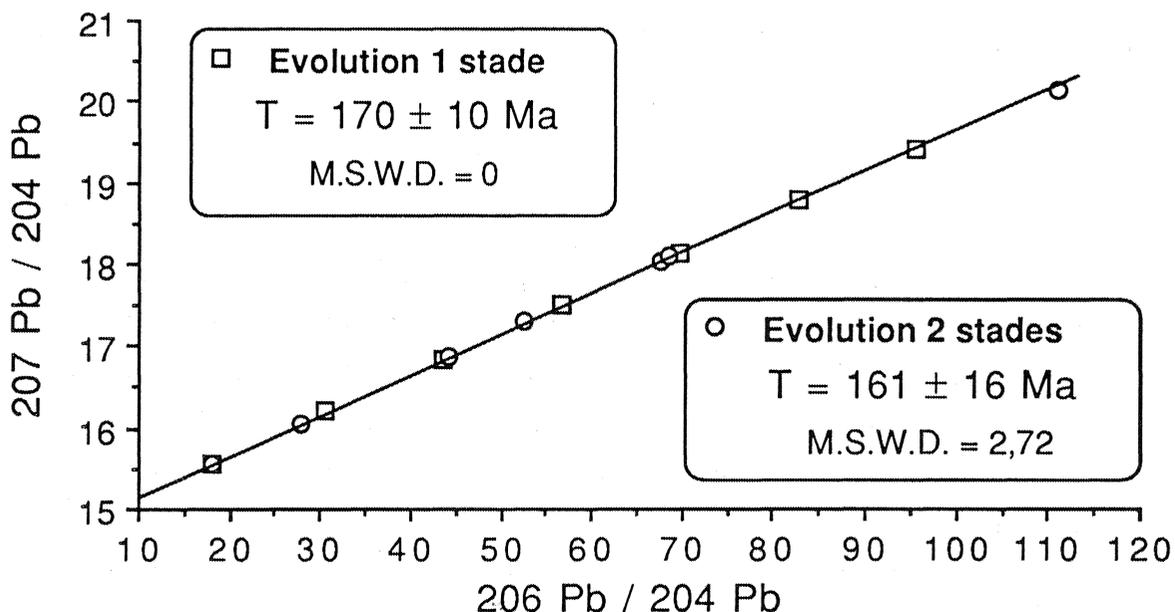
Les points ne définissent plus d'alignement précis dans un diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-3A). On obtient toutefois un âge Pb-Pb de  $161 \pm 16$  Ma, avec un M.S.W.D. = 2,72 (Figure III-3B). Dans un diagramme  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , les deux intercepts sont retrouvés ( $170 \pm 28$  Ma et  $100 \pm 56$  Ma). Ces deux âges ne sont pas bien différenciés, mais la précision obtenue dépend du degré de modification des valeurs de  $\mu$  (de l'intensité du deuxième événement).

Le diagramme Pb-Pb ne permet donc pas de mettre en évidence une évolution polyphasée du système U-Pb lorsque les compositions isotopiques du plomb ne sont pas modifiées de façon importante ( $\pm 16$  % pour le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , mais seulement  $\pm 4$  % pour le rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ). Seul le M.S.W.D. "enregistre" la

*perturbation du chronomètre, alors qu'une simple visualisation graphique donne l'illusion d'un bon alignement.*



**Figure III-3A:** Dispersion des échantillons dans un diagramme  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  lors d'une évolution en deux stades. Formation de la roche à  $T_1 = 170$  Ma, modification des rapports U/Pb à  $T_2 = 100$  Ma.



**Figure III-3B:** Isochrones Pb-Pb obtenues pour une évolution en un stade ( $T=170$  Ma) des systèmes U-Pb et deux stades ( $T_1=170$  Ma et  $T_2=100$  Ma), d'après la table III-1.

Les valeurs de  $\mu$  sont les plus élevées mesurées à ce jour et peuvent être attribuées à une cristallisation du carbonate en

équilibre avec l'eau de mer ( $\mu \approx 10^5$ ). La réduction de ce rapport résulte d'un mélange avec des eaux continentales riches en plomb lors de la diagenèse ou du métamorphisme. La déviation des points de part et d'autre de l'isochrone est expliquée par trois phénomènes: l'hétérogénéité initiale des échantillons (prélevés sur une grande distance), une homogénéisation incomplète du plomb lors du métamorphisme, *l'évolution en deux stades des chronomètres U/Pb.*

Cette datation met en évidence le potentiel géochronologique apporté par l'incorporation préférentielle de l'uranium par rapport au plomb dans les carbonates.  $^{238}\text{U}$  est un radio-isotope à période longue (temps de demi-vie de 4,47 Ga) mais induit une modification importante de la composition isotopique du plomb.

**II 3. JAHN, B.M., CHI, W.R., YUI, T.F., 1992. A late Permian formation of Taiwan (marbles from Chia-Li well n°.1): Pb-Pb isochron and Sr isotopic evidence, and its regional geological significance. *Journal of the Geological Society of China*, 35(2): 193-218.**

**Abstract:**

Samples from the marble unit of a deep drilling (4651-5258m, Chia-Li Well No.1) by the Chinese Petroleum Corporation in western Taiwan have been analyzed for their Pb, Sr, O and C isotopic compositions. A Pb-Pb isochron age of  $242 \pm 22$  ( $2\sigma$ ) Ma was obtained and is interpreted as the time of metamorphic recrystallization for the marble unit. The original deposition or, more correctly, early diagenesis took place shortly before the metamorphism at about 250 Ma as inferred from the Sr isotopic evidence. The marble sequence of the Tailuko Belt in eastern Taiwan has a similar range of Sr isotopic compositions as the Chia-Li marbles, hence is believed to have been deposited in the same Permian time. However, its metamorphic age of  $185 \pm 18$  ( $2\sigma$ ) Ma as determined by the Pb-Pb isochron method is significantly younger than that of the Chia-Li marbles. The precise geological processes responsible for this migration of metamorphic front are not yet understood.

The sedimentary "consanguinity" and facies correlation of the Chia-Li and Tailuko marbles are identified by the similar initial Pb and Sr isotopic ratios and

petrographic characteristics. The similar ranges of O and C isotopic compositions in the two marble sequences suggest that they have undergone parallel post-depositional histories. The sedimentary consanguinity and facies correlation imply that the region of Taiwan was part of an extensive epeiric platform in South China and in a warm climatic condition during the Permian. This is consistent with the available paleomagnetic data indicating a near-equatorial position for the South China Block. A paleo-geographic position of Permian Taiwan lying to the South of Fujian and east of Guangdong could be inferred if the extensive carbonate deposits of Taiwan were to be correlated with the Permian platform sediments of S and SW Fujian and Zhejiang (Changxing Formation), and the ophiolite and pelagic sediments of the Tailuko Belt with those of eastern Fujian. Taiwan could have displaced to the present position by a left-lateral strike-slip fault, which most probably took place after the late Mesozoic intrusion of syntectonic granitoids ( $T \approx 90$  Ma) in the coastal areas of Fujian and Taiwan.

#### But et méthode:

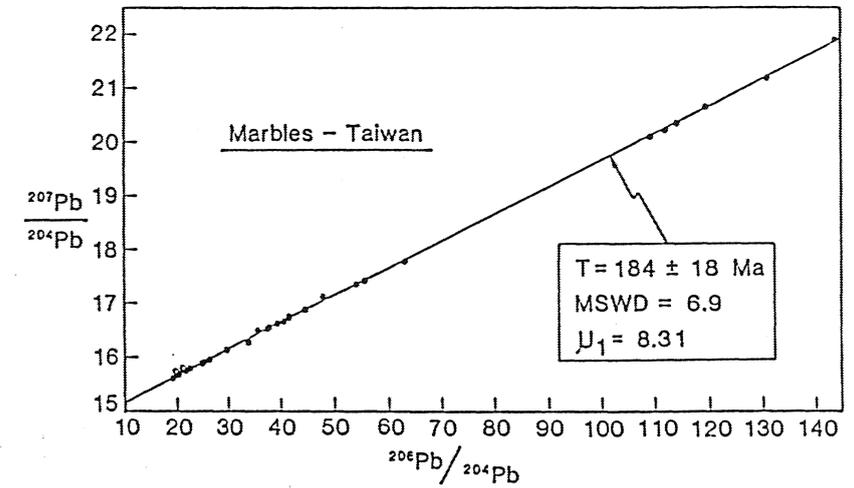
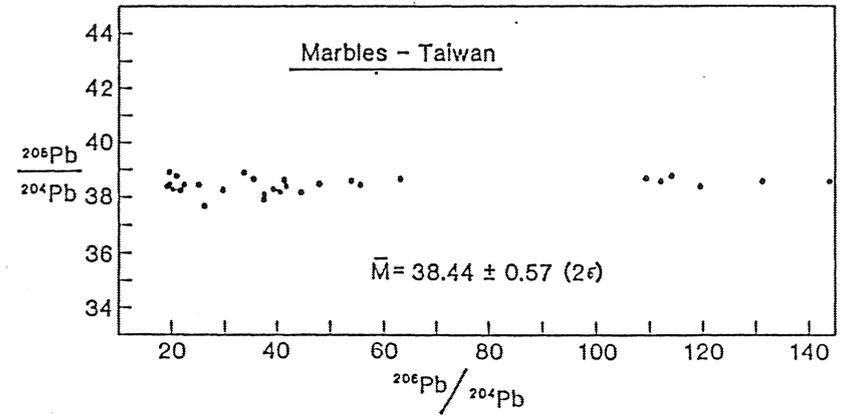
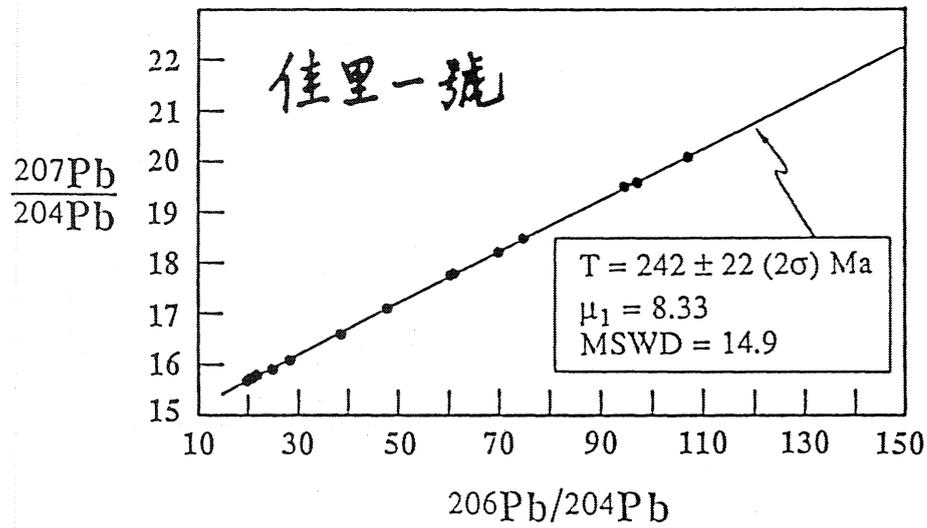
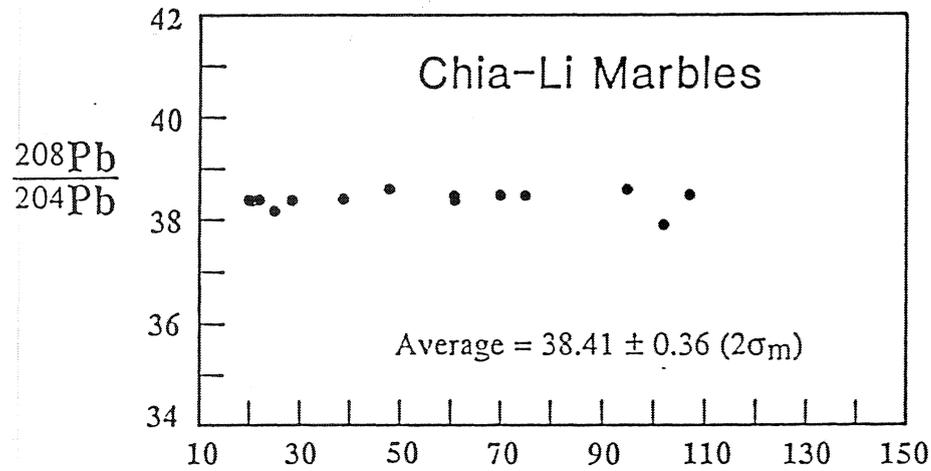
Cette étude complète la précédente en cherchant à replacer la formation des marbres de la côte ouest de Taïwan (Chia-Li) dans son histoire géologique. Seules les compositions isotopiques du plomb des fractions solubles en HCl 1N ont été mesurées.

#### Résultats:

La gamme de variation des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les marbres Chia-Li est plus restreinte que précédemment (19,8 - 107) et définit une isochrone Pb-Pb de  $242 \pm 22$  Ma (M.S.W.D. = 14,9). Cet âge est interprété comme représentant le métamorphisme des calcaires marins déposés vers 250 Ma (d'après les compositions isotopiques du strontium). Le métamorphisme intervient donc très peu de temps après la sédimentation. De nouvelles compositions isotopiques du plomb modifient légèrement l'âge du métamorphisme de la chaîne Tailuko ( $185 \pm 18$  Ma).

Figure III-3C

Comparaisons des compositions isotopiques du plomb des marbres de la côte ouest (Chia-Li) et est (Tailuko) de Taïwan. D'après Jahn (1988) et Jahn *et al.* (1992).



La figure III-3C montre la similarité des marbres des côtes est (chaîne Tailuko) et ouest (Chia-Li): les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont constants malgré la variation des rapports U/Pb, les valeurs de  $\mu_1$  sont identiques. Le même rapprochement peut être fait pour les compositions isotopiques du strontium, montrant des âges de dépôts similaires.

L'événement métamorphique permo-triasique s'intègre mal dans l'évolution structurale de Taïwan: il représente probablement une phase tardive de l'orogène varisque ou une phase précoce de l'orogène indosinien. Sur le continent chinois, la région de Fujian a subi à cette période un métamorphisme peu intense (faciès schiste vert). Les relations exactes entre le métamorphisme des marbres de la chaîne Tailuko et Chia-Li ne sont pas encore expliquées.

**II 4. TAYLOR, P.N., KALSBECK, F, 1990. Dating the metamorphism of Precambrian marbles: Examples from Proterozoic mobile belts in Greenland, *Chemical Geology*, 86: 21-28**

**Abstract:**

Pb-isotope data yield whole-rock isochrons of  $1881 \pm 20$  Ma (mean square of weighted deviates, MSWD, 1,73),  $1845 \pm 23$  Ma (MSWD 1,12) and  $1773 \pm 22$  Ma (MSWD 3,96) on marbles from the Rinkian and Nagssustoqidian mobile belts of West Greenland and the Ammassalik mobile belt in Southeast Greenland, respectively. The isochron dates are considered to represent the age of metamorphic recrystallisation of the marbles. For the Rinkian and Nagssustoqidian belts the dates are in good agreement with published ages obtained from Rb-Sr and Pb/Pb data on the other rock types. For the Ammassalik belt there is disagreement with some but not all of the published information: it is possible that the data record two separate phases of metamorphism. The high precision of the dates is due to large variation in Pb-isotopic composition, which appear to be a common feature in carbonate rocks.

### But et méthodologie:

Trois séries de marbres ont été utilisées pour dater le métamorphisme affectant plusieurs ceintures mobiles protérozoïques du Groënland. Le plomb a été extrait des roches totales (les assemblages minéralogiques sont les suivants: Rinkian Mobile Belt: carbonate ± tremolite + pyrite; Nagssugtoqidian Mobile Belt: carbonate + forsterite + phlogopite + spinel; Ammassalik Mobile Belt: carbonate).

### Résultats:

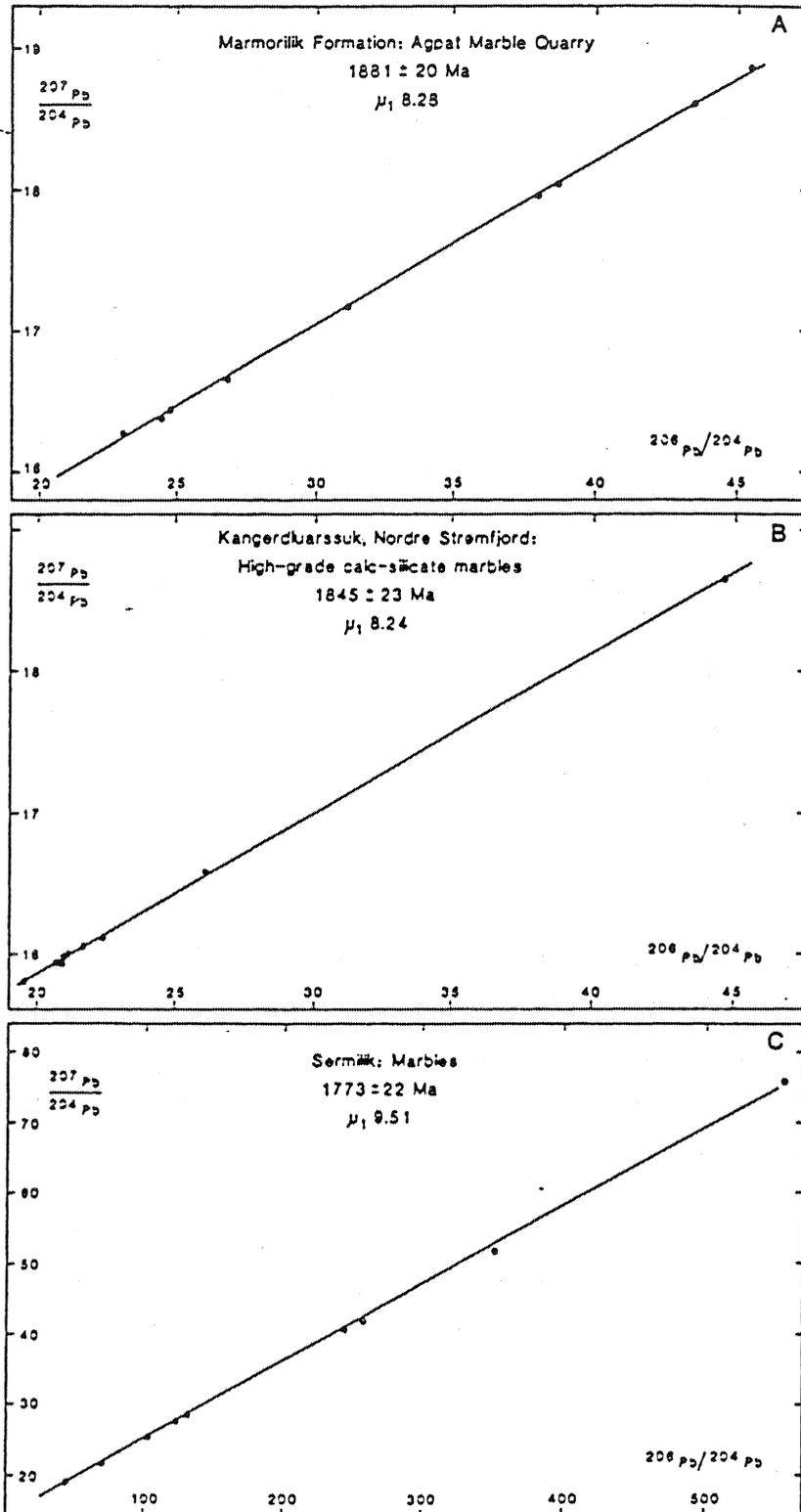
Les compositions isotopiques présentent des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre 19 et 46 pour les deux premières formations et jusqu'à 557 pour la dernière. Dans un diagramme isochrone  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , les âges et les M.S.W.D. recalculés sont parfois différents des résultats publiés: *Rinkian*  $1882 \pm 26 \text{ Ma}$  (M.S.W.D. = 8,43), *Nagssugtoqidian*  $1845 \pm 23 \text{ Ma}$  (M.S.W.D. = 5,20), *Ammassalik*  $1781 \pm 28 \text{ Ma}$  (M.S.W.D. = 327) (Figure III-4A). La méthode de calcul des auteurs est probablement différente de celle de York (1969). Les deux premiers âges correspondent à des événements métamorphiques datés par d'autres méthodes et la dernière isochrone est rapportée à un épisode mal contraint.

*Les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont peu radiogéniques, entre 36,4 et 37,7 pour la ceinture mobile Rinkian, 38,3 et 39,9 pour la ceinture mobile Nagssugtoqidian, et entre 36,4 et 43,5 pour la ceinture mobile Ammassalik. Dans un diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-4B), les points ne présentent pas d'alignement très net, mais laissent supposer des rapports U/Th peu élevés.*

Les mécanismes d'obtention des isochrones Pb-Pb (incorporation de l'uranium et du plomb dans les carbonates et évolution) ne sont pas discutés par les auteurs. Les valeurs de  $\mu$  in situ (jusqu'à  $\approx 1700$ ) sont intermédiaires entre celles publiées par Moorbath *et al.* (1987) et Jahn (1988).

Figure III-4A

Isochrones Pb-Pb des marbres protérozoïques du Groënland. Dans Taylor et Kalsbeek (1990).



Ce travail ne présente pas de caractéristiques originales des carbonates, mais montre la validité de la méthode pour dater le métamorphisme, puisque les résultats obtenus sont confirmés par d'autres méthodes de datation.

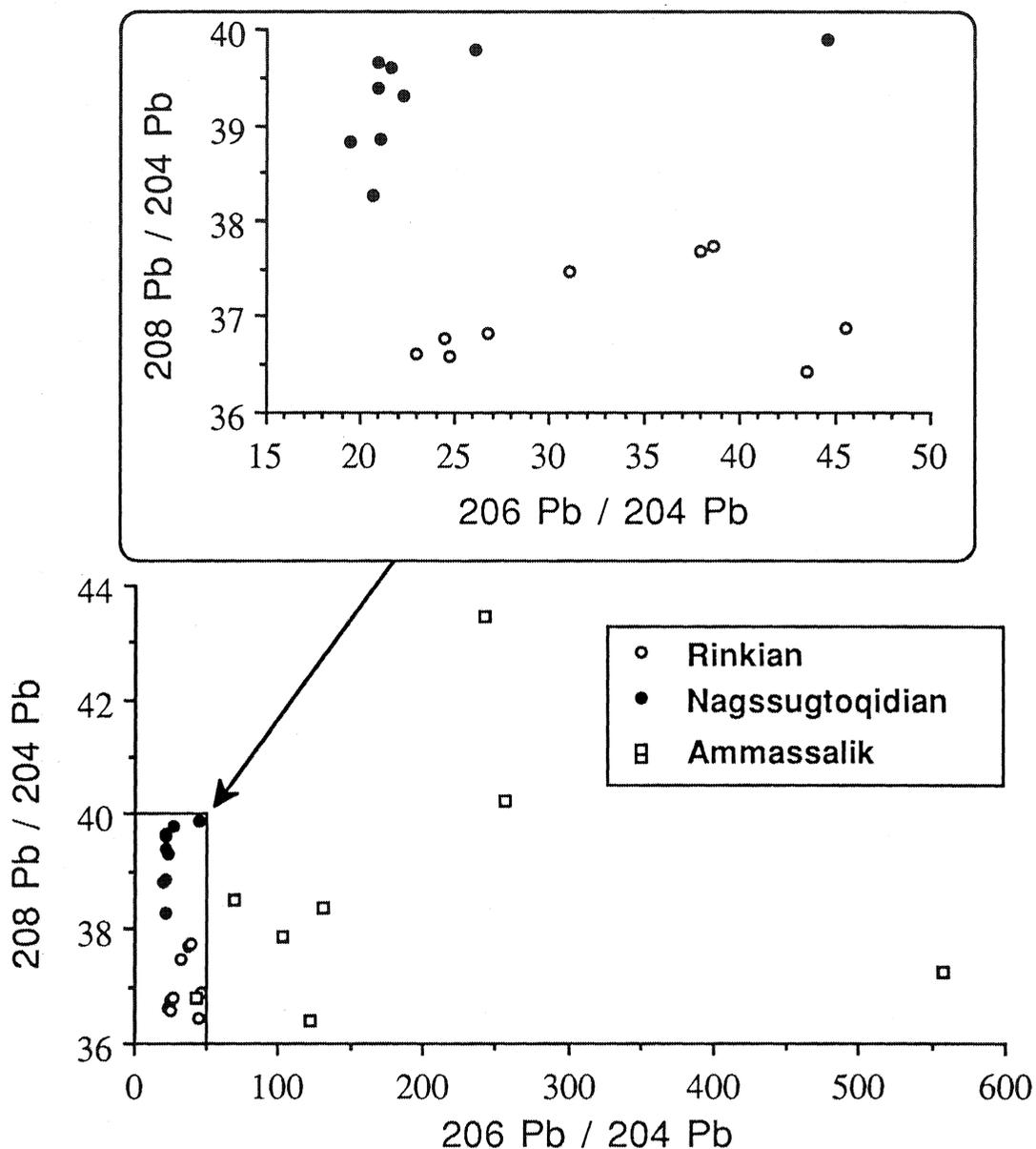


Figure III-4B: Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les marbres protérozoïques inférieurs datés par Taylor et Kalsbeek (1990).

## II 5. La datation des marbres: Conclusions

Les travaux cités mettent en évidence plusieurs caractéristiques des marbres:

- 1) l'existence, au sein des fractions silicatées et des fractions carbonatées, de rapports U/Pb variables ( $0 < \mu < 4350$ );
- 2) la rétention de plomb radiogénique permettant l'obtention d'âges Pb-Pb ou U-Pb géologiquement significatifs;
- 3) la mémoire de plusieurs événements métamorphiques;
- 4) une dispersion relativement forte des points dans le diagramme Pb-Pb (M.S.W.D. jusqu'à quelques centaines), traduisant une hétérogénéité initiale ou une évolution polyphasée du couple U/Pb.
- 5) des rapports Th/U voisins de zéro dans quatre cas sur cinq: l'exception est celle des calcaires stromatolitiques archéens du Zimbabwe datés par Moorbath *et al.* (1987).

L'incorporation de l'uranium et du plomb dans les carbonates est discutée par Moorbath *et al.* (1987) et Jahn (1988) qui soulignent la présence de hauts rapports U/Pb dans l'eau de mer actuelle, liée à l'absence de plomb dissous. La cristallisation en équilibre avec le milieu marin permet d'obtenir des valeurs de  $\mu$  élevées. De la même façon, le thorium insoluble dans le milieu marin ne devrait pas être incorporé: c'est le cas dans la majorité des échantillons. Les épisodes diagénétiques ou métamorphiques peuvent faire intervenir des fluides riches en plomb, donc accroître les teneurs en plomb commun. Le thorium présent dans les stromatolites du Zimbabwe peut être apporté par des fluides diagénétiques.

Les épisodes métamorphiques préservent ou modifient la variabilité des rapports U/Pb, sur une échelle de quelques centimètres (Moorbath *et al.*, 1987) à quelques kilomètres (Jahn, 1988). Par contre, les isotopes du plomb atteignent un certain degré d'homogénéité, puisque les chronomètres isotopiques sont remis à zéro. Les auteurs attribuent toutefois les hauts M.S.W.D. à une homogénéisation incomplète.

Dans le cas des marbres de Taïwan, les carbonates gardent la mémoire de plusieurs événements métamorphiques, probablement par des recristallisations partielles de la phase carbonatée. La mise en évidence de plusieurs épisodes n'est pas possible dans un diagramme Pb-Pb, car la variation des rapports isotopiques n'est pas assez importante. L'utilisation des marbres (roches totales ou fractions carbonatées), semble donc prometteuse pour contraindre les épisodes thermo-tectoniques. La gamme d'âges obtenue, du Mésozoïque à l'Archéen, montre le potentiel d'utilisation des  $\mu$  élevés: la production de plomb radiogénique est suffisante pour contraindre les âges, même si le comportement du chronomètre U-Pb n'est pas parfait.

Les températures atteintes par ces marbres sont d'au moins 450-500 °C (Moorbath *et al.*, 1987), 550 °C (Jahn, 1988) ou plus (faciès granulite des marbres du Groënland, Taylor et Kalsbeek, 1990). La température de fermeture des carbonates vis-à-vis du système U-Pb n'est pas déterminée par les études précédentes. L'existence de textures équigranulaires (Taylor et Kalsbeek, 1990) témoigne du caractère postérieur de la cristallisation par rapport au pic de la déformation. Les âges obtenus peuvent donc être théoriquement plus jeunes que le paroxysme de la déformation, mais les incertitudes analytiques ne permettent pas de vérifier cette hypothèse.

### III. LA DATATION DES SEDIMENTS CARBONATES

III 1. SMITH, P.E. & FARQUHAR, R.M., 1989. **Direct dating of Phanerozoic sediments by the  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  method.** *Nature*, 341: 518-521.

#### Abstract:

Direct radiometric age determination of Phanerozoic carbonates has been a long-standing problem in geochronology. Rb-Sr and K-Ar dating schemes, commonly used to constrain the chronology of Phanerozoic sediments, have so far proved to be unsuccessful in dating these rocks because of their poor enrichment in radiogenic  $^{87}\text{Sr}$  and  $^{40}\text{Ar}$  and also because of analytical difficulties. Recent studies, have demonstrated that large amounts of radiogenic Pb exist in some carbonates and that they could be dated by the Pb-Pb method. However, the precision of this method is severely limited to samples having very high uranium to lead ratios because by the beginning of the Phanerozoic ( $\approx 590$  Myr ago) 98 % of  $^{235}\text{U}$  originally present in the Earth had decayed to  $^{207}\text{Pb}$ . Here we report the first isochron age of carbonates using the  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  method on corals. This method, which gives good accuracy even for low U concentrations, has great potential for the direct dating of sedimentary sequences and should be valuable for refining the Phanerozoic timescale.

#### But et méthodologie:

Le but de ce travail est de montrer l'utilisation de la méthode isochrone  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  pour dater des calcaires phanérozoïques (Givétien) ne possédant pas de hauts rapports U/Pb. Deux types de coraux (*Heliophyllum* et *Cystiphyllodes*) ont été analysés en U-Pb (sans détail sur la procédure analytique), ainsi que deux échantillons de calcaires.

#### Résultats:

Dans un diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-5A), l'ensemble des échantillons ne présente pas d'alignement net. Seuls les coraux du type *Heliophyllum* définissent une isochrone ( $374 \pm 11$  Ma, M.S.W.D. = 5,14), excepté Ark-8. Le système U-Pb du type *Cystiphyllodes* n'a pas évolué en système

clos, probablement à cause d'une structure poreuse facilitant la circulation de fluides (sauf Ark-12y).

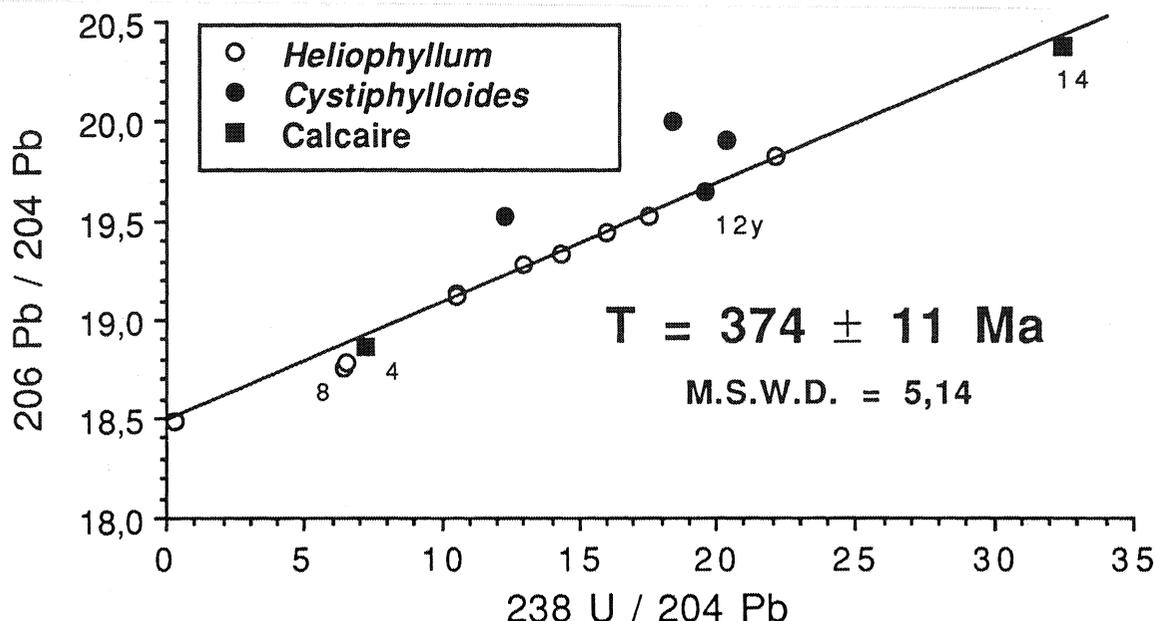


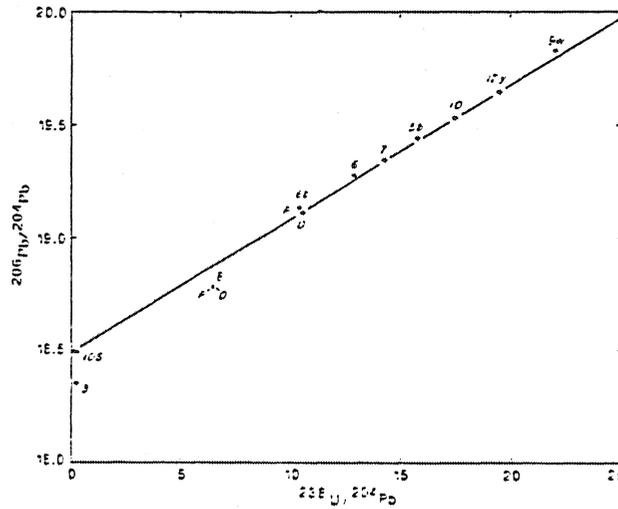
Figure III-5A: Isochrone  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  des calcaires coralliens de la formation Arkona (Givétien). D'après Smith et Farquhar (1989).

Si l'on inclut les deux échantillons de calcaires pour la régression, l'âge obtenu n'est pas sensiblement modifié:  $370 \pm 12 \text{ Ma}$ . Ces deux points n'ont pas été pris en compte alors que Ark-14 a la plus forte valeur de  $\mu$ . L'échantillon Ark-8, riche en pyrite, ne s'aligne pas sur l'isochrone.

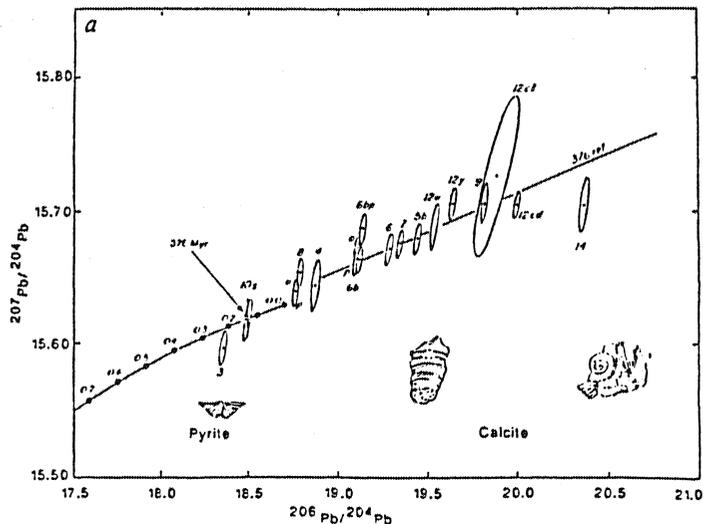
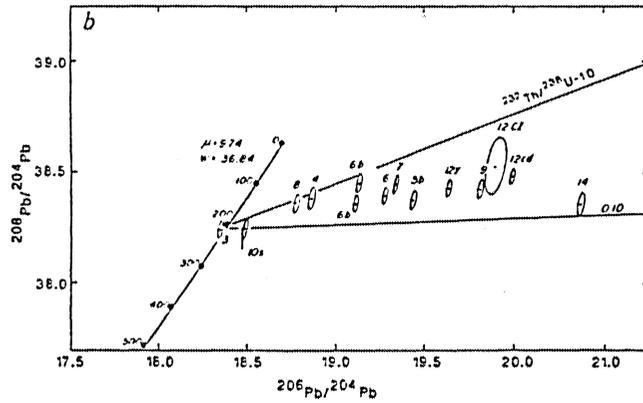
Selon les auteurs, la production de plomb radiogénique par désintégration de l'uranium est trop faible pour produire une isochrone dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-5B), mais les deux types de coraux définissent un alignement. La dispersion des points peut s'expliquer soit par une hétérogénéité initiale du plomb (surtout visible pour le rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), soit par une ouverture du système U-Pb. Les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , groupés entre 38,2 et 38,6, reflètent la quasi absence de thorium (Figure III-5B).

Figure III-5B

Diagrammes Pb-Pb et U-Pb des échantillons de la formation Arkona. Dans Smith et Farquhar (1989).



$^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  isochron plot for the corals giving an age of  $376 \pm 5$  Myr. Ark-8 (shown in duplicate) was not used in the regression of the points. Ark-3 represents the pyrite analysis from the brachiopod from the Arkona shale.



Pb-Pb isotope correlation plot for corals, rocks and pyrite from brachiopod from formations of the Arkona area. Uncertainty ellipses are given at the 95% confidence level. Initial Pb isotopic ratios for the corals are indicated with a cross.  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  -  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  correlation plot for Arkona corals. Straight lines show  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  values of 1.0 and 0.1.

Les points utilisés par les auteurs pour construire l'isochrone  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  définissent deux intercepts dans un diagramme de Wendt (1984):  $T_1 = 3406 \pm 1757$  Ma et  $T_2 = 361 \pm 27$  Ma ( $\chi = 1,53$ ) avec des incertitudes sur les rapports  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de 0,5 %, 0,05 % et 0,1 % respectivement. L'intercept  $T_2$  est en bon accord avec l'isochrone  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , la signification de l'intercept  $T_1$  reste à préciser. Il peut s'agir d'une composante sans signification géologique, liée au faible étalement des points. Si l'on ajoute les deux échantillons de calcaires, la précision est accrue:  $T_1 = 376 \pm 9$  Ma et  $T_2 = 3747 \pm 605$  Ma ( $\chi = 1,76$ ). Le genre *Cystiphilloides* ne définit pas de plan.

Ce travail montre la validité de la méthode U-Pb appliquée à des échantillons peu radiogéniques. L'isochrone  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  proposée par les auteurs repose sur une sélection des échantillons les moins poreux et les plus purs, représentant les faciès les moins remaniés diagénétiquement. C'est la première datation de carbonate sédimentaire montrant une évolution en système clos du couple U-Pb. La précision de l'âge obtenu ( $374 \pm 11$  Ma ou  $376 \pm 9$  Ma) semble toutefois peu satisfaisante pour améliorer l'échelle chronologique du Phanérozoïque.

Le genre *Heliophyllum* présente des teneurs en plomb de quelques centaines de ppb pour quelques dizaines de ppb d'uranium. Par rapport aux coraux actuels, les teneurs en uranium sont faibles, ce qui peut résulter d'une expulsion lors de la diagenèse.

III 2. JAHN, B.M., BERTRAND-SARFATI, J., MORIN, N., MACE, J, 1990. **Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup.** *Geology*, 18: 1211-1214.

**Abstract:**

Pb isotopic analyses of stromatolitic limestones from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal Dolomite) of South Africa give a late Archean isochron age of  $2557 \pm 49$  Ma (2 sigma) Ma. The new date significantly changes the position of the Archean-Proterozoic boundary in the Kaapvaal province and suggests that a possible division of the Transvaal Supergroup is necessary. It also resolves the long-standing controversy about the age of the Ventersdorp Supergroup, whose zircon U-Pb date of ca. 2.7 Ga must be more acceptable than the Rb-Sr dates of about 2.3 Ga. Our study provides a new example that demonstrates the great potential of employing the U-Pb systems of carbonate rocks for direct dating of sedimentary sequences.

But et méthodologie:

Le but de ce travail est la datation par la méthode Pb-Pb d'une séquence sédimentaire. Onze échantillons de calcaires dolomitiques (7 à 30% de dolomie) stromatolitiques rapportés au Protérozoïque inférieur ont été analysés en U-Pb (fractions solubles en HCl 1N).

Résultats:

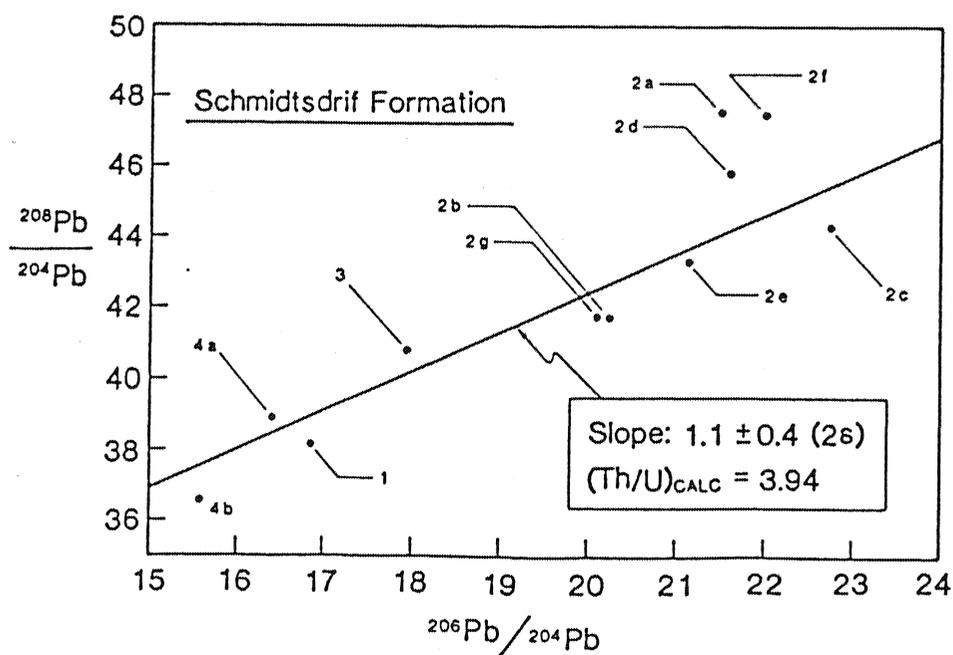
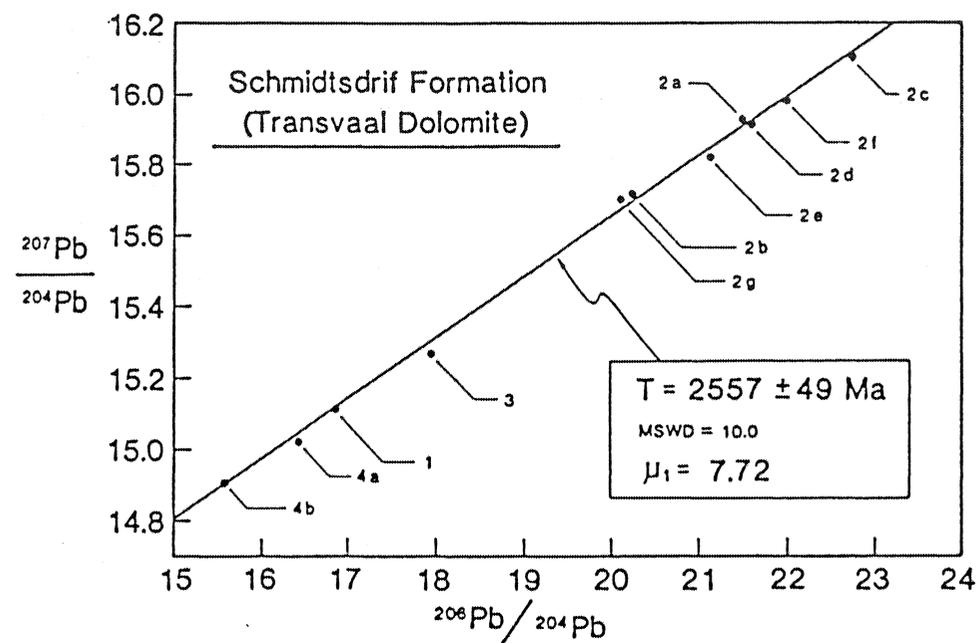
Les compositions isotopiques sont faiblement radiogéniques ( $16,4 < {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb} < 22,8$ ), mais définissent un alignement dans un diagramme  ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$  en fonction de  ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ . L'isochrone donne un âge de  $2557 \pm 49$  Ma (M.S.W.D. = 10@) (Figure III-6A), interprété comme étant l'âge de la diagenèse précoce ( $\approx$  sédimentation) de la formation. Cet âge s'intègre dans les données chronologiques existantes.

*Les diagrammes isochrones U-Pb (Figures III-6B et C) montrent une dispersion des données: la disposition des points au-dessus (ou à gauche) des isochrones de références rappelle celle*

des marbres de Taiwan (Figure III-2B). Les âges calculés à partir des échantillons 2b, 2e, 3, 4a et 4b ne sont pas géologiquement

Figure III-6A

Diagrammes Pb-Pb des calcaires de la formation Schmidtsdrif. Dans Jahn *et al.* (1990).



significatifs ( $5012 \pm 472$  Ma et  $3406 \pm 123$  Ma pour les couples  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  -  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  -  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  respectivement). Ils peuvent résulter d'une perte récente d'uranium, proportionnelle aux  $\mu$ , vieillissant les chronomètres, ou d'une évolution en deux stades des échantillons.

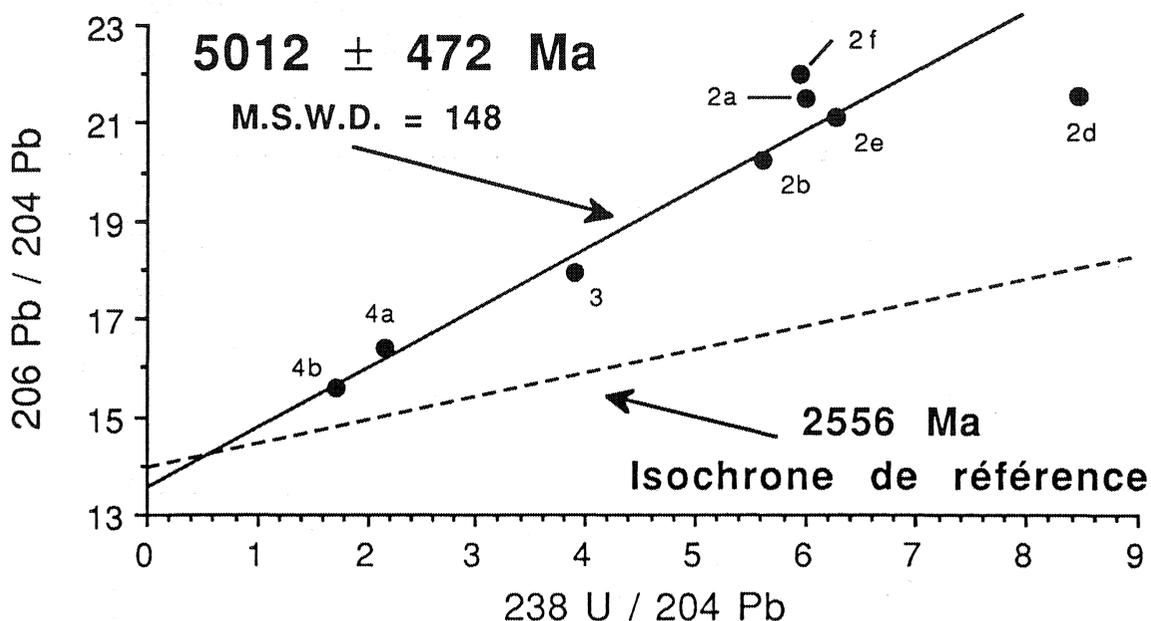


Figure III-6B: Diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  pour les stromatolites de la formation Schmidtsdrif. D'après Jahn et al. (1990).

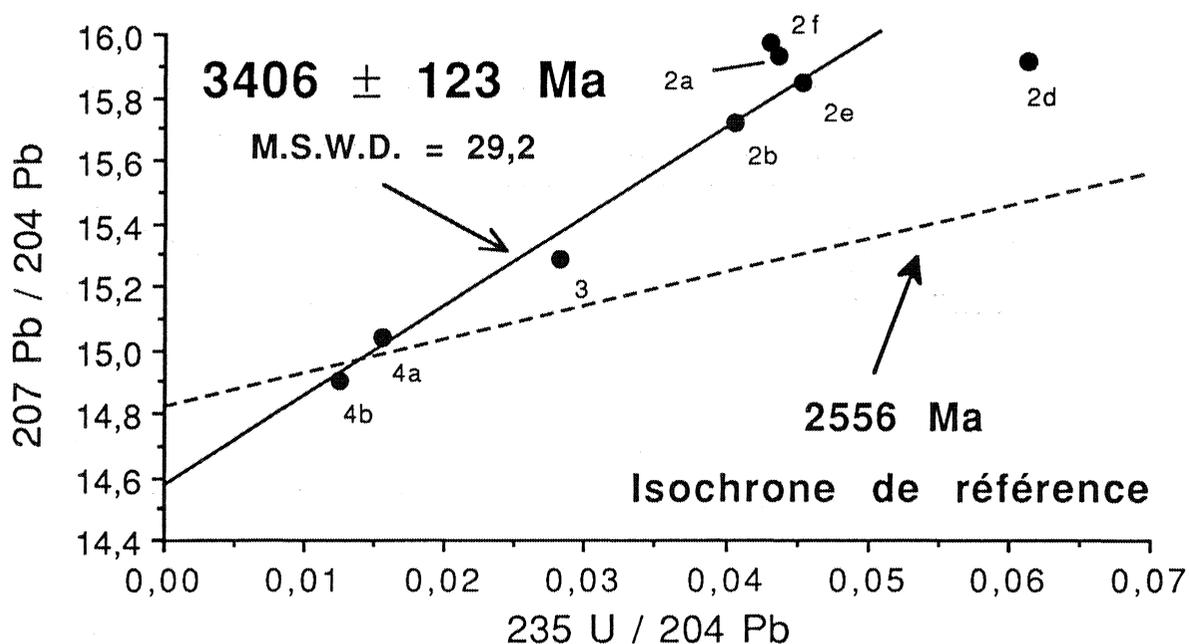


Figure III-6C: Diagramme isochrone  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$  pour les stromatolites de la formation Schmidtsdrif. D'après Jahn et al. (1990).

*Dans un diagramme de Wendt (1984), les points sont assez dispersés de part et d'autre d'un plan ( $\chi = 2,54$ ) présentant deux intercepts:  $T_1 = 2505 \pm 94$  Ma et  $T_2 = 216 \pm 342$  Ma (les incertitudes à  $2\sigma$  sont de 1 % sur  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ , 0,05 % sur  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et 0,1 % sur  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ).  $T_1$  est en accord avec l'âge Pb-Pb ( $2556 \pm 48$  Ma),  $T_2$  peut correspondre au départ de l'uranium, à une époque récente. L'événement géologique marquant de cette période est le volcanisme basique jurassique (Karoo) jalonnant les bras des jonctions triples du Bas-Zambeze et du Limpopo (Windley, 1986). La composition isotopique du plomb n'est pas ou peu affectée par cet événement.*

Une corrélation grossière existe entre les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-6A), correspondant à un rapport Th/U  $\approx 3,94$  ( $36,5 < ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 47,6$ ).

Les teneurs en uranium sont du même ordre de grandeur que dans les coraux dévoniens du travail précédent, mais les concentrations en plomb sont plus élevées (0,47 à 1,78 ppm). Malgré le faible étalement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , l'isochrone Pb-Pb permet de retrouver l'âge de la sédimentation, alors qu'une perturbation récente rend inutilisables les couples U-Pb. La composition isotopique initiale du plomb était homogène (faible écartement des données par rapport à l'isochrone) et les carbonates se sont comportés en système clos jusqu'à une période récente. Ce travail complète celui de Smith et Farquhar en montrant la possibilité de datation de séquences sédimentaires archéennes. Malgré la faible production de plomb radiogénique, la méthode Pb-Pb permet d'obtenir un âge significatif.

**III 3. DEWOLF, C.P., HALLIDAY, A.N, 1991. U-Pb dating of a remagnetized Paleozoic limestone. *Geophysical Research Letters*, 18(8): 1445-1448.**

**Abstract:**

The Upper Ordovician Trenton Group of New York State is one of a number of Appalachian limestones which yields paleomagnetic poles suggesting disturbance in the late Paleozoic. Calcite fractions dissolved from samples of the Trenton Limestone define a  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  age of  $454 \pm 8$  Ma (MSWD = 12,8) in excellent agreement with  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  and U-Pb ages for the deposition of the underlying Diecke Bentonite. This requires that the U-Pb system in the calcite has been preserved since deposition and early diagenesis. If late Paleozoic remagnetization of this limestone was induced by fluids, these fluids did not interact with significant amounts of carbonate. The apparent robustness of the U-Pb system, and the large spread in  $\mu$  values (18.17 - 118.8), offers potential precision of  $\pm 1$  Ma in determining the Paleozoic time scale.

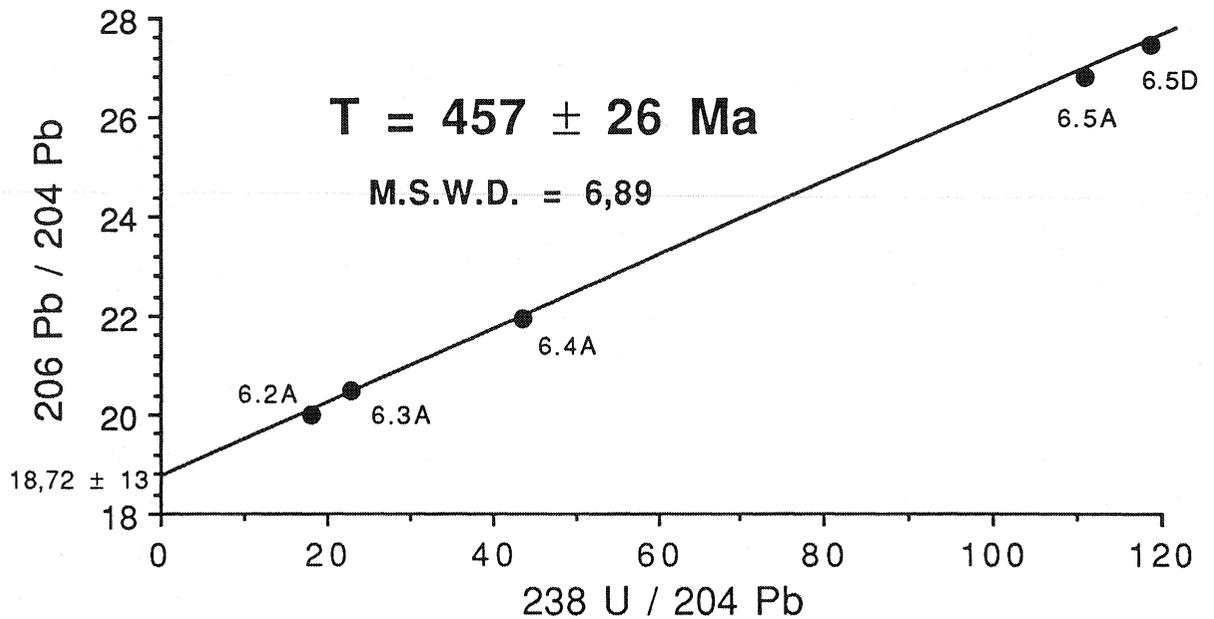
But et méthodologie:

Le but de ce travail est de tester le comportement du système U-Pb des carbonates lors d'un événement thermique. Cinq échantillons de calcaires ordoviciens ( $\approx 455$  Ma), remagnétisés au Paléozoïque supérieur (250-300 Ma), ont été dissous par de l'acide acétique: les fractions solubles ont été utilisées.

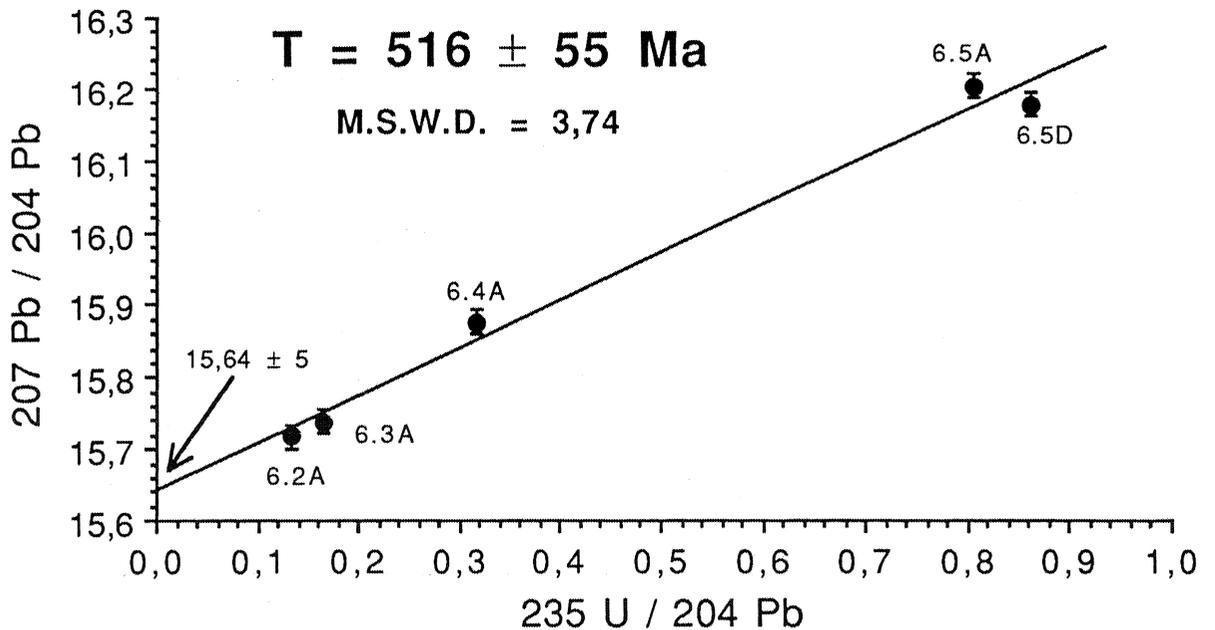
Résultats:

Les échantillons présentent un caractère faiblement radiogénique ( $20,0 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 27,5$ ), mais s'alignent dans les diagrammes U-Pb et Pb-Pb (Figures III-7A, B et C). *Les incertitudes sur les âges donnés par les auteurs (Figure III-7D) ne tiennent pas compte des M.S.W.D. (multiplication des  $\sigma$  par la racine carré du M.S.W.D. lorsque celui-ci est supérieur à 1). Les âges isochrones  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  et  $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  (Figures III-7A et III-7B) et Pb-Pb (Figure III-7C) sont concordants (aux incertitudes analytiques près), contrairement à ce qu'affirment les auteurs.*

L'âge le mieux contraint est donné par l'isochrone  $^{238}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$ ,  $457 \pm 26$  Ma et est interprété comme datant un épisode diagénétique peu éloigné de la sédimentation.



**Figure III-7A:** Diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  des calcaires du Groupe de Trenton (Ordovicien). D'après DeWolf et Halliday (1991).



**Figure III-7B:** Diagramme isochrone  $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  des calcaires du Groupe de Trenton (Ordovicien). D'après DeWolf et Halliday (1991).

La réhomogénéisation du plomb n'a pas été totale lors de cette recristallisation (âges  $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  et Pb-Pb imprécis), mais l'uranium et le plomb se sont comportés en système quasiment clos.

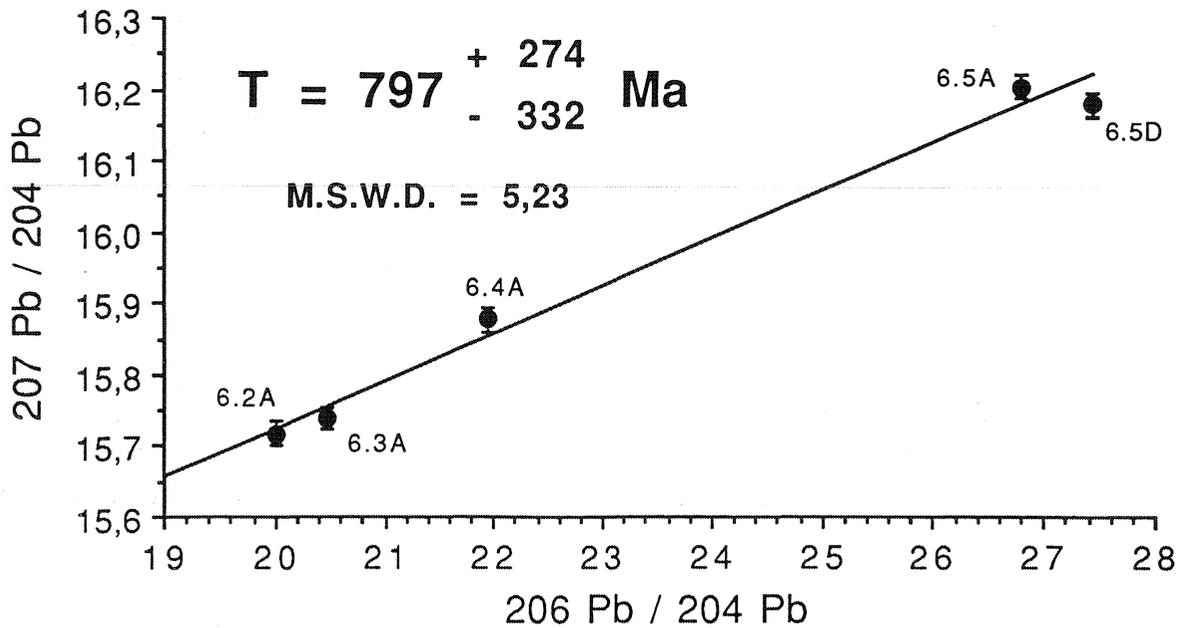


Figure III-7C: Diagramme Pb-Pb des calcaires du Groupe de Trenton (Ordovicien). D'après DeWolf et Halliday (1991).

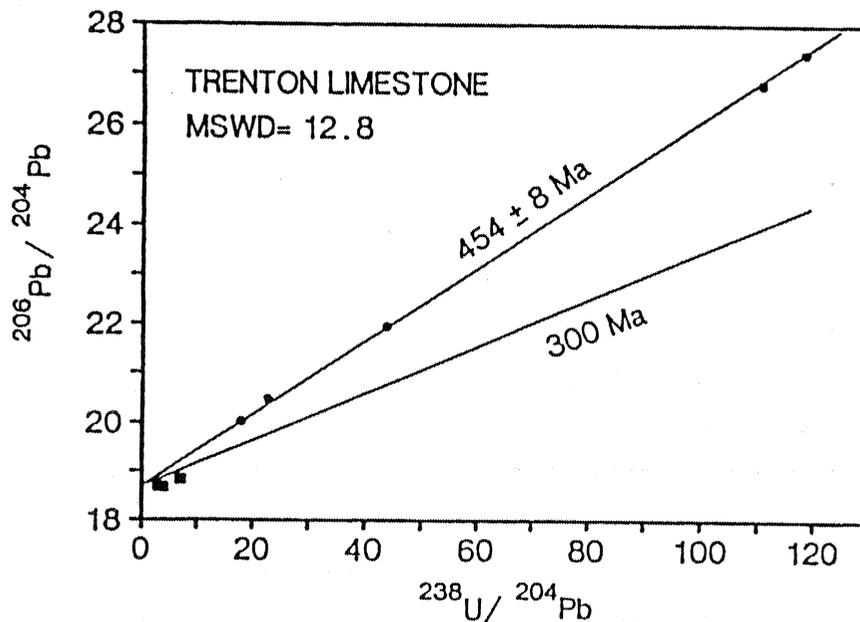


Figure III-7D.

Diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  présenté par DeWolf et Halliday (1991). L'incertitude sur l'âge ne tient pas compte de la valeur du M.S.W.D.

*La méthode de calcul de Wendt (1984), appliquée avec des incertitudes de 0,3 % sur  $^{238}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et 0,2 % sur la composition*

*isotopique du plomb, met en évidence un seul intercept à  $469 \pm 29$  Ma ( $\chi = 1,36$ ), qu'on ne peut distinguer de l'isochrone précédente.*

L'empreinte de la remagnétisation tardi-paléozoïque est donc invisible dans ce cas, aussi bien dans un modèle à un stade (isochrone  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ ) que dans un modèle à deux stades (méthode de Wendt, 1984). Le chronomètre U-Pb a évolué en système clos, préservant l'âge de la sédimentation. Les auteurs soulignent la recristallisation tardive de la roche (dolomitisation, incorporation de  $\text{Mn}^{2+}$ ). Cet événement diagénétique est peu éloigné de la sédimentation ou s'il s'agit de la remagnétisation tardi-Paléozoïque, sans influence sur la fraction carbonatée.

**III 4. SMITH, P.E., FARQUHAR, R.M., HANCOCK, R.G., 1991. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 105: 474-491.**

**Abstract:**

Carbonate rocks and corals from the Middle Devonian Lucas formation, Ontario have  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  ( $\mu$ ) values ranging from 132 to 559 and give concordant, apparent  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  and  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  ages in approximate agreement with the primary age of sedimentation. A carbonate rock from one part of the section gives an anomalously young age and contains patches of secondary calcite spar. This spar is predominantly pale purple under cathodoluminescence (CL) and contains 250-600 ppb U and 15-22 ppb Pb. The  $\mu$  values range from  $2 \times 10^3$ - $10^4$ , making the Pb very radiogenic. Apparent  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  ages range from 208 to 249 Ma and  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  (K) values from 0,005 to 0,040. The younger ages are correlated with an increase in orange CL and higher apparent K values.

The age scatter is attributed to mixing of a subordinate calcite spar which infiltrated the older spar. The young calcite is bright orange under CL, has 7200 ppb U,  $\mu$  of  $6.2 \times 10^4$ , a K of 0.23 and is dated at 45 Ma. The age of the older spar has been determined by a sequential dissolution technique. The resulting U-Pb data can be plotted as U-Pb "age spectra" and yield "plateau" dates ranging from  $231.5 \pm 1.4$  to  $244.9 \pm 1.6$  Ma and an integrated  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  age of  $238.2 \pm 1.1$  Ma. Also, the

sequential dissolution increases the  $\mu$  values progressively to  $\approx 5 \times 10^4$  making these ages independent of the initial Pb correction.

The occurrence of two young ages of diagenetic calcite in these strata is consistent with the idea of recurrent fluid activity along fracture zones in subsurface sediments in the Michigan Basin. This study shows that it is now possible to date secondary carbonate diagenesis by U-Pb and by inference to determine precisely the timing of activity on ancient fracture zones in carbonate rocks.

### But et méthodologie:

L'objet de ce travail est de dater les recristallisations diagénétiques affectant des sédiments du Dévonien moyen, (375-385 Ma) par des dissolutions successives en HCl 10N des échantillons. Il comporte deux parties: la première est une datation "classique" de la formation par la dissolution totale de la phase carbonatée, la deuxième cherche à mettre en évidence des diagenèses successives par la dissolution sélective du niveau recristallisé.

### Résultats:

Un premier lot de calcaires dolomitiques (2 échantillons), de calcaires (5 échantillons) et de coraux (2 échantillons) prélevés sur une dizaine de mètres de hauteur, ont été analysés en U-Pb. Les compositions isotopiques du plomb sont peu radiogéniques, avec des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  variant de  $\approx 22$  à  $\approx 51$ . *Dans un diagramme isochrone  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-8A), les points définissent un alignement (excepté l'échantillon de calcaire dolomitique a). L'âge obtenu,  $359 \pm 37$  Ma, correspond à l'âge stratigraphique, mais la dispersion des points est très forte (M.S.W.D. = 571). Les résultats sont présentés dans un diagramme  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ , qui évite la corrélation d'erreurs liée à l'emploi de  $^{204}\text{Pb}$  en dénominateur commun (Figure III-8B). En supposant une composition isotopique initiale  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,08 \pm 50$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,60 \pm 10$ , d'après le modèle de Stacey et Kramers (1975), on peut tracer des droites ayant valeur d'isochrones. Cette représentation ne permet pas une bonne visualisation de la dispersion des points, car les*

"isochrones" sont très proches les unes des autres pour des âges compris entre 350 et 450 Ma (Figure III-8B).

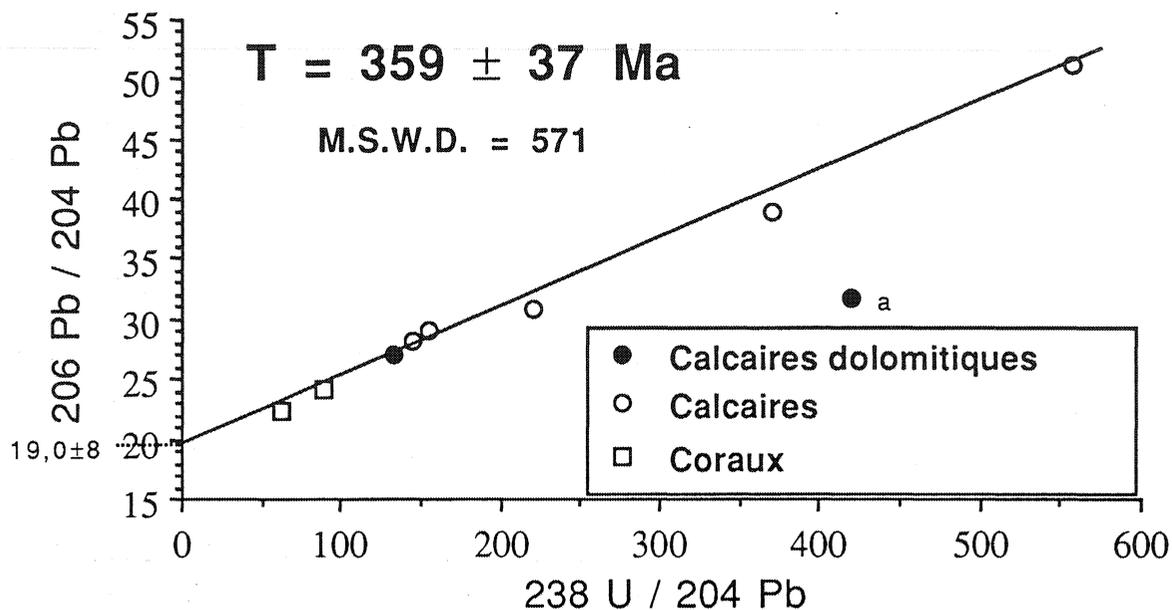


Figure III-8A: Diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  de la formation Lucas (Dévonien Moyen). D'après les données de Smith et al. (1991).

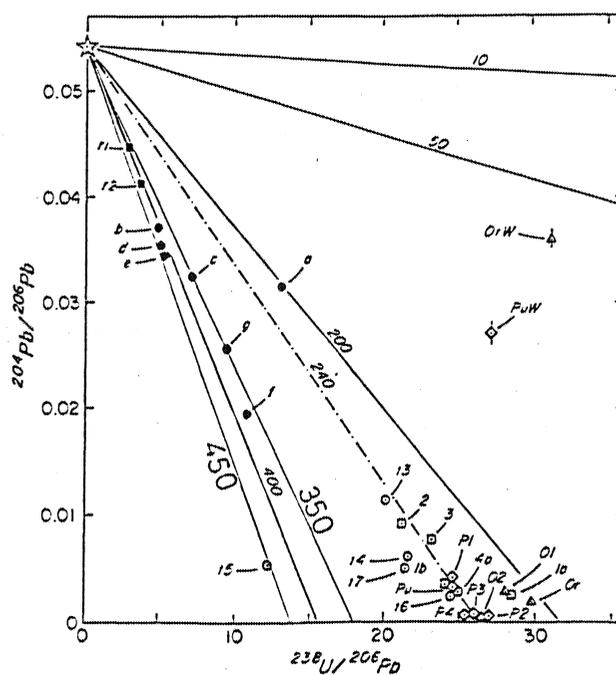


Figure III-8B:

Diagramme  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  des échantillons de la formation Lucas. Remarquer le rapprochement des isochrones vers des âges croissants. D'après Smith et al. (1991).

Le calcul des quantités de plomb radiogénique montre que les âges  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}$  varient de  $208 \pm 16$  ( $2\sigma$ ) à  $439 \pm 38$  Ma. Le niveau calcaire f, qui présente le caractère le plus radiogénique ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \approx 51$ ), est le plus compatible avec la stratigraphie:  $372 \pm 12$  Ma.

La dispersion des âges, qui sont pour la plupart trop vieux, est expliquée soit par une hétérogénéité initiale du plomb entre les échantillons, soit par une contamination de la solution d'attaque par un plomb radiogénique issu de la composante détritique de la roche. La composante insoluble des carbonates consiste en matériel silicaté, qui peut avoir une origine plus ancienne que le sédiment et avoir produit une quantité importante de plomb radiogénique. Lors de la dissolution de la phase carbonatée en HCl 10N, qui est un acide concentré, la mobilisation du plomb ancien va contaminer la solution. *Cette théorie semble confirmée par la disposition des données dans un diagramme de Wendt (1984) (excepté le niveau de calcaire dolomitique a), où l'on obtient deux intercepts. Un âge "ancien" de  $1528 \pm 184$  Ma peut correspondre à la composante détritique ancienne, tandis qu'un deuxième intercept  $T_2 = 370 \pm 9$  Ma ( $\chi = 3,80$ ) correspond à la sédimentation (ou à la diagenèse précoce du sédiment). Le même type de calcul produit des résultats similaires si l'on ne considère que les échantillons de calcaires, avec ou sans les coraux ou les calcaires dolomitiques.  $T_1$  donne toujours des âges protérozoïques moyens,  $T_2$  date la sédimentation vers  $\approx 375$  Ma. Une histoire diagénétique commune est donc évidente pour les calcaires et les coraux, ceux-ci ne contribuant pas d'une manière exagérée à la dispersion des données dans les diagrammes isochrones. La même observation peut-être faite pour le niveau de calcaire dolomitique b mais aucune information sédimentologique n'est donnée quand à l'origine de la dolomite.*

Le niveau a, qui est "radiogéniquement" plus jeune ( $208 \pm 16$  Ma) que les autres, ne se positionne pas sur un plan dans les calculs précédents. Ce calcaire dolomitique présente des recristallisations diffuses ou en veines, qui ont été aussi analysées. Les résultats seront discutés ultérieurement.

Dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-8C), un alignement grossier (M.S.W.D. = 38) ne permet

pas de calculer une isochrone de manière satisfaisante: l'âge de  $251 \pm 177$  Ma résulte du mélange entre le plomb des carbonates et des silicates détritiques.

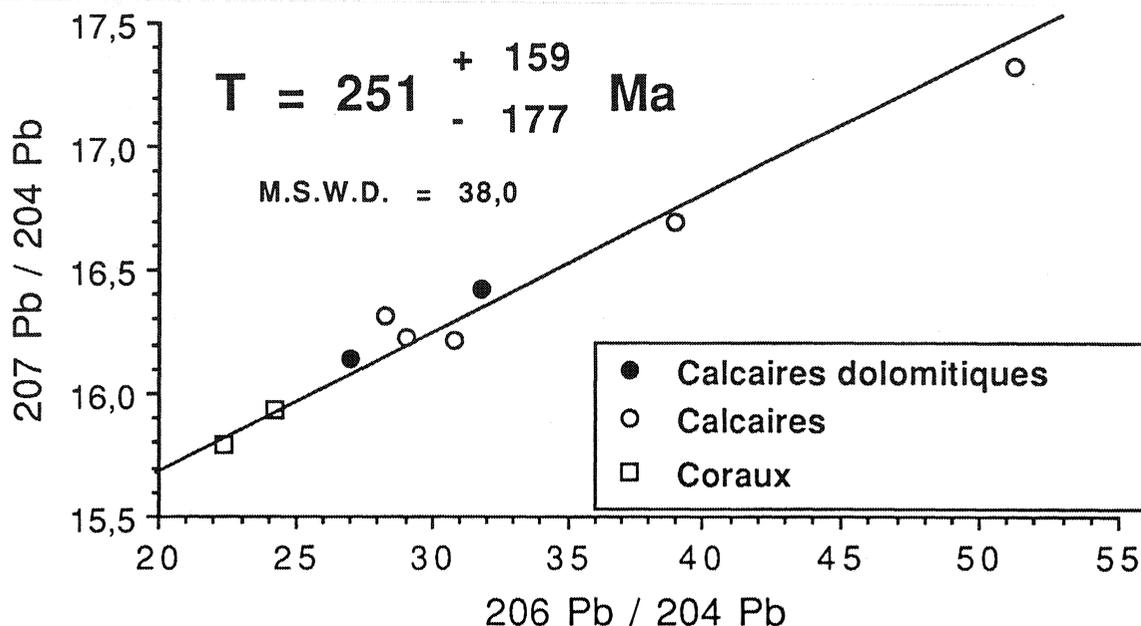


Figure III-8C: Diagramme isochrone Pb-Pb de la formation Lucas. D'après les données de Smith et al. (1991).

Les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ne présentent pas de caractère radiogénique. Le diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure III-8D) visualise la pauvreté des échantillons en thorium par rapport à l'uranium.

La première partie de cette étude met en évidence l'existence de plusieurs couples U-Pb dans les carbonates. La phase carbonatée (calcite ou dolomite) est authigène ou diagénétique, la phase silicatée (minéraux argileux, feldspaths...) est le plus souvent détritique. Lors de la sédimentation, les systèmes U-Pb des minéraux détritiques ne sont pas réinitialisés et conservent la signature chronologique de leurs sources. Lors de la dissolution de la roche par un acide concentré, le lessivage de ce plomb radiogénique vient perturber le plomb issu de la phase carbonatée. Les âges U-Pb obtenus par les méthodes isochrones se trouvent vieillis, mais les deux composantes peuvent être mises en évidence

par la méthode d'évolution en deux stades proposée par Wendt (1984).

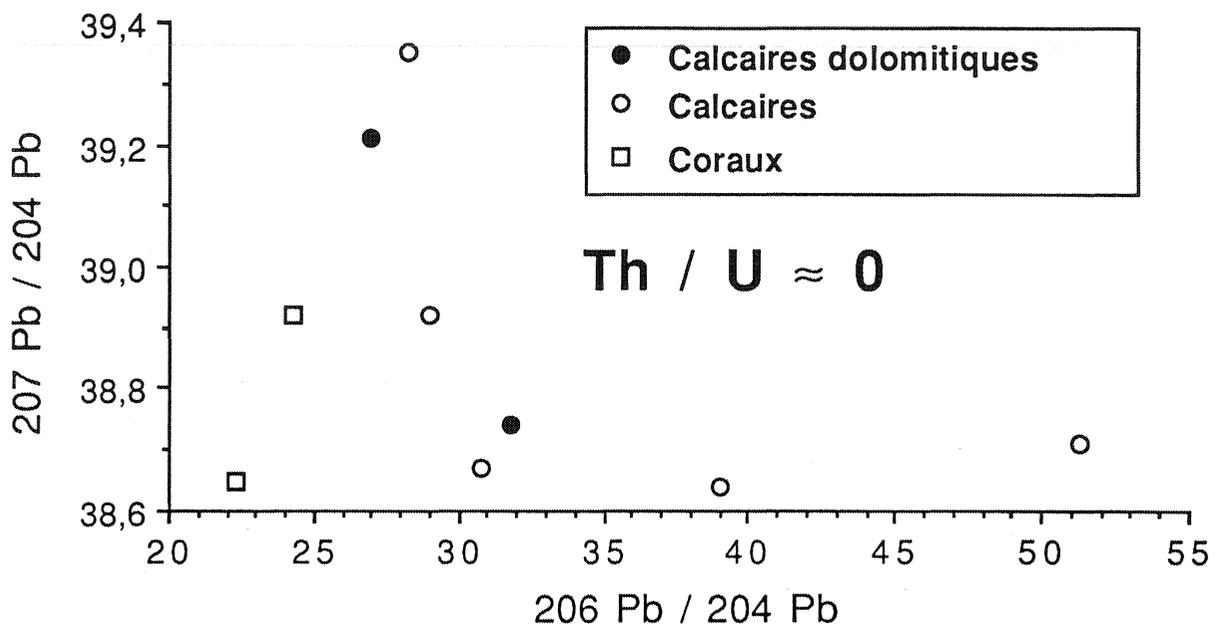


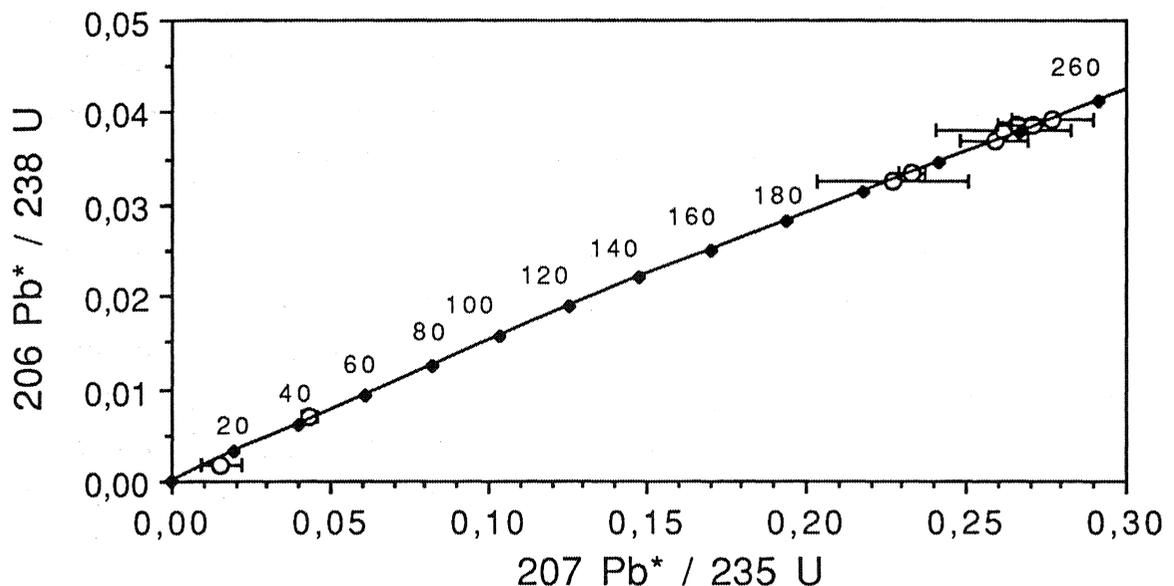
Figure III-8D: Diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour la formation Lucas. D'après Smith et al. (1991).

La deuxième partie de ce travail est la datation des recristallisations diagénétiques affectant le calcaire dolomitique du niveau a. L'uranium et le plomb ont été analysés dans les fraction solubles, après des dissolutions successives en HCl 10N.

Les compositions isotopiques du plomb sont assez radiogéniques, avec des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre  $\approx 26$  et  $\approx 824$ . Cette valeur est la plus haute de toutes les données de la littérature sur les carbonates. Dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , les points définissent une isochrone à  $160 \pm 139$  Ma (M.S.W.D. = 12,2). La large incertitude sur l'âge est attribuée par les auteurs à la difficulté de mesurer de faibles variations du rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour des échantillons de cet âge ( $\approx 200$  Ma). On peut au contraire remarquer que l'étalement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , entre 26 et 721, devrait permettre une excellente détermination de la pente de l'isochrone, sauf si le chronomètre U-Pb n'a pas évolué de manière simple (système clos ou évolution polyphasée). Pour un âge de 200 Ma et un rapport

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  maximum de 721, la variation du rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  doit atteindre environ 36. La table 3 dans Smith et al., 1991 ne présente que les rapports radiogéniques des échantillons. Le report des points dans les diagrammes isochrones classiques n'est pas possible, ce qui limite la discussion.

Les auteurs ont calculé les quantités de plomb radiogénique en supposant une composition isotopique initiale égale au modèle de Stacey et Kramers (1975) à 200 Ma. Les âges obtenus ont une distribution complexe, entre 10 et 267 Ma (d'après les rapports  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ ). Dans un diagramme Concordia (Figure III-9), les échantillons sont concordants, aux erreurs analytiques près. Les erreurs relativement élevées sur les rapports  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  et la quasi-linéarité de la Concordia pour le Phanérozoïque ne permettent pas de savoir si on a affaire à des échantillons d'âges variés ou à une perturbation récente du système U-Pb (perte en plomb). La méthode de calcul de Wendt (1984) permettrait peut-être d'apporter des informations plus précises.



**Figure III-9:** Positions concordantes des systèmes U-Pb\* associés aux recristallisations des calcites de la formation Lucas. D'après les données de Smith et al. (1991).

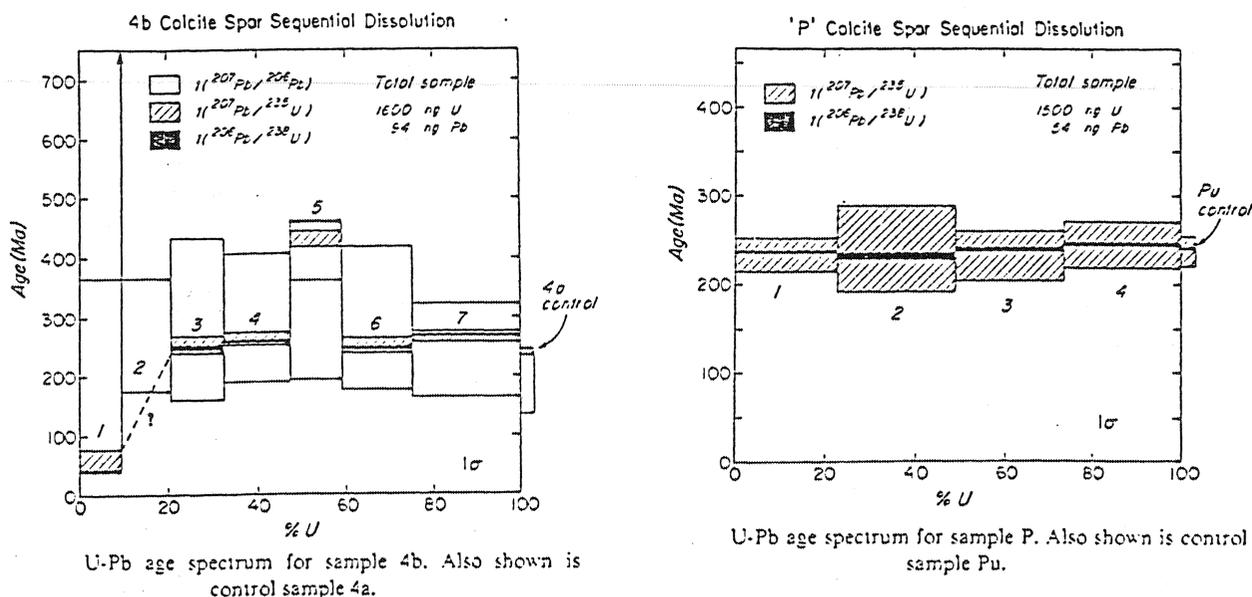
La dissolution successive par un acide concentré des échantillons fournit des résultats similaires, avec une corrélation

positive entre les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et l'intensité de l'attaque. L'interprétation qui en résulte (élimination lors des premières extractions d'une phase à faible  $\mu$ ) est incertaine, car la composition isotopique du plomb de pollution (blanc) est identique à celle choisie pour le plomb initial. Il se pourrait que la contribution de plomb commun actuel diminue au fur et à mesure de l'attaque. La phase silicatée détritique pourrait aussi contribuer de manière non négligeable à augmenter les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , comme on l'a indiqué dans la première partie. Les auteurs ont adopté une présentation originale des âges U-Pb, en reportant les âges en fonction de la quantité d'uranium libérée au cours des différentes attaques (Figure III-10). Cette présentation est similaire à celle des âges plateaux de la méthode  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ , mais les processus physiques de libération des éléments sont différents dans les deux méthodes. Pour l'argon, le chauffage libère des sites de plus en plus rétentifs; lors d'une dissolution en HCl 10N, il n'existe pas de contrôle strict des phases dissoutes. L'uranium et le plomb peuvent provenir d'une ou de plusieurs générations de calcite, de la libération de la matière organique, du lessivage des minéraux silicatés, des opaques... Chaque dissolution ne représente pas forcément un système U-Pb particulier. On peut remarquer aussi l'incertitude (à 1s) élevé qui ne permet pas de vraiment différencier dans le temps les différentes étapes.

La signification géologique des résultats n'est pas clairement établie. Deux épisodes diagénétiques, l'un vers 240 Ma, l'autre vers 45 Ma, sont déduits des âges  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ . Le premier événement correspondrait à une recristallisation lors de l'enfouissement de la roche, mais cette période correspond plutôt à un épisode d'uplift. La migration de fluides pourrait être responsable de cette recristallisation. Enfin, l'âge de 45 Ma n'est pas directement relié à un événement thermo-tectonique connu dans la région, mais est aussi assimilé à une période de circulation de fluides.

Figure III-10

Présentation des résultats U-Pb\* en "âges plateaux". Dans Smith *et al.* (1991).



Cette tentative de datation d'épisodes diagénetiques met en évidence quelques difficultés analytiques et méthodologiques inhérentes aux carbonates. Lorsque plusieurs générations sont présentes, la taille réduite des cristaux (quelques microns à quelques dizaines de microns) ne permet pas forcément une séparation mécanique. La dissolution par palier ne permet pas forcément d'extraire une phase après l'autre, surtout avec un acide concentré. Les faibles teneurs en plomb, de quelques dizaines de ppb, rendent les extractions très vulnérables face à la contamination. Pour des âges jeunes, la composition isotopique du plomb initial ne peut se distinguer du plomb de pollution actuel. L'interprétation des variations des rapports isotopiques est alors hasardeuse.

Au cours de cette étude, Smith *et al.* présentent les plus hauts rapports U/Pb ( $\mu \approx 5 \times 10^4$ ) mesurés dans les carbonates. La présentation des résultats analytiques ne permet pas de reporter les échantillons dans des diagrammes isochrones  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$ , ou d'utiliser la méthode de Wendt (1984). Le calcul des rapports radiogéniques est effectué en assignant une

large incertitude à la composition isotopique du plomb initial. La précision insuffisante des mesures rend les calculs d'âges peu précis et l'existence des deux épisodes diagénétiques avancée par les auteurs ne peut être prouvée.

### III 5. La datation des carbonates sédimentaires: conclusions

Les travaux cités ci-dessus mettent en évidence une caractéristique essentielle des carbonates sédimentaires, qui est la présence de rapports U/Pb variables. Les valeurs de  $\mu$  mesurées, de  $10^1$  à  $10^5$ , permettent, quels que soient les âges des sédiments (de 45 Ma à l'Archéen), la production de  $^{206}\text{Pb}^*$  et  $^{207}\text{Pb}^*$ . La modification de la composition isotopique du plomb qui en résulte est suffisante pour dater l'âge de fermeture du couple U-Pb.

Lorsque la roche n'a pas subi d'événement thermo-tectonique postérieur à sa formation, une isochrone  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  peut être obtenue. La production de  $^{207}\text{Pb}^*$  est parfois trop faible pour être utilisée dans une isochrone  $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$ . Pour la même raison, les âges Pb-Pb sont peu précis.

Dans le cas d'une évolution en deux stades (formation + épisode de recristallisation), les diagrammes isochrones U-Pb sont inutilisables. Les diagrammes Pb-Pb présentent de pseudo-isochrones, liées aux faibles modifications des rapports  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Le report des points dans un diagramme Concordia est sujet à une approximation sur la composition du plomb initial: la précision des âges s'en trouve lourdement pénalisée. La méthode de calcul proposée par Wendt (1984) offre alors une autre voie intéressante pour les rapports faiblement radiogéniques.

Les teneurs en plomb sont généralement faibles, de quelques dizaines de ppb à quelques ppm. La contamination des échantillons par du plomb commun lors de l'analyse ou simplement par un

lessivage météorique actuel, est susceptible de réduire les rapports isotopiques, donc de diminuer la résolution de la méthode. Un problème méthodologique se pose lors de l'extraction du système U-Pb: une roche carbonatée étant composée de une ou plusieurs générations de carbonate et d'une phase détritique, seul le chronomètre du carbonate doit être analysé. Lorsque l'on réalise une dissolution en acide concentré, un lessivage des minéraux silicatés provoque une contamination par un pôle détritique souvent plus ancien que le sédiment.

Dans le cas de plusieurs phases de recristallisation, les dissolutions successives d'un échantillon semble libérer des couples U-Pb différents.

L'incertitude sur les datations est comprise entre 10 et 20 Ma pour ces différents travaux. L'échelle chronologique du Phanérozoïque est établie avec une meilleure résolution, même pour le Paléozoïque (voir Harland *et al.*, 1982). La datation des carbonates par les méthodes U-Pb trouvera plutôt sa pleine utilité dans l'établissement d'une chronologie absolue des formations précambriennes. Les données chronologiques des séquences sédimentaires y étant rares, un vaste champ d'investigation est ouvert.

Un deuxième domaine d'application pourrait être trouvé dans la mise en évidence d'événements thermiques discrets mais susceptibles de faire recristalliser les carbonates. Les minéraux argileux étant sensibles à ces phénomènes, des datations conjointes Rb-Sr ou K-Ar sur argiles et U-Pb sur carbonates pourraient être envisagées.

#### IV. CONCLUSIONS

Les travaux précédents, sur les marbres comme sur les sédiments, mettent en évidence la présence de plomb radiogénique dans les carbonates.

Cette caractéristique est acquise lors de l'évolution en système clos de la roche, par accumulation des produits fils de la désintégration de l'uranium. Les conditions physico-chimiques du dépôt ou de la diagenèse précoce du sédiment vont régir l'incorporation des éléments traces: la variation des rapports U/Pb provient de la variation de ces conditions.

Les âges obtenus par les méthodes U-Pb ou Pb-Pb peuvent toujours être reliés à un événement géologique: sédimentation, diagenèse, métamorphisme. La faible résolution temporelle de la méthode (quelques dizaines de millions d'années) ne permet pas de discuter précisément de la signification des résultats obtenus. Par exemple, la précision des âges mesurés par Smith *et al.* (1991) n'est pas suffisante pour déterminer le nombre exact de recristallisations de la roche.

Dans tous les cas, cette imprécision sur les âges de dépôt ou de diagenèse rend l'utilisation de cette méthode peu intéressante pour améliorer la chronologie absolue du Phanérozoïque.







## CHAPITRE IV

### ETUDE Rb-Sr ET U-Pb DU PROTEROZOÏQUE MOYEN ET SUPERIEUR DU CRATON SINO-COREEN

#### I. INTRODUCTION

Les travaux précédents suggèrent que la datation de la sédimentation ou de la diagenèse d'une formation carbonatée est possible. Les âges sont géologiquement significatifs, mais les incertitudes sont généralement assez élevées: les domaines de confiance à  $2\sigma$  couvrent des intervalles de temps de 22 Ma (Smith et Farquhar, 1989), 52 Ma (DeWolf et Halliday, 1991), 18 Ma (Smith *et al.*, 1991) pour des âges paléozoïques. Cette précision n'est pas suffisante pour apporter des limites chronologiques nouvelles à l'échelle du Phanérozoïque. Même pour le Paléozoïque, la chronologie absolue des formations est définie avec une meilleure précision (voir Harland *et al.*, 1982; Odin, 1982).

Pour le Précambrien, la chronologie absolue des séquences sédimentaires, réalisée par des datations indirectes, est d'autant moins précise que les âges sont anciens. Le volume des dépôts est souvent considérable: par exemple, dans les grands bassins (3000 Ma - 1800 Ma) du craton Sud-Africain, 43 km de sédiments se sont accumulés dans les Supergroupes de Pongola, Dominion Reef, Witwatersrand, Ventersdorp, Transvaal et Waterberg-Matsap (Windley, 1986). Tous les boucliers anciens sont constitués ou recouverts par des formations (volcano-) sédimentaires; citons les ceintures de roches vertes archéennes ou Protérozoïque inférieur de la Baltique, Australie, Afrique centrale et du sud, de la plateforme russe, du Canada..., les bassins sédimentaires Protérozoïque

moyen et supérieur d'Amérique du Nord (Belt-Purcell Supergroup), d'Australie (Adelaidean System), d'Afrique de l'Ouest (bassin de Taoudeni), de Russie (Riphéen), de Chine... La datation directe de ces séquences permettrait d'établir une chronologie absolue du Protérozoïque et de l'Archéen, d'apporter des contraintes sur les temps d'ouverture des bassins, sur la tectonique des différentes régions, etc... Jahn *et al.* (1990) ont obtenu un âge archéen sur carbonate, relativement précis ( $\pm 50$  Ma, soit  $\approx \pm 2\%$  de l'âge). La faisabilité de la méthode étant démontrée, il reste toutefois à préciser la signification géologique des résultats. Obtient-on l'âge de la sédimentation, d'un épisode diagénétique plus ou moins postérieur au dépôt, ou d'une recristallisation liée à un événement thermo-tectonique global, indépendant de l'histoire sédimentologique "propre" du carbonate ? Ces questions ont été brièvement discutées lors des travaux antérieurs (voir le chapitre précédent), mais la résolution insuffisante de la méthode n'apporte pas de réponse précise. Il est donc particulièrement intéressant de tester cette méthode sur une séquence sédimentaire répondant aux critères suivants:

- a) suffisamment ancienne pour permettre l'accumulation de plomb radiogénique;
- b) assez puissante pour permettre des datations successives;
- c) en bon état de conservation;
- d) suffisamment bien contrainte dans le temps.

Les trois premières conditions sont remplies au moins par le Protérozoïque moyen et supérieur du craton Sino-Coréen, qui constitue le premier domaine d'étude de cette thèse: 9200 mètres de sédiments (dont 75% de carbonates) répartis entre  $\approx 1650$  Ma et  $\approx 800$  Ma, présentent une remarquable fraîcheur, liée à la stabilité de ce craton. Nous avons donc entrepris une étude systématique des différentes formations pour tester la cohérence des âges sur carbonates.

## II. CADRE GEOLOGIQUE

Le Protérozoïque moyen et supérieur (pré-Sinien) est largement distribué en Chine (Figure IV-1), sous forme d'un socle ou d'une couverture sédimentaire sur les cratons anciens. La Super-région continentale Nord-chinoise (craton Sino-Coréen) était caractérisée par une sédimentation stable, dominée par les carbonates. La succession la plus complète du Pré-Sinien se trouve à Jixian, à une centaine de kilomètre à l'est de Beijing, sur le versant sud de la chaîne du Yanshan. Environ 9200 mètres de sédiments, en succession régulière et continue, sont remarquablement exposés, avec la base reposant en discordance sur l'Archéen. Des plis d'amplitude kilométrique résultent de la structuration terminale mésozoïque de la Chine et constituent les seules traces de déformation de la série. Quelques batholites granitiques dans la région de Beijing intrudent cette couverture et sont attribués à l'événement précédent.

Le stratotype de Jixian est divisé en trois groupes, Changcheng, Jixian et Qingbaikou, du bas vers le haut (Figure IV-2). La lithologie des différentes formations a été décrite par Chen et Zhang (1983) et Yang *et al.* (1986), seuls les principaux traits sont donnés ci-dessous. D'une manière générale, la sédimentation correspond à celle d'un aulacogène, débutant par des apports grossiers fluviaux, puis argilo-carbonatés. Le milieu de dépôt reste sous une faible profondeur d'eau, avec des émergences fréquentes (Song et Gao, 1985). De nombreux fossiles ont été décrits dans ces formations, notamment des stromatolites (Liang *et al.*, 1985; Cao, 1991), des microfossiles (Zhang, 1984) mais aussi des mégafossiles (Hofmann et Chen, 1981; Du et Tian, 1985; Walter *et al.*, 1990).

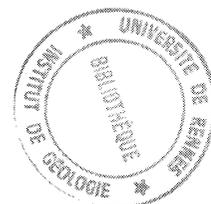
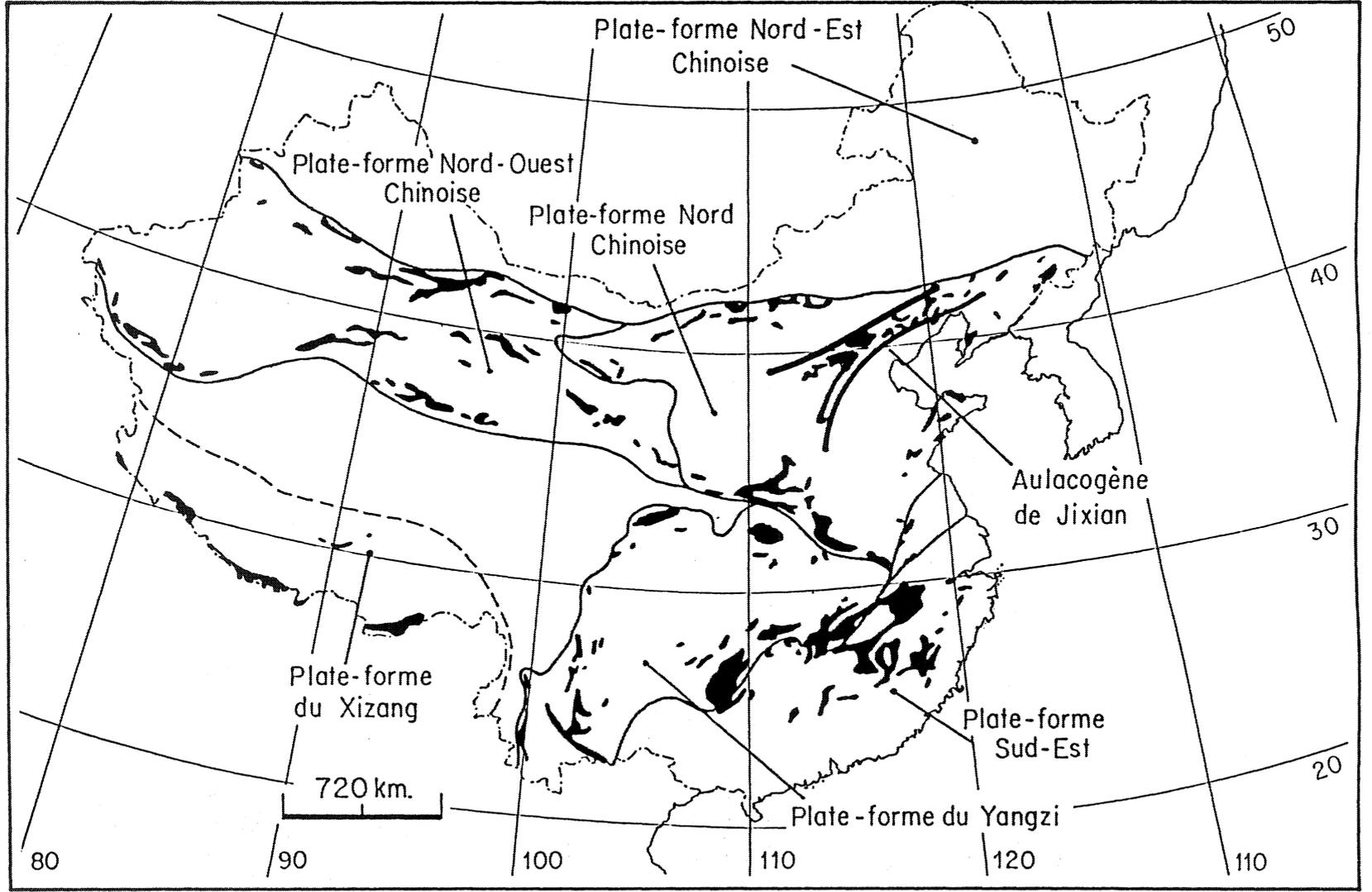


Figure IV-1  
Répartition du Protérozoïque moyen et supérieur (Pré-Sinien) en Chine.  
D'après Wang (1986).



## II 1. Groupe de CHANGCHENG

### Formation Changzhougou (850m):

Cette formation débute par des conglomérats à galets de quartz et des sables grossiers feldspathiques et/ou quartzeux, correspondant à des épandages fluvio-deltaïques. Vers le sommet de la formation, le matériel devient plus fin, avec des sables d'origine marine. La profondeur d'eau était faible.

### Formation Chuanlingou (890 m):

Elle est principalement constituée d'argiles (illites) déposées sous des faciès supra à intertidaux à la base, puis intertidaux à subtidaux vers le sommet. Les intercalations de lentilles sableuses sont fréquentes à la base et au sommet. A Pangjapu (Nord-Est de Beijing), il existe quelques minces niveaux de dolomies.

### Formation Tuanshanzi (520 m):

La formation Tuanshanzi comprend les premiers carbonates du Groupe de Changcheng, qui sont des dolomicrites silicifiées. La proportion de matériel clastique augmente lorsque l'on monte vers le haut de la formation, les termes sommitaux étant des dolomies sableuses ou des sables dolomitiques. Le carbonate est une dolomite ferrifère, la pyrite est présente dans les niveaux riches en matière organique. Des laminations stromatolitiques (*Stratifera*, *Gruneria*, *Kussiella*) ou de tempêtes sont reconnues.

### Formation Dahongyu (410 m):

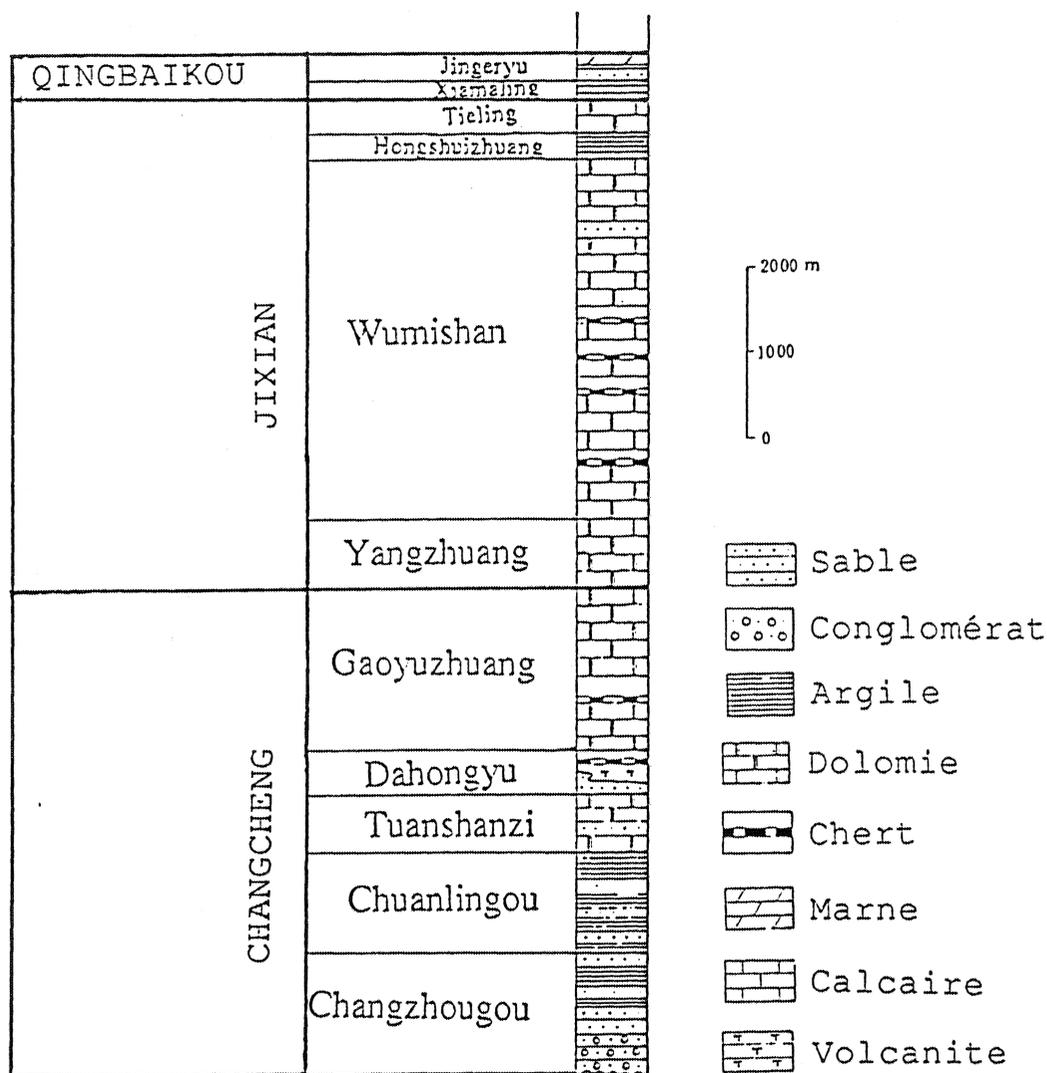
La formation Dahongyu débute par des sables quartzeux et des dolomies sableuses, intercalés avec des argiles sableuses. Dans la partie médiane, trois importantes éruptions volcaniques (aérienne et sous-marine) de trachyte hyperpotassique trahissent l'instabilité du bassin. La partie supérieure de la formation est composée de dolomies à cherts. La présence de *Conophyton* est signalée.

### Formation Gaoyuzhuang (1590):

La base de cette formation est caractérisée par des dolomies à cherts, des niveaux de lentilles de dololutite et dolorudite

intercalés avec des dolomicrites et des argiles. Un horizon de dolomie sableuse riche en manganèse marque la transition vers des dolomies massives plus ou moins silicifiées. Les assemblages de stromatolites comprennent *Microconigera*, *Microstylus* et *Scyphus*.

**Figure IV-2:**  
Log stratigraphique du stratotype de Jixian.  
D'après Wang (1986).



Archéen

## II 2. Groupe de JIXIAN

### Formation Yangzhuang (710 m):

C'est aussi une formation carbonatée, riche en dolomies bariolées rouges.

### Formation Wumishan (3400 m):

C'est la plus puissante formation de ce stratotype, elle est divisée en quatre membres, du bas vers le haut:

(1) *le membre Lozhuang (610 m)*, qui est une alternance de dolomicrites blanches, de dolosparites et dolomicrites à cherts avec des intercalations de dolomies riches en matière organique;

(2) *le membre Mopanyu (990 m)*, qui débute par des dolomicrites argileuses, avec des niveaux de cherts, la partie supérieure contenant des épais niveaux de dolomies bitumineuses et se terminant par un niveau oolithique silicifié;

(3) *le membre Ershilipu (950 m)*, qui est une succession monotone de dolomicrites argileuses, de dolomies calcitiques grises avec des horizons de cherts noirs caractérise cette sous-formation;

(4) *le membre Shoanpoling (850 m)*, qui débute par un niveau de sable blanc dolomitique et passe à des bancs de dolomies grises calcitiques à cherts, intercalés avec des dolomies stromatolitiques bitumineuses. Les cherts disparaissent dans le haut de cette sous-formation, qui se termine par un banc de dolomie stromatolitique à glauconie.

### Formation Hongshuizhuang (130 m):

Elle est constituée d'argiles noires, avec de fines intercalations de dolomies, de plus en plus puissantes vers le haut.

### Formation Tieling (170 m):

Quelques niveaux de dolomie manganésifère sont intercalés dans des bancs de sables et d'argiles jaunes-vertes dans la partie inférieure de cette formation. La partie supérieure montre l'apparition massive de calcaires micritiques plus ou moins argileux, renfermant des faunes abondantes de stromatolites (*Baicalia*, *Anabaria*, *Tielingella*, *Scupulimorpha*, *Conophyton*, *Conicodomenia* entre autres).

### II 3. Groupe de QINGBAIKOU

#### Formation Xiamaling (170 m):

Elle est constituée d'une suite d'argiles jaunes-vertes ou grises et de lentilles sableuses, déposées sous une faible profondeur d'eau (faciès supratidal à intertidal).

#### Formation Jingeryu (200 m):

Elle débute par un conglomérat recouvert par des argiles vertes arkosiques, puis passe à un niveau de sable arkosique à glauconie. Des argiles noires viennent cacheter la partie inférieure de cette formation, qui se termine par une succession de calcaires de couleurs variées, déposés en faciès subtidal. Son sommet n'est pas exprimé à Jixian, le Cambrien reposant en discordance sur cette formation; la période du Sinien (Vendien) correspond à un "up-lift" généralisé du craton Sino-Coréen.

Une description complète des échantillons prélevés à proximité de Jixian et Pangjapu est donnée dans l'annexe I, avec leurs positions sur la colonne stratigraphique (en mètres par rapport au socle).

### III. CHRONOLOGIE ABSOLUE DES FORMATIONS

La chronologie absolue des dépôts du Pré-Sinien n'est pas connue avec certitude. Quelques limites sont apportées par les données de géologie régionale et par quelques âges radiométriques sur les sédiments, par ailleurs discutables. Des arguments paléontologiques permettent d'établir des corrélations faunistiques avec d'autres terrains protérozoïques, notamment le Riphéen de la plate-forme russe. L'échelle chronométrique pour cette période est celle proposée par Keller (1979), qui est basée sur une compilation des "meilleures" données et interprétations géochronologiques sur le Précambrien d' U.R.S.S.

Walter *et al.* (1990) notent la similarité des assemblages stromatolitiques du Groupe de Changcheng avec ceux du Riphéen inférieur (Burzien:  $1600 \pm 50$  Ma -  $1400 \pm 50$  Ma). La même similitude est observée par Cao (1991) entre le Groupe de Jixian et le Riphéen moyen (Yurmatin:  $1400 \pm 50$  Ma -  $1050 \pm 50$  Ma). Lu et Li (1991) placent le Groupe de Qingbaikou entre  $1050 \pm 50$  Ma et  $800 \pm 50$  Ma, ce qui correspond au Riphéen supérieur (Karatau plus Kudash); le Vendien serait alors analogue au Sinien.

Une controverse existe cependant sur la limite inférieure du Groupe de Changcheng, placée par les auteurs chinois vers 1800 - 1900 Ma (Chen *et al.*, 1981; Liang *et al.*, 1985; Cao, 1991; Lu et Li, 1991), sur la base d'âges radiométriques douteux (voir ci-dessous), alors que le Riphéen inférieur débiterait vers  $1650 \pm 50$  Ma (Keller, 1979). Dans le craton Sino-Coréen, le substratum gneissique archéen a subi plusieurs épisodes tectono-métamorphiques, dont le dernier est daté vers 1,7 Ga. Deux isochrones Rb-Sr internes sur des granulites donnent des âges de  $1740 \pm 27$  Ma et  $1682 \pm 48$  Ma (Jahn et Zhang, 1984), correspondant à l'orogène Luliang. Cette phase majeure de structuration crustale a réuni les boucliers archéens du nord de la Chine pour former le craton Nord-Chinois (Wang et Qiao, 1987). Wang (1989) a analysé par la méthode  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$  des veines de quartz métamorphiques, érodées et sédimentées sous forme de galets dans les conglomérats de la formation Changzhougou. L'argon dégazé à hautes températures ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) présente une bonne corrélation entre les rapports  $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$  et  $^{38}\text{Cl}/^{39}\text{Ar}$ : un âge isochrone de  $1744 \pm 97$  Ma date la fermeture du chronomètre K-Ar des quartz métamorphiques (200 ppm de K). La sédimentation du Groupe de Changcheng, discordante sur ce substratum, ne peut donc avoir plus de 1,7 Ga. Cette limite est en accord avec celle proposée pour le Riphéen inférieur.

Quelques tentatives de datation directe du stratotype de Jixian ont été réalisées par les géologues chinois dans les années 1970, mais les données publiées par le Gueyang Institute of Geochemistry (1977) laissent planer quelques doutes sur la signification des résultats.

Nous avons recalculé les isochrones U-Pb et Pb-Pb avec les constantes de Steiger et Jäger (1977), en attribuant une incertitude analytique de 2% ( $2\sigma$ ) sur les rapports U/Pb et 0,2% ( $2\sigma$ ) sur les compositions isotopiques du plomb. De la même manière, les âges K-Ar ont été recalculés avec les nouvelles constantes, mais la précision analytique est inconnue. Les données concernant la région de Jixian sont reprises Table IV-1.

a) Des argiles noires, prélevées dans la partie supérieure de la formation Chuanlingou, ont été analysées par la méthode U-Pb. Les auteurs ont obtenu un âge Pb-Pb de 1922 Ma et en choisissant une composition isotopique initiale "protérozoïque" du plomb ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,28$  et  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,18$ ), ont calculé une discordia dans le diagramme  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  versus  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ . Les intercepts avec la Concordia sont 0 et 1910 Ma. Un âge de  $\approx 1,9$  Ga est attribué à la sédimentation de cette formation. Selon nos calculs, l'âge Pb-Pb est de  $1881 \pm 414$  Ma (M.S.W.D. = 24,8) et nous avons utilisé le diagramme de Wendt (1984) pour les données U-Pb en raison du caractère faiblement radiogénique du plomb ( $16,6 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 24$ ). Un plan recoupe la concordia à  $-22 \pm 54$  Ma et  $1872 \pm 92$  Ma ( $\chi = 4,89$ ), confirmant la perte de plomb récente, grossièrement mise en évidence dans le diagramme Concordia de Wetherill (1956). L'âge Protérozoïque inférieur correspond selon nous à la mémoire de l'origine détritique des argiles, formées à partir de silicates anciens (Archéen à Protérozoïque inférieur ?) du socle polymétamorphique. Cet âge de  $\approx 1,88$  Ga est significativement plus ancien que la limite inférieure de la sédimentation du Groupe de Changcheng ( $\approx 1,7$  Ga), donc géologiquement non significatif.

b) Trois échantillons de dolomie riche en phosphore (apatite ?) de la formation Tuanshanzi ont été étudiés par la méthode U-Pb. Dans un diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ , ils définissent (selon les auteurs) une isochrone à 1776 Ma. Cette "isochrone" à trois points a été calculée sans pondération des données et correspond en fait à un âge de  $1501 + 751 / -850$  Ma (M.S.W.D. = 1272). La valeur très élevée du M.S.W.D. démontre la mauvaise qualité de l'alignement qui ne permet pas de discuter la

Table IV-1: Données U-Pb et K-Ar sur le Stratotype de Jixian  
in Gueyang Institute of Geochemistry, 1977  
Les âges U-Pb et K-Ar sont recalculés avec les constantes  
de Steiger et Jaeger (1977) et Tatsumoto et al. (1973)

### FORMATION CHUANLINGOU (ARGILES)

Echantillon	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$
ZT-67	20,50	15,77	38,48	22,59
ZT-122	23,98	16,21	40,77	100,88
ZT-125	18,18	15,48	39,97	61,58
ZT-58	16,65	15,39	37,89	14,90
ZT-431	20,42	15,66	40,44	32,08
ZT-445	21,98	15,98	39,79	36,46

### FORMATION TUANSHANZI (DOLOMIES)

Echantillon	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$
ZT-028	268,42	35,19	39,00	870,72
ZT-030	21,86	15,93	42,51	43,07
ZT-061	43,66	12,96	25,71	191,55

### FORMATION GAOYUZHANG (GALENES)

Echantillon	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Age modèle To=4,43 Ga	Age modèle To=4,57 Ga
ZT-51a	16,98	15,96	1489,2	1035,4
ZT-51b	16,91	15,79	1386,9	916,0
XL	16,68	15,68	1437,7	975,3

### DONNEES POTASSIUM-ARGON (GLAUCONITES)

Echantillon	Formation	$^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$	Age (Ma)	Moyenne
ZT-06mag.	JINGERYU	0,0603	819	837
ZT-06HL	JINGERYU	0,0610	828	
ZT-07mag.	JINGERYU	0,0643	863	
ZT-01mag.	TIELING	0,0869	1089	1140
ZT-01HL	TIELING	0,0888	1107	
ZT-33mag.	TIELING	0,0906	1124	
ZT-33HL	TIELING	0,0976	1187	
ZT-33HL	TIELING	0,0930	1146	
ZT-33mag.	TIELING	0,0934	1149	
ZT-33mag.	TIELING	0,0966	1178	
ZT-39mag.	DAHONGYU	0,1435	1556	1581
Zt-39mag.	DAHONGYU	0,1511	1611	
ZT-40	DAHONGYU	0,1464	1577	

signification de cet âge. On peut remarquer par ailleurs la composition isotopique aberrante de l'échantillon ZT-061 qui présente un rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  inférieur au plomb primordial terrestre et un rapport  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  anormalement bas ( $\approx 13$ ).

c) Trois galènes stratiformes prélevées dans la formation Gaoyuzhuang donnent des âges modèles (évolution en un stade) compris entre 1387 et 1489 Ma (recalculés avec les nouvelles constantes). Ces résultats ont été obtenus suivant le modèle ancien de Doe et Stacey (1974) où l'âge de la Terre est estimé à 4,43 Ga. Si l'on utilise un âge de 4,57 Ga, les âges modèles sont alors compris entre 916 Ma et 1035 Ma, incompatibles avec un âge Riphéen inférieur (Burzien) de la sédimentation. Une variation de 140 Ma sur l'âge de la Terre induit une variation de 450 Ma sur les âges modèles des galènes. Cette méthode n'apporte pas de données fiables sur les âges de dépôts des sédiments.

d) Plusieurs fractions de glauconites ont été extraites des formations Jingeryu, Tieling et Dahongyu. Les analyses K-Ar donnent des âges en bon accord avec les divisions du Riphéen, soient 837 Ma, 1100 Ma et 1581 Ma pour les trois formations précitées. Malheureusement, aucune indication n'étant fournie sur la précision analytique, les incertitudes sur ces âges sont inconnues. La préservation des glauconites à la base de la séquence sédimentaire et l'obtention d'âges géologiquement significatifs confirment le bon état des formations, notamment l'absence d'événement métamorphique.

Ces premières mesures radiométriques sur le Pré-Sinien n'apportent pas d'information intéressante sur les âges des différentes formations. Seuls les résultats K-Ar sur glauconites (sous réserve de connaître leur précision) sont en accord avec les principales divisions du Protérozoïque.

Ye *et al.* (1984) ont utilisé des apatites de la formation Changzhougou pour cerner l'âge de la sédimentation. Les données U-Pb ne sont pas présentées avec leurs incertitudes, mais les

rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont assez radiogéniques, entre 67 et 565 (Table IV-2). Les auteurs ont ainsi calculé un âge Pb-Pb de  $1635 \pm 26$  Ma en accord avec un âge Concordia de 1635 Ma, représentant la diagenèse du sédiment. En attribuant une incertitude analytique de 0,2% ( $2\sigma$ ) sur la composition isotopique du plomb, l'âge  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est confirmé ( $1650 \pm 61$  Ma) mais il existe une forte dispersion des données (M.S.W.D. = 1478). Aucune indication sur la correction de plomb initial n'étant fournie, le diagramme de Wendt (1984) donne deux intercepts,  $T_1 = 1647 \pm 4$  Ma et  $T_2 = 223 \pm 26$  Ma ( $\chi = 25,8$ ).  $T_1$  est la fermeture du système U-Pb des apatites,  $T_2$  peut correspondre à une perte récente en uranium (les âges  $\text{Pb}^*/\text{U}$  et  $\text{Pb}^*/\text{Pb}^*$  publiés par les auteurs sont en accord avec cette hypothèse). A notre connaissance, les apatites sédimentaires n'ont pas été souvent utilisées pour dater la sédimentation ou des épisodes diagénétiques. Toutefois, les résultats obtenus pour la formation Changzhougou sont en accord avec le cadre géologique si l'on considère que l'âge d'environ 1650 Ma est un événement diagénétique responsable de la fermeture du couple U-Pb. Cet épisode est postérieur à l'orogène Luliang et contemporain du début du Riphéen inférieur: s'il correspond à une diagenèse du sédiment, il pose une limite supérieure pour le dépôt de cette formation.

Enfin, Lu et Li (1991) ont publié un âge de  $1625 \pm 6$  Ma ( $2\sigma$ ) pour la mise en place d'un épanchement trachytique syn-sédimentaire dans la formation Dahongyu. Les analyses U-Pb sur monozircon ont été réalisées dans un laboratoire expérimenté (Australian National University, Canberra, Australie). Deux populations de zircons ont été reconnues, l'une limpide automorphe, l'autre translucide avec des formes arrondies. Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  mesurés sont compris entre 119 et 5692 (Table IV-3). La première population est concordante et définit un âge Protérozoïque moyen de  $1625 \pm 6$  Ma, la deuxième population est discordante avec des âges  $\text{Pb}^*/\text{U}$  Protérozoïque inférieur (2300 - 2400 Ma). Ces résultats sont interprétés selon un modèle de contamination du magma par une composante protérozoïque inférieur lors de sa mise en place (1625 Ma).

Table IV-2: Données U-Pb des apatites de la Formation Changzhougou (d'après Ye et al., 1984)

Echantillon	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb	U (ppm)	Pb (ppm)
281193	292,18	45,17	73,41	44,427	22,125
281194	564,76	70,88	86,88	63,663	22,974
281195	495,22	64,00	139,86	73,743	33,876
281195-5	483,45	62,73	138,24	73,957	35,344
281196	282,66	42,99	140,50	27,946	14,544
281197	204,75	34,71	64,91	23,281	16,475
281197-8	258,25	40,83	175,90	24,631	15,605
281198	67,34	20,42	64,07	29,305	21,687

Table IV-3: Données U-Pb sur zircon de la formation Dahongyu (dans Lu et Li, 1991)  
Incertitudes à 2 sigma

Zircon	206 Pb / 204 Pb mesuré	206Pb*/ 238U	207Pb*/ 235U	207Pb*/ 206Pb*	Ages apparents (Ma)		
					T 206Pb*/ 238U	T 207Pb*/ 235U	T 207Pb*/ 206Pb*
1	273	0,2967 ± 0,0202	4,151 ± 0,325	0,10146 ± 0,00374	1675 ± 101	1664 ± 66	1651 ± 70
2	5692	0,2883 ± 0,0102	4,021 ± 0,144	0,10114 ± 0,00053	1633 ± 51	1638 ± 30	1645 ± 10
3	191	0,2746 ± 0,0061	3,790 ± 0,087	0,10012 ± 0,00054	1564 ± 31	1591 ± 19	1626 ± 10
4	920	0,2843 ± 0,0510	3,851 ± 0,075	0,09824 ± 0,00068	1613 ± 261	1604 ± 16	1591 ± 13
5	119	0,4192 ± 0,0195	9,023 ± 0,426	0,15611 ± 0,00110	2257 ± 89	2340 ± 44	2414 ± 12
6	1011	0,3526 ± 0,0066	7,833 ± 0,149	0,16123 ± 0,00045	1947 ± 32	2213 ± 17	2469 ± 5
7	473	0,4053 ± 0,0137	8,435 ± 0,288	0,15095 ± 0,00065	2193 ± 63	2279 ± 31	2357 ± 8
8	990	0,4112 ± 0,0049	8,832 ± 0,106	0,15578 ± 0,00025	2220 ± 22	2321 ± 11	2410 ± 2

Ce niveau volcano-sédimentaire est le seul repère permettant d'apporter une limite chronologique fiable (zircon) pour le Groupe de Changcheng. Un échantillonnage sommaire de ce trachyte a permis d'extraire quelques zircons suffisamment grands (quelques dizaines de  $\mu$ ) pour utiliser la méthode d'évaporation directe de Kober (1987). Les masses 206, 207 et 208 ont été mesurées en multicollecion statique sur cages de Faraday, la masse 204 sur multiplicateur d'électrons à compteur d'ions. Le fractionnement lié à la thermo-ionisation n'est pas connu. Seul un zircon limpide et bien cristallisé a été analysé avec succès, à cause de la mauvaise maîtrise de cette technique (Septembre 1990). Les 20 mesures réalisées (Table IV-4) fournissent des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  entre

Table IV-4: Composition isotopique du plomb d'un zircon de la formation Dahongyu. Mesure par évaporation directe

Mesure	Rapports mesurés		Rapports calculés	
	$^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}^* / ^{206}\text{Pb}^* \text{ (A)}$	$^{207}\text{Pb}^* / ^{206}\text{Pb}^* \text{ (B)}$
1	2646,55	0,10440	0,09920	0,09920
2	2638,39	0,10450	0,09928	0,09928
3	2635,76	0,10443	0,09921	0,09921
4	2644,28	0,10453	0,09933	0,09933
5	2621,68	0,10465	0,09940	0,09940
6	2583,21	0,10471	0,09938	0,09938
7	3468,85	0,10345	0,09948	0,09948
8	3463,94	0,10336	0,09938	0,09938
9	3485,87	0,10349	0,09954	0,09954
10	3432,59	0,10354	0,09953	0,09953
11	3441,80	0,10354	0,09953	0,09954
12	3480,03	0,10363	0,09967	0,09967
13	3496,13	0,10378	0,09984	0,09984
14	3550,43	0,10364	0,09976	0,09976
15	3502,92	0,10381	0,09988	0,09988
16	3522,31	0,10377	0,09987	0,09987
17	3508,03	0,10370	0,09977	0,09977
18	3594,17	0,10395	0,10012	0,10012
19	3585,77	0,10384	0,10000	0,10000
20	3527,79	0,10398	0,10008	0,10008
		Moyenne :	0,09961 0,00014	T = 1617 Ma ± 3 Ma

Composition isotopique du plomb initial:

(A)  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,959$

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,358$

(B)  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,700$

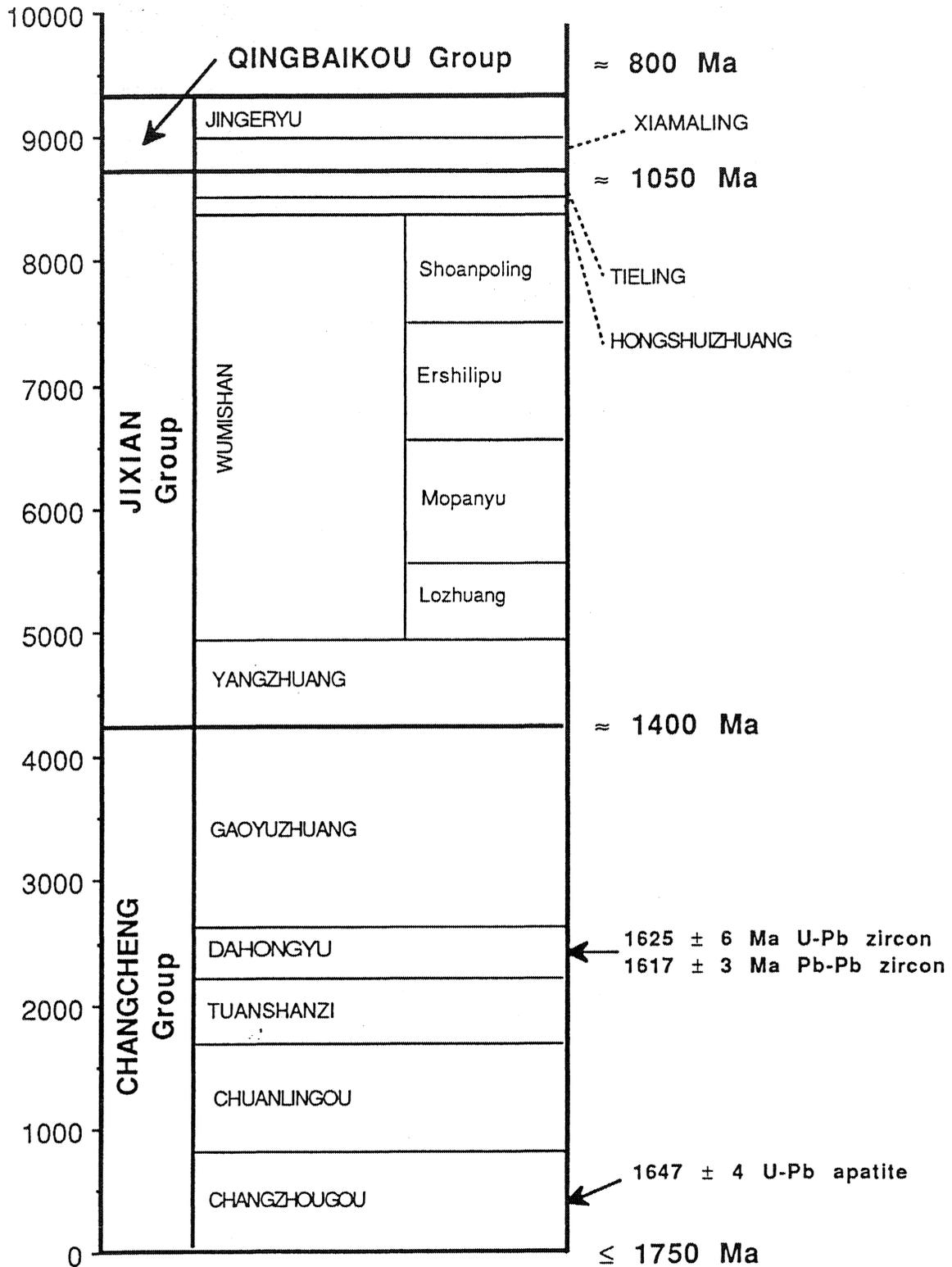
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,628$

$\approx 2580$  et  $\approx 3590$ . Le rapport  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  n'est pas affecté par le choix de la composition isotopique du plomb initial (modèle de Stacey et Kramers, 1974): cas A:  $T = 1600$  Ma, cas B:  $T = 0$  Ma. Un âge modèle de  $1617 \pm 3$  Ma ( $2\sigma$ ) est ainsi obtenu, en accord avec les données U-Pb de Lu et Li (1991). Un âge de  $\approx 1620$  Ma pour le dépôt de la formation Dahongyu est cohérent avec le Riphéen inférieur et avec les résultats U-Pb sur apatite de la formation Changzhougou ( $1647 \pm 4$  Ma). On peut remarquer que les âges K-Ar sur glauconites obtenus par le Gueyang Institute of Geochemistry (1977), sous réserve de connaître leur précision, sont proches de l'âge des zircons (Table IV-1).

En résumé (Figure IV-3), les données chronologiques existantes permettent de fixer les principales divisions du stratotype de Jixian, par comparaison avec le Riphéen de la plateforme russe. La limite entre le Groupe de Changcheng et le Groupe de Jixian est placée à  $1400 \pm 50$  Ma, et  $1050 \pm 50$  Ma pour la limite entre le Groupe de Jixian et le Groupe de Qingbaikou. La sédimentation du Groupe de Changcheng ne peut être plus ancienne que  $\approx 1,75$  Ga (orogène Luliang); l'âge U-Pb de formation des apatites de la formation Changzhougou est de  $1647 \pm 4$  Ma, la mise en place d'un trachyte syn-sédimentaire dans la formation Dahongyu est datée sur monozircon à environ 1620 Ma.

Figure IV-3

Limites chronologiques des divisions du stratotype de Jixian, par comparaison avec le Riphéen de la plate-forme russe.



## IV. ETUDE PRELIMINAIRE PAR LA METHODE Pb-Pb

Une étude préliminaire de quelques niveaux du Groupe de Changcheng a été réalisée pour détecter la présence de plomb radiogénique dans les dolomies et évaluer les problèmes méthodologiques et analytiques posés par ces roches. Les formations étudiées sont celles de Tuanshanzi et de Gaoyuzhuang, dont les échantillons proviennent de Pangjapu, à une centaine de kilomètres au nord-ouest de Beijing. La colonne stratigraphique est identique à celle de Jixian, avec simplement une réduction des épaisseurs.

### IV 1. Résultats analytiques:

Les compositions isotopiques du plomb, mesurées dans les fractions solubles en HCl 6N, sont présentées dans la Table IV-5. Pour éviter des répétitions fastidieuses dans tous les tableaux d'analyse, les techniques de séparation chimique et la précision des mesures pour les méthodes Rb-Sr, U-Pb et Pb-Pb, sont données dans l'Annexe II.

#### Formation Tuanshanzi:

Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont groupés entre 16,7 et 23,1, sauf pour l'échantillon T1 dont plusieurs graviers montrent une composition radiogénique ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 84,5$  pour T1 D). Les points s'alignent dans un diagramme isochrone  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure IV-4A), définissant un âge de  $1488 \pm 15$  Ma (M.S.W.D. = 20,0). Située sous la formation Dahongyu, la formation Tuanshanzi ne peut pas être plus jeune que 1620 Ma. L'âge Pb-Pb sur carbonate peut donc être assigné à un événement diagénétique (recristallisation, dolomitisation ?) tardif.

L'isochrone est contrôlée par l'échantillon T1 qui présente un net enrichissement en uranium par rapport au thorium (Figure IV-

4B). Les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , entre 36,2 et 44,1, témoignent de la présence de thorium au sein de la fraction soluble en HCl 6N.

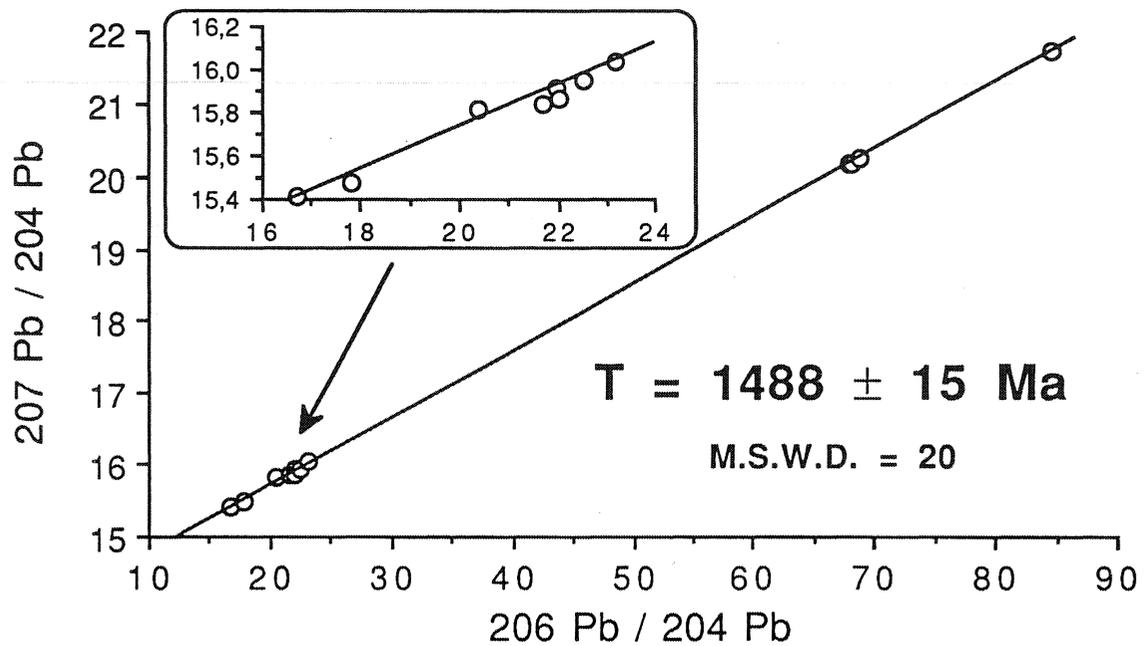


Figure IV-4A: Diagramme isochrone Pb-Pb pour la formation Tuanshanzi à Pangjapu. Fractions solubles en HCl 6N.

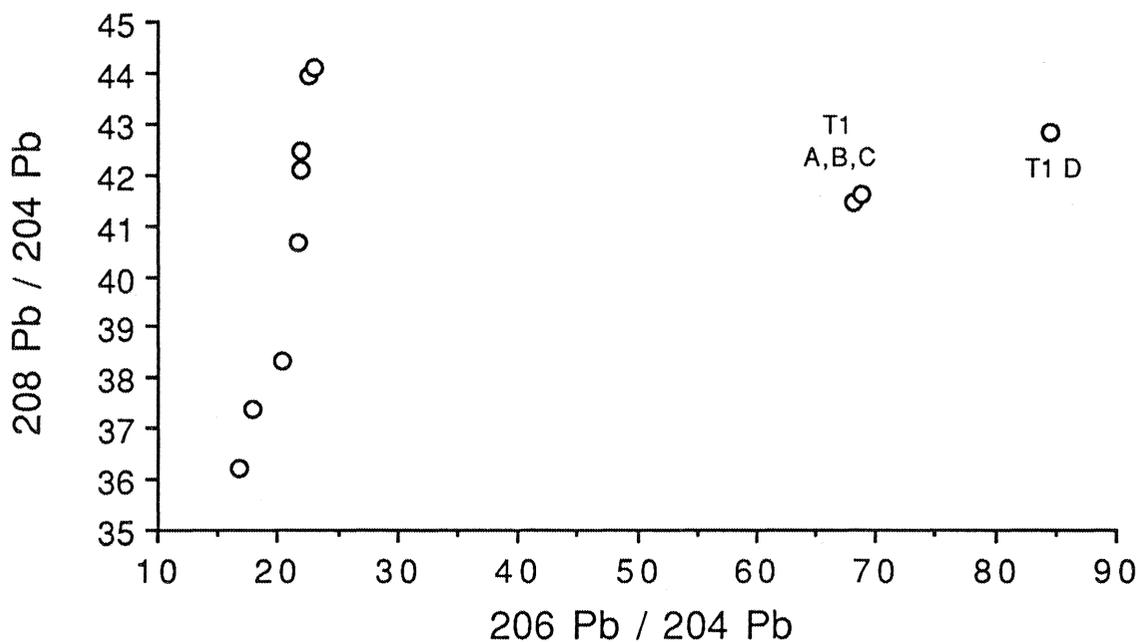


Figure IV-4B: Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour la formation Tuanshanzi à Pangjapu.

Formation Gaoyuzhuang:

Le caractère radiogénique des échantillons de cette formation est plus fréquent, mais les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sont moins élevés (entre 18,1 et 30,3). Ce faible étalement des points et une dispersion relativement forte dans les diagrammes Pb-Pb (Figures IV-5A et B) ne permettent pas un bon contrôle de la pente de l'isochrone: l'âge Pb-Pb de  $1428 \pm 114$  Ma (M.S.W.D. = 36,9) couvre un intervalle de temps trop élevé pour qu'on lui attribue avec certitude un événement géologique.

Table IV-5

Composition isotopique du plomb soluble en HCl 6N dans les formations Gaoyuzhuang et Tuanshanzi à Pangjapu.

Formation Gaoyuzhuang			
ECHANTILLON	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb
G1.6S	21,349	15,950	40,759
G2.6S	28,209	16,577	50,318
G3.6S	23,675	16,153	45,669
G4.6S	21,136	15,914	43,148
G5.6S	30,346	16,757	52,791
G6A.6S	18,127	15,603	37,462
G6B.6S	18,083	15,585	37,637
G7.6S	24,047	16,205	47,582
G8.6S	18,423	15,717	38,060
G9.6S	22,319	16,072	43,471
G10.6S	26,619	16,353	56,201
G11.6S	19,297	15,742	39,627
G12.6S	22,678	16,126	43,951
G13.6S	19,466	15,718	38,237
G14.6S	18,539	15,662	38,536
G21.6S	30,552	16,703	55,311

Formation Tuanshanzi			
ECHANTILLON	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb
T 1 A.6S	68,055	20,158	41,434
T 1 B.6S	68,779	20,259	41,596
T 1 C.6S	68,047	20,162	41,470
T 1 D.6S	84,548	21,755	42,815
T 3.6S	22,519	15,949	43,959
T 4.6S	17,816	15,481	37,388
T 6 A.6S	22,015	15,868	42,109
T 6 B.6S	23,181	16,041	44,114
T 6 C.6S	21,955	15,913	42,465
T 8.6S	21,676	15,843	40,648
T 17.6S	16,703	15,412	36,215
T 18.6S	20,375	15,807	38,344

L'ordre de grandeur correspond toutefois à l'âge présumé de la formation Gaoyuzhuang. Comme pour la formation Tuanshanzi, les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  élevés dénotent la présence de thorium dans les solutions d'attaque.

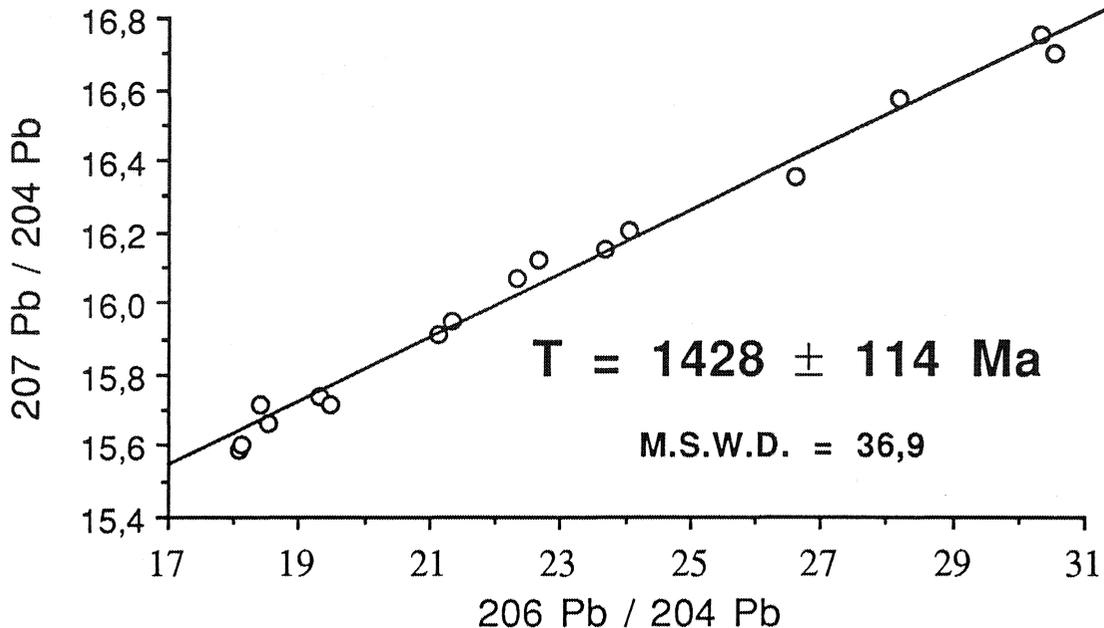


Figure IV-5A: Diagramme isochrone Pb-Pb pour la formation Gaoyuzhuang à Pangjapu. Fractions solubles en HCl 6N.

Ce bref aperçu sur le Groupe de Changcheng soulève plusieurs questions, notamment sur l'origine du plomb analysé: travaille-t-on uniquement sur la phase carbonatée de la roche, ou y-a-t-il un mélange entre plusieurs phases ? Pourquoi mesure-t-on des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  élevés, alors qu'un carbonate en équilibre avec l'eau de mer ne contient pas de thorium ? La dispersion des points provient-elle, comme avancé par d'autres auteurs (Moorbath *et al.*, 1987; Jahn, 1988; Smith et Farquhar, 1989; Smith *et al.*, 1991), d'une hétérogénéité initiale du plomb ? Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons d'abord voulu contraindre notre technique de travail, en assurant l'absence de tout biais dans la séparation de la phase carbonatée des autres constituants de la roche.

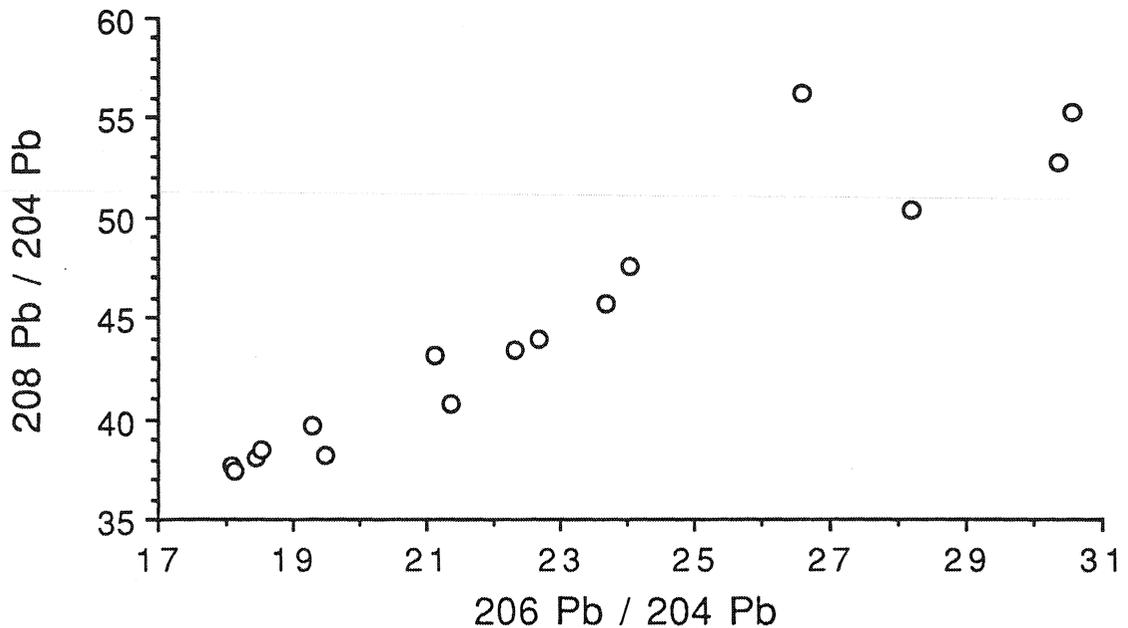


Figure IV-5B: Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour la formation Gaoyuzhuang à Pangjapu. Fractions solubles en HCl 6N.

## IV 2. Conséquences méthodologiques

### a) Introduction:

L'application des méthodes de datations U-Pb aux carbonates nécessite une adaptation des techniques existantes d'extraction de l'uranium et du plomb. Ces dernières ont été développées essentiellement pour des roches ou des minéraux silicatés, les sédiments carbonatés (au sens minéral du terme) posent quelques problèmes spécifiques. Un carbonate (métamorphique ou non) est un mélange de phases d'origines différentes: détritique, authigène, diagénétique. Comme les méthodes K-Ar (Ar-Ar) et Rb-Sr, les méthodes U-Pb ou Pb-Pb doivent être appliquées aux composantes authigènes ou diagénétiques, pour dater la sédimentation ou la recristallisation de la roche, suivant le but recherché. Les problèmes posés par les phases détritiques ont été présentés dans le Chapitre I sur l'emploi des minéraux argileux.

Dans un calcaire ou une dolomie, la phase carbonatée peut avoir en partie une origine détritique (intraclastes ou lithoclastes), mais est le plus souvent formée lors de la

sédimentation (authigène) ou peu de temps après (diagenèse précoce). Dans ce dernier cas, la transformation minéralogique aragonite (ou calcite magnésienne) en calcite peu magnésienne stable est un processus de dissolution - recristallisation. Nous pouvons donc postuler, en première approximation, que toute la phase carbonatée recristallise lors des premiers stades de la diagenèse. C'est donc sur ce minéral que doivent porter les extractions d'uranium et de plomb.

#### b) Séparation de la phase carbonatée:

La séparation du carbonate des autres constituants peut difficilement être réalisée par les méthodes usuelles de séparation des minéraux (liqueurs denses, etc...). La taille des cristaux, aussi bien pour le carbonate que pour les autres constituants, est faible, de un  $\mu$  à quelques centaines de  $\mu$ : la dissociation des agrégats polycristallins nécessite un broyage fin de la roche. Cette étape ne constitue pas en soi une difficulté, mais introduit une possibilité de contamination importante en plomb. Les techniques analytiques explicitées dans l'annexe II montrent les problèmes de pollution de plomb lorsque l'on travaille sur des teneurs réduites (10 ppb à 1 ppm). Imaginons que l'on utilise un gravier sphérique de 1 gramme: si l'on réduit cet échantillon en une poudre constituée de sphères de 1  $\mu$  de rayon, la surface d'échange est multipliée par  $6,7 \cdot 10^4$ . Le potentiel d'incorporation de poussières, par adsorption ou inclusion mécanique dans les grains, limite les manipulations possibles. La sélection de graviers macroscopiquement indemnes de toute trace d'altération est la première étape de l'analyse.

Une solution de rechange à la séparation mécanique de la phase carbonatée est une séparation chimique, utilisant la facilité de dissolution des carbonates dans les acides. Cette technique est couramment utilisée, avec des acides organiques (acétique par exemple) ou minéraux (chlorhydrique ou nitrique).

#### c) Dissolution par l'acide chlorhydrique:

L'utilisation d'un acide minéral fort plutôt qu'un acide organique est justifiée par trois raisons. La première est une question de rapidité, la dissolution est réalisée en quelques

minutes à quelques heures contre plusieurs jours par l'acide acétique. La deuxième raison est le faible volume d'acide nécessaire, donc le faible volume de vaisselle à utiliser. La troisième raison, liée à la deuxième, est la rapidité d'évaporation de la solution d'attaque. Ces trois caractéristiques permettent de limiter la contamination en plomb commun lors de l'attaque de l'échantillon.

Le problème majeur posé par cette technique est la non-sélectivité de la dissolution: une partie des autres constituants peut être partiellement ou totalement attaquée. Si le plomb exogène (c'est-à-dire non lié à la phase carbonatée) provient d'un minéral détritique, il va perturber le chronomètre que l'on veut étudier. Par contre, si le plomb provient d'un constituant authigène ou diagénétique (des oxydes ou sulfures de fer ou la matière organique), il va contribuer pleinement à la réalisation de l'isochrone. La plus grande attention doit donc être portée sur la présence de minéraux pour lesquels on peut soupçonner une origine détritique: l'examen des lames minces est indispensable. Les géochimistes travaillant sur la variation isotopique du strontium océanique ont été confrontés à ce problème, notamment avec le lessivage du strontium radiogénique des minéraux argileux. L'acide chlorhydrique est couramment utilisé (par exemple Burke *et al.*, 1982), avec diverses normalités: 2,5 N (Brand, 1991; Carpenter *et al.*, 1991), 1N (Clauer *et al.*, 1989).

Trois minéraux silicatés sont presque toujours présents dans les échantillons de cette étude: le quartz, les feldspaths alcalins et les minéraux argileux (illites ou interstratifiés illites-smectites). Le quartz, par sa pureté et son absence de réactivité face à HCl, est considéré comme géochimiquement inerte. Nous avons donc voulu tester le comportement des feldspaths et des argiles lors de la dissolution de la phase carbonatée. Pour cela, deux dolomies ont été broyées de façon à obtenir des poudres homogènes: outre la dolomite, P1 et P2 contiennent du quartz, du feldspath alcalin et des minéraux argileux interstratifiés. Les quantités de silicates sont différentes, environ 16% dans P1 et 28% dans P2. Ces deux poudres ont été attaquées par de l'HCl à

différentes normalités (1N, 2N, 6N), la composition isotopique et les teneurs en plomb et uranium ont été mesurés dans les fractions solubles et les résidus. Ces derniers ont été étudiés en diffraction X pour déceler un éventuel changement minéralogique.

#### d) Résultats:

Les résultats analytiques sont reportés dans la Table IV-6. Dans les fractions solubles les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diminuent avec la concentration de l'acide (Figure IV-6). Inversement, ils augmentent dans les résidus. Cette évolution est interprétée par la libération de plomb peu radiogénique lors d'une attaque en HCl concentré. Les feldspaths sont des minéraux à faibles rapports U/Pb et relativement riches en Pb (Michard Vitrac *et al.*, 1981; Housh et Bowring, 1991). Le plomb situé dans des sites peu rétentifs (défauts cristallins, craquelures, etc...) passe en solution lors de la dissolution partielle des grains. Par effet de bilan, le plomb radiogénique (localisé dans les argiles ?), va prendre une importance prépondérante dans les résidus, au fur et à mesure du départ du plomb commun. Cette interprétation est confirmée par la variation des teneurs en U et Pb: [U] reste constante quelque soit la normalité, alors que l'on observe un enrichissement en Pb dans la fraction soluble et un appauvrissement consécutif du résidu (Figure IV-7). Aucune variation de la composition minéralogique des résidus n'est mise en évidence par la diffraction X, ce qui est compatible avec un simple lessivage des minéraux.

Il semble donc préférable de ne pas utiliser une normalité supérieure à 1N, sous peine d'introduire une contamination de la phase carbonatée. Ce résultat est concordant avec le travail de Robinson (1980) qui montre que HCl 1N et l'acide acétique 0,3M produisent le même effet sur les minéraux silicatés.

#### e) Fractionnement des rapports U/Pb:

La dissolution du carbonate provoque la mise en solution sous forme chlorure des éléments majeurs (Ca, Mg) et des éléments traces. Les dosages du plomb et de l'uranium sont réalisés par dilution isotopique sur des aliquotes de cette solution séparée des

résidus. La dilution isotopique permet de s'affranchir des problèmes de rendement de séparation, mais encore faut-il s'assurer que la solution obtenue contient bien tous les ions libérés.

Table IV-6

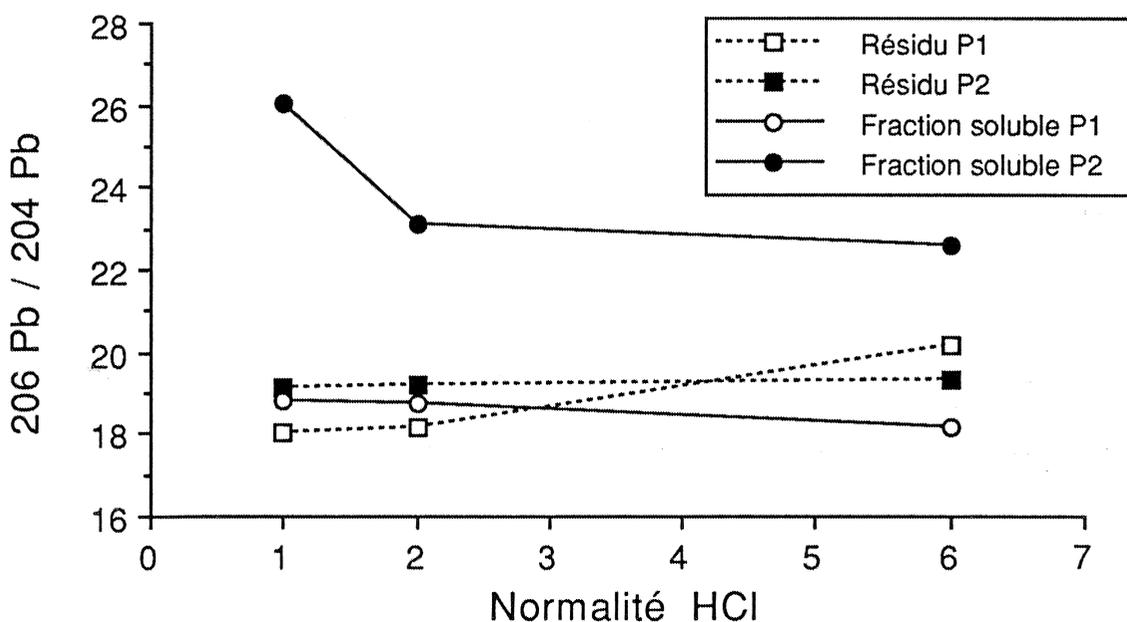
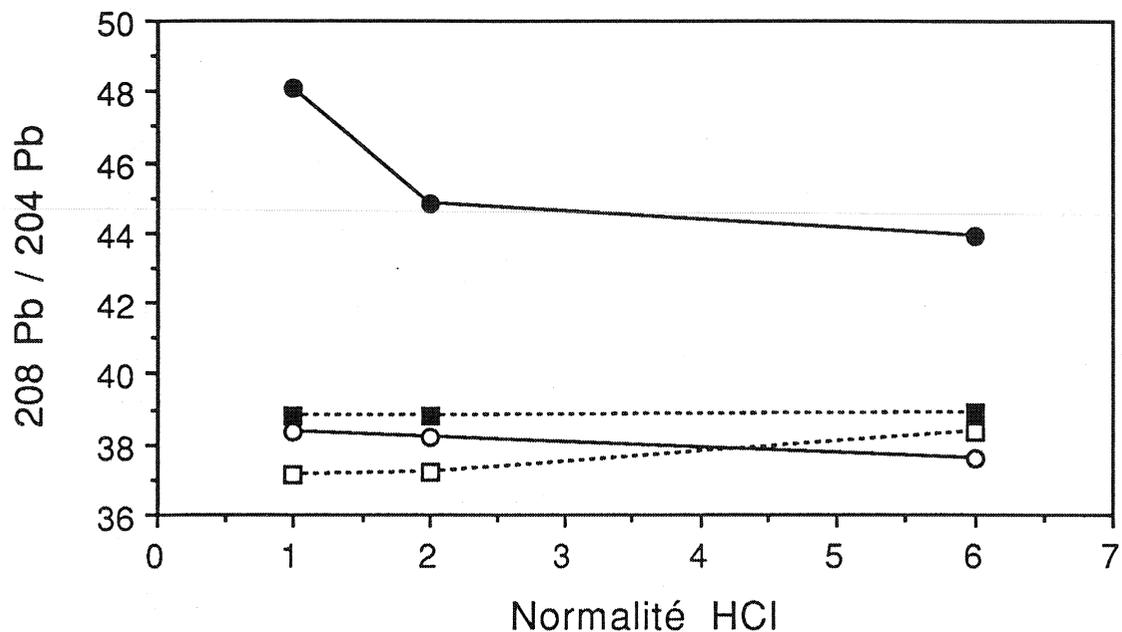
Résultats analytiques U-Pb des dissolutions de dolomies avec différentes normalités d'acide chlorhydrique.

**POUDRE  
P 1**

NORMALITE HCl	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb	Pb (ppm)	U (ppm)
Fract. soluble 1 N	18,795	15,636	38,341	1,099	0,097
Fract. soluble 2 N	18,733	15,612	38,216	1,124	0,097
Fract. soluble 6 N	18,170	15,594	37,609	2,050	0,100
Résidu 1N	17,999	15,566	37,142	1,658	0,226
Résidu 2N	18,146	15,593	37,223	1,593	0,229
Résidu 6N	20,165	15,744	38,352	0,341	0,216

**POUDRE  
P 2**

NORMALITE HCl	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb	Pb (ppm)	U (ppm)
Fract. soluble 1 N	26,069	16,267	48,071	0,336	0,098
Fract. soluble 2 N	23,088	16,027	44,863	0,384	0,096
Fract. soluble 6 N	22,574	15,961	43,942	0,617	0,102
Résidu 1N	19,146	15,641	38,782	5,870	1,397
Résidu 2N	19,177	15,654	38,853	6,036	1,448
Résidu 6N	19,326	15,653	38,910	3,060	1,364



**Figure IV-6:** Variation des compositions isotopiques du plomb des fractions solubles et des résidus suivant la normalité de l'acide d'attaque.

Un processus susceptible de fractionner les rapports U/Pb est l'adsorption des ions à la surface des grains baignants dans la solution d'attaque. Elle peut être définie par l'attraction et la rétention des ions sur une surface, en fonction du pH, du potentiel redox du système, de l'énergie d'hydratation de l'élément, etc...

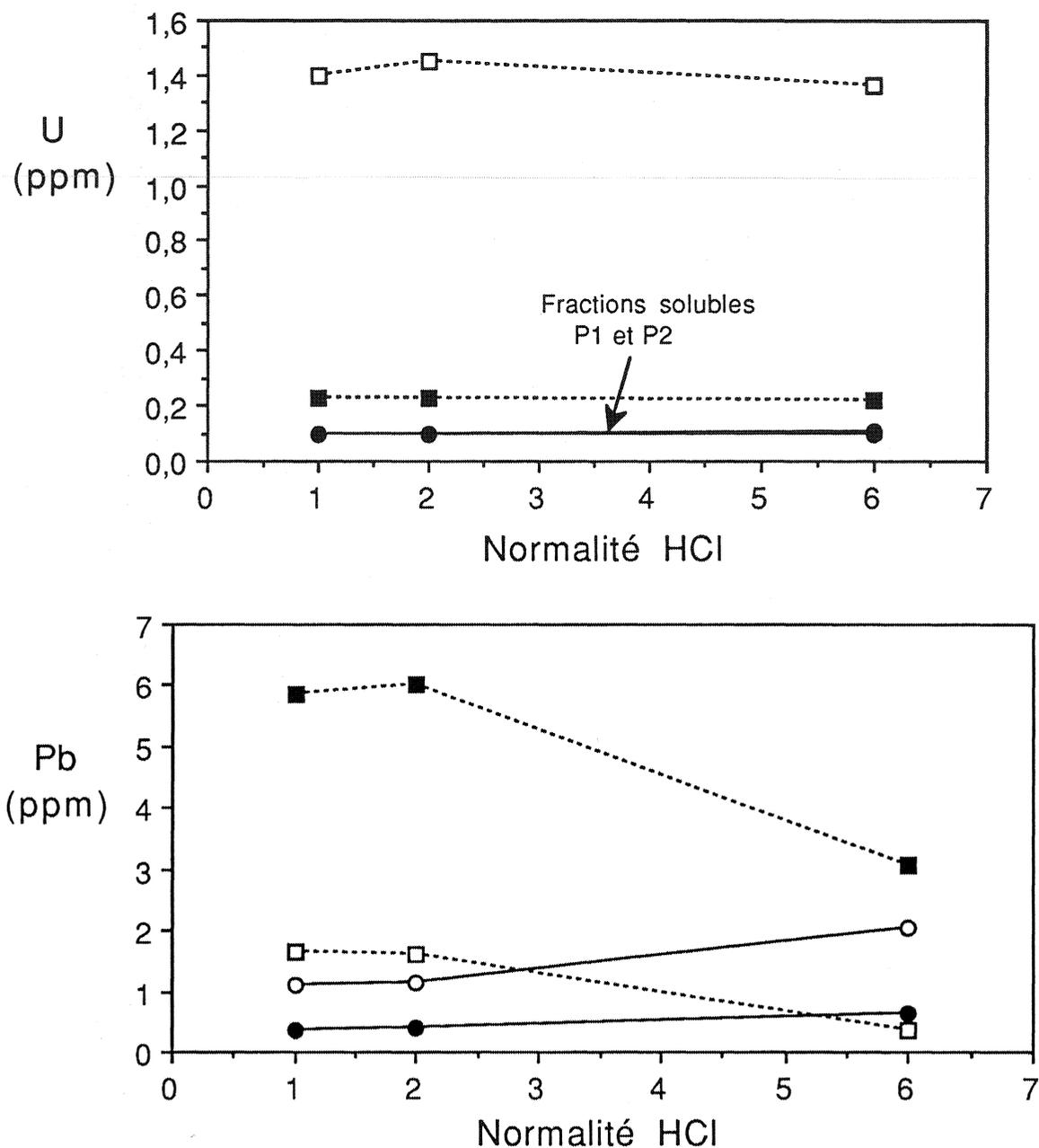


Figure IV-7: Variation des teneurs en Pb dans les fractions solubles et les résidus suivant la normalité de l'acide d'attaque. Mêmes symboles que figure IV-6.

Pour les métaux, Zachara *et al.* (1991) montrent que l'adsorption sur les cristaux de calcite est d'autant plus forte que le rayon ionique est plus petit que celui de  $\text{Ca}^{2+}$  (1 Å). Ainsi,  $\text{Pb}^{2+}$  (1,2 Å) sera faiblement retenu, tandis que  $\text{U}^{6+}$  (0,8 Å) pourra être adsorbé. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le pH est élevé: Rendell *et al.* (1980), dans Sholkovitz (1989), obtiennent une multiplication par huit de l'adsorption du plomb sur des sédiments marins actuels quand le pH varie de 1,5 à 3. Inversement, aucune

fixation n'est observée pour les terres rares si l'on utilise des concentrations d'acide chlorhydrique supérieures à 0,2M (Sholkovitz, 1991). L'adsorption est un phénomène réversible, soit par la désorption naturelle au bout de quelques dizaines d'heures des ions les plus hydratés (Zachara *et al.*, 1991), ou en abaissant le pH de la solution. Lors de notre étude sur la dissolution des carbonates en HCl concentré, les teneurs en uranium, mesurées dans les fractions solubles et les résidus, restent constantes quelle que soit la normalité de la solution. Même en HCl 1N, le milieu est suffisamment acide pour inhiber l'adsorption (ou désorber les ions  $U^{6+}$  fixés).

En résumé, la procédure analytique suivante est adoptée pour séparer la phase carbonatée des autres constituants de la roche, sans introduire de contamination extérieure et de fractionnement des rapports U/Pb:

- 1) travailler sur des graviers plutôt que sur des poudres. Choisir des grains sans ou avec très peu de silicates;
- 2) procéder à une première attaque partielle en HCl 1N pour nettoyer la surface des grains, en évitant l'adsorption des éléments;
- 3) dissoudre totalement en HCl 1N en veillant à rester en milieu acide (acide en excès par rapport à la quantité de carbonate).

La séparation de la solution du résidu est réalisée par pipetage après centrifugation. Les techniques de séparation des éléments sont celles usuellement utilisées en géochronologie U-Pb (voir Annexe II).

#### **IV 3. Nouvelles données sur les formations Tuanshanzi et Gaoyuzhuang: réévaluation des résultats.**

Les résultats obtenus sur ces deux formations n'étant pas satisfaisants, nous avons analysé de nouveaux échantillons en adoptant la procédure analytique définie ci-dessus (dissolution en HCl 1N). Les résultats sont présentés dans la Table IV-7.

Table IV-7

Composition isotopique du plomb des fractions solubles en HCl 1N pour les formations Gaoyuzhuang et Tuanshanzi à Pangjapu

**Formation Gaoyuzhuang**

ECHANTILLON	$^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$
G5.1S	25,304	16,402	47,397
G7.1S	27,075	16,481	50,444
G10.1S	28,030	16,551	55,271
G12.1S	24,563	16,328	47,519
G16.1S	19,384	15,738	37,373

**Formation Tuanshanzi**

ECHANTILLON	$^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$
T1E.1S	173,477	30,510	46,716
T1F.1S	95,743	22,906	44,744
T3.1	23,764	16,110	43,699
T5.1S	17,531	15,513	36,883
T9.1S	40,634	17,940	71,366
T11.1S	24,945	16,232	52,906
T14.1S	25,372	16,253	49,164

Formation Tuanshanzi:

Les compositions isotopiques sont peu différentes de celles obtenues par une dissolution en HCl 6N, sauf pour l'échantillon T1 dont deux graviers ont fourni des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 95,7 et 173,5. Il est difficile d'attribuer cette augmentation à un meilleur contrôle du carbonate, les graviers pouvant être hétérogènes. Dans les diagrammes Pb-Pb, les points ne définissent pas d'alignement distinct des précédents (Figure IV-8). Les âges calculés à partir des différentes fractions sont reportés dans le tableau ci-dessous:

	Age Pb-Pb (Ma)	M.S.W.D.
Fract. Sol. HCl 6N	1488 ± 15	20
Fract. Sol. HCl 1N	1540 ± 28	189
Toutes fractions	1507 ± 27	230
Echantillon T1	1589 ± 10	9,67

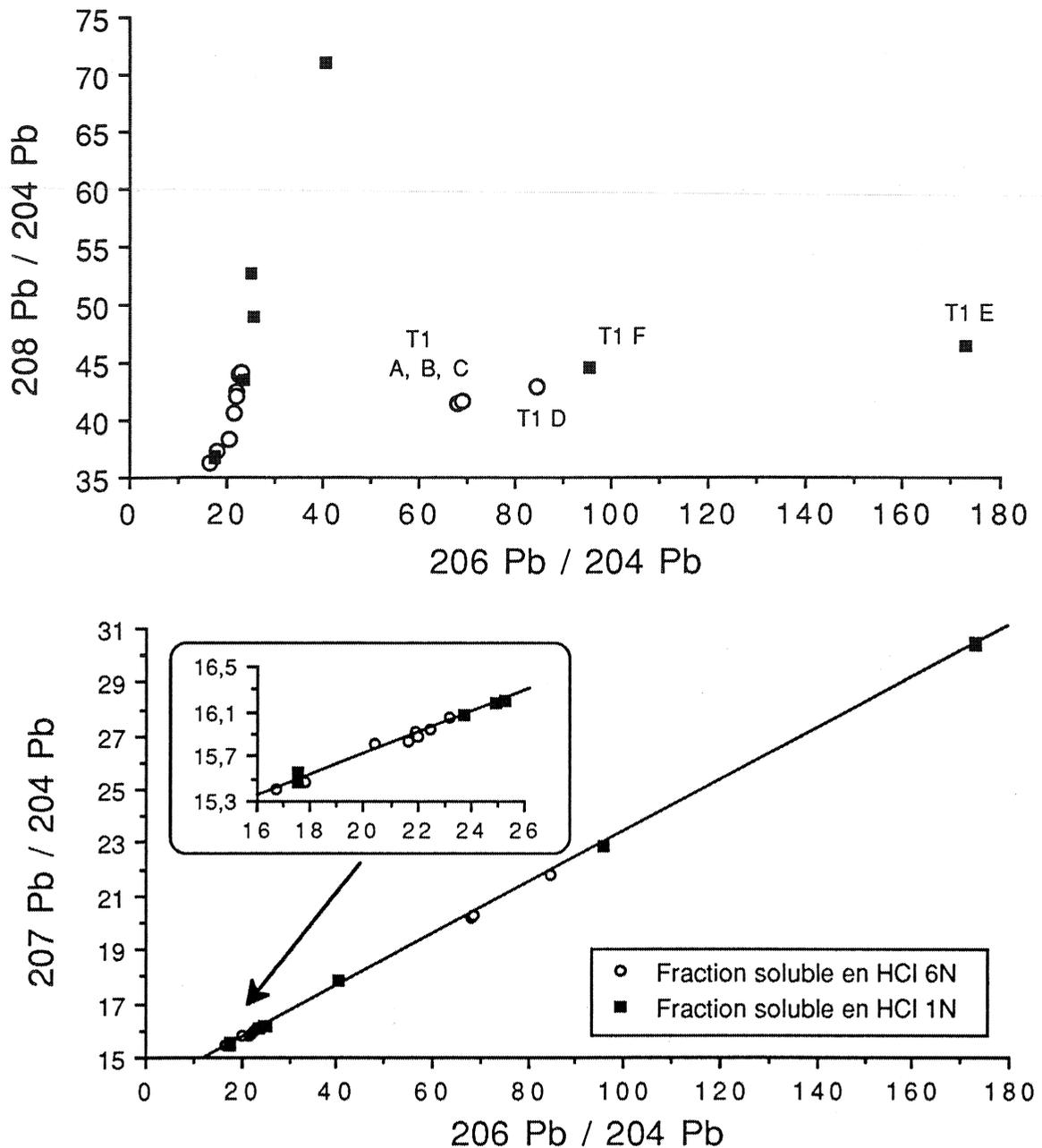


Figure IV-8: Diagramme isochrone Pb-Pb pour la formation Tuanshanzi à Pangjapu. Fractions solubles en HCl 1N et HCl 6N.

L'âge présumé de la formation Tuanshanzi ( $\approx 1630$  Ma) n'est jamais atteint, même en utilisant uniquement l'échantillon T1 qui semble plus ancien que les autres. La signification géologique des différences entre les âges n'est pas comprise avec certitude. Plusieurs explications peuvent être avancées: mélange entre des générations de carbonates, comportement en système plus ou moins ouvert des échantillons, hétérogénéité initiale du plomb.

### Formation Gaoyuzhuang:

Les résultats sont similaires à ceux de la formation précédente, les nouveaux points viennent augmenter la dispersion dans les diagrammes Pb-Pb (Figure IV-9). Les calculs réalisés sur les différentes fractions (tableau ci-dessous) n'apportent pas de limite chronologique au dépôt de cette formation.

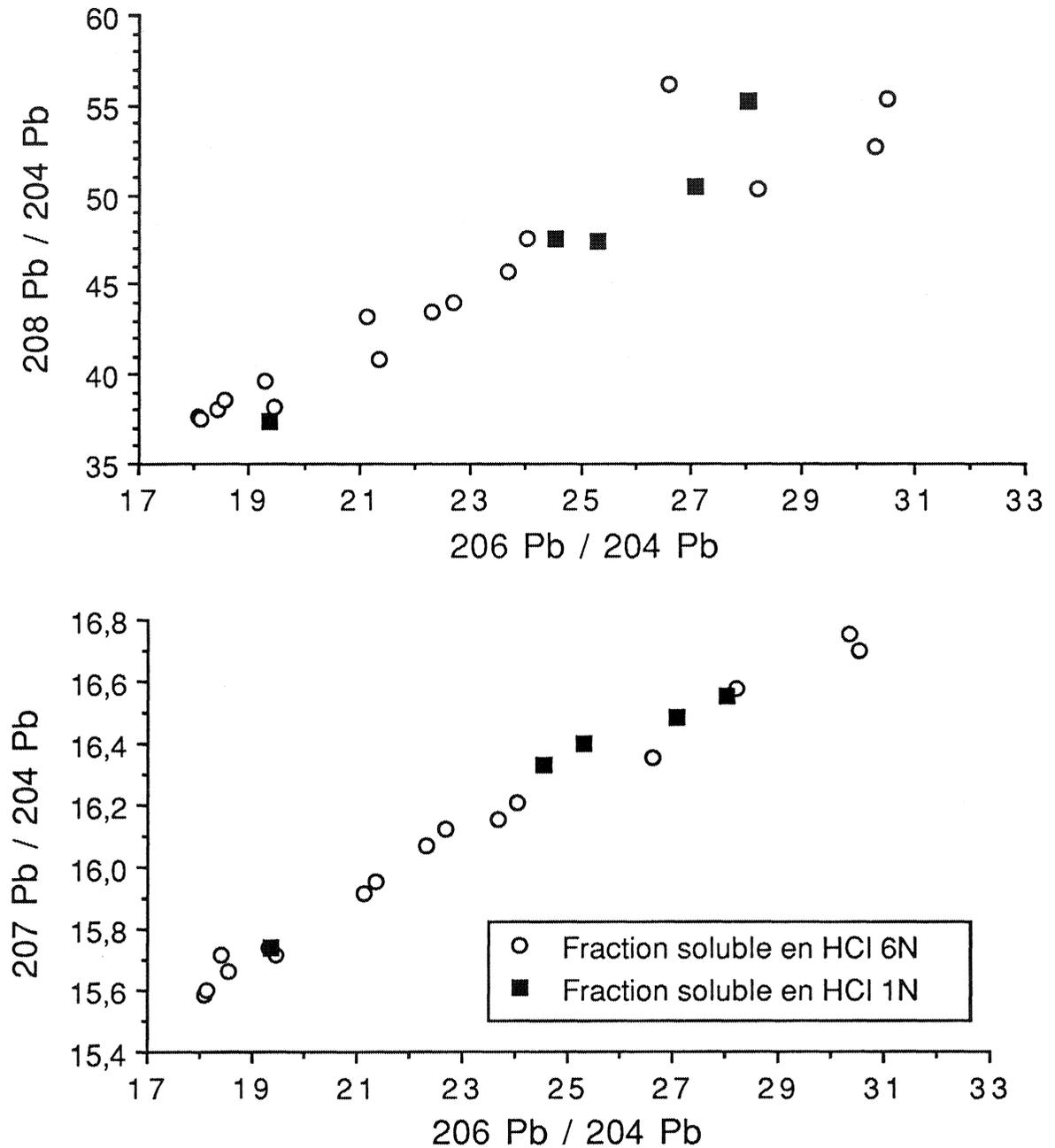


Figure IV-9: Diagramme Pb-Pb pour les échantillons de la formation Gaoyuzhuang à Pangjapu.

	Age Pb-Pb (Ma)	M.S.W.D.
Fract. Sol. HCl 6N	1428 ± 116	36,9
Fract. Sol. HCl 1N	1526 ± 424	79,7
Toutes fractions	1466 ± 116	49,6

#### IV 4. Conclusion

En conclusion de cette première approche, la dissolution des échantillons en HCl 1N permet de s'affranchir des problèmes de contamination par un plomb d'origine détritique. Deux isochrones obtenues sur les formations Gaoyuzhuang et Tuanshanzi à Pangjapu montrent la présence de plomb radiogénique dans les dolomies du Protérozoïque moyen du craton Sino-Coréen.

Pour la formation Tuanshanzi, des valeurs assez élevées du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  permettent un bon contrôle de la pente de l'isochrone, mais les âges obtenus sont plus jeunes que celui du dépôt du sédiment. La dispersion des points dans les diagrammes Pb-Pb ne permet pas d'affirmer que le couple U-Pb ait évolué d'une manière simple depuis la formation ou la recristallisation du carbonate.

Pour la formation Gaoyuzhuang, l'étalement plus modeste des points et la dispersion importante des données rendent imprécis les âges Pb-Pb. La roche a évolué en système clos avec une forte hétérogénéité initiale ou a subi plusieurs recristallisations sans homogénéisation du plomb.

## V. LE STRATOTYPE DE JIXIAN: ETUDE Rb-Sr ET U-Pb

L'étude systématique du stratotype de Jixian, présentée dans les pages suivantes, a été réalisée pour tenter de clarifier ces résultats préliminaires. Les résultats analytiques ont été obtenus en suivant le protocole décrit dans le paragraphe précédent. La précision des mesures, comme les techniques de séparations chimiques, sont données dans l'Annexe II. Les tableaux IV-8, IV-9 et IV-10 font apparaître les résultats dans les Groupes de Changcheng, Jixian et Qingbaikou respectivement.

### V 1. Résultats analytiques: Rubidium-Strontium

Les concentrations en rubidium sont généralement inférieures à 0,5 ppm, ce qui dénote une contamination des solutions d'attaque par les minéraux argileux très faible à nulle. Ces valeurs sont en accord avec celles publiées sur d'autres carbonates (Clauer *et al.*, 1989; Derry *et al.*, 1989).

Les teneurs en strontium montrent une forte dispersion dans les dolomies (de  $\approx 8$  à  $\approx 330$  ppm), mais sont plus groupées pour les niveaux calcaires (formation Jingeryu, 240-360 ppm). Classiquement, des concentrations en Sr faibles dans les dolomites (quelques dizaines de ppm) sont attribuées à un coefficient de partage environ deux fois plus faible que pour les calcites (Veizer, 1983) ou à la perte de strontium des calcites lors de leur transformation en dolomite. Ces valeurs correspondent à celles déjà publiées pour d'autres carbonates précambriens (Veizer et Compston, 1974, 1976; Veizer *et al.*, 1982; Derry *et al.*, 1989; Vahrenkamp et Swart, 1990; Asmerom *et al.*, 1991).



Table IV-9: Résultats analytiques des échantillons du Groupe de Jixian.  
 Le chiffre sous le nom de la formation indique sa position en mètres par rapport au socle.  
 Le chiffre en gras est la meilleure estimation de l'âge.

FORMATION	ECHANTILLON	Rb (ppm)	Sr (ppm)	87 Rb/ 86 Sr	87Sr/86Sr mesuré	87Sr/86Sr initial	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb	U (ppm)	Pb (ppm)
<b>YANGZHUANG</b> 4460 m 1350	JX 89 27	0,013	46,246	0,0008	0,70859	0,7086	34,321	17,428	48,900		
	JX 89 28	0,030	114,235	0,0008	0,70736	0,7073	22,921	16,050	38,029		
	JX 89 29	0,027	41,473	0,0019	0,70590	0,7059	23,873	16,169	38,179		
	JX 89 30		63,346		0,71372		19,308	15,801	39,054		
	JX 89 31		181,912		0,71234		18,458	15,803	38,436		
	JX 89 32		53,320		0,70831						
<b>WUMISHAN</b> <b>Lozhuang</b> 5090 m 1300	JX 89 33a						42,221	17,930	36,829		
	JX 89 33b	0,020	14,054	0,0041	0,70536	0,7053	39,424	17,705	36,855	0,137	0,164
	JX 89 34a						58,019	19,502	36,691		
	JX 89 34b	0,013	16,154	0,0023	0,70558	0,7055	81,268	21,710	37,057	0,350	0,216
	JX 89 35a						48,459	18,396	37,216		
	JX 89 35b	0,032	16,130	0,0057	0,70734	0,7072	44,440	18,064	37,292	0,205	0,341
	JX 89 36a						32,806	16,983	36,428		
	JX 89 36b	0,029	17,759	0,0047	0,70515	0,7051	29,442	16,703	36,400	0,159	0,506
	JX 89 37a						72,163	20,598	36,729		
	JX 89 37b	0,018	15,495	0,0034	0,70628	0,7062	73,319	20,651	36,607	0,273	0,194
<b>Mopanyu</b> 5458 m 1250	JX 89 38	0,010	57,290	0,0005	0,70750	0,7075	26,404	16,501	36,068		
	JX 89 39	0,016	29,573	0,0016	0,70466	0,7046					
<b>Ershilipu</b> 6620 m 1200	JX 89 40 a	0,016	21,738	0,0021	0,70482	0,7048	52,464	18,631	37,471		
	JX 89 40 b						47,625	18,169	36,965		
<b>Shoanpoling</b> 7776 m 1100	JX 89 41	0,033	29,419	0,0032	0,70494	0,7049	34,828	17,218	38,257		
	JX 89 42 a						18,948	15,614	39,519		
	JX 89 42 b	0,005	8,462	0,0017	0,70522	0,7052	23,358	16,151	37,250	0,008	0,049
	JX 89 43 a						54,194	18,960	39,721		
	JX 89 43 b	0,010	28,021	0,0010	0,70436	0,7043	53,459	18,869	39,692	0,098	0,093
	JX 89 44 a						38,132	17,390	39,076		
JX 89 44 b	0,022	44,763	0,0014	0,70443	0,7044	37,936	17,407	39,457	0,050	0,081	
JX 89 45 a						20,366	15,828	37,896			
JX 89 45 b	0,280	36,178	0,0224	0,70490	0,7045	20,524	15,846	37,892	0,041	0,347	

Table IV-9 (suite): Résultats analytiques des échantillons du Groupe de Jixian.  
 Le chiffre sous le nom de la formation indique sa position en mètres par rapport au socle.  
 Le chiffre en gras est la meilleure estimation de l'âge.

FORMATION	ECHANTILLON	Rb (ppm)	Sr (ppm)	87 Rb/ 86 Sr	87Sr/86Sr mesuré	87Sr/86Sr initial	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb	
<b>TIELING</b>	JX 89 46	0,125	30,031	0,0121	0,71345	0,7133	18,306	15,597	37,168	
	JX 89 47		38,051	0,0000	0,71191		21,340	15,807	44,484	
<b>Inférieur</b> 8388 m <b>1070</b>	JX 89 48	0,258	37,449	0,0200	0,71310	0,7128				
	JX 89 49	0,075	27,162	0,0080	0,70736	0,7072	30,056	16,567	42,194	
	JX 89 50	0,201	40,249	0,0145	0,70752	0,7073	37,594	17,253	48,071	
	<b>Supérieur</b> 8636 m <b>1050</b>	JX 89 51						21,811	15,838	43,859
		JX 89 52	0,505	36,024	0,0406	0,71350	0,7129	20,429	15,804	40,355
		JX 89 53	0,038	62,136	0,0018	0,70625	0,7062	20,152	15,744	39,106
		JX 89 54	0,058	46,651	0,0036	0,70986	0,7098			
		JX 89 55	0,069	57,629	0,0035	0,70592	0,7059	18,203	15,596	37,953
		JX 89 56	0,138	70,142	0,0057	0,70689	0,7068	18,494	15,629	37,937
		JX 89 57	0,265	83,041	0,0092	0,70549	0,7053			
		JX 89 58	0,255	61,370	0,0120	0,70564	0,7055	18,884	15,639	38,299
		JX 89 59	0,433	85,933	0,0146	0,70576	0,7055			
		JX 89 60						18,685	15,641	39,291
	JX 89 61						37,535	17,309	39,792	
JX 89 62						22,954	15,975	39,697		

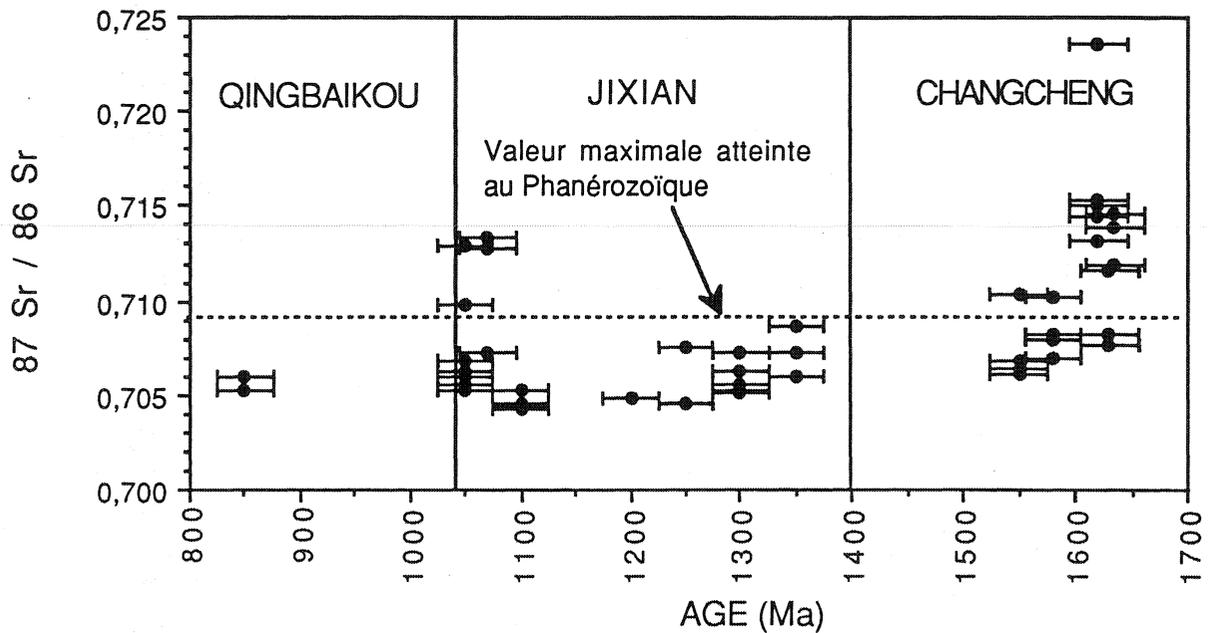
Table IV-10: Résultats analytiques des échantillons du Groupe de Qingbaikou  
 Le chiffre sous le nom de la formation indique sa position en mètres par rapport au socle.  
 Le chiffre en gras est la meilleure estimation de l'âge.

FORMATION	ECHANTILLON	Rb (ppm)	Sr (ppm)	87 Rb/ 86 Sr	87Sr/86Sr mesuré	87Sr/86Sr initial	206 Pb / 204 Pb	207 Pb / 204 Pb	208 Pb / 204 Pb
<b>JINGERYU</b> <b>Supérieur</b> 9000 m <b>850</b>	JX 89 66						18,867	15,711	47,732
	JX 89 67						18,340	15,661	45,141
	JX 89 68	0,111	361,587	0,0009	0,70531	0,7053			
	JX 89 69	0,103	323,371	0,0009	0,70535	0,7053	17,877	15,590	39,432
	JX 89 70	0,108	240,278	0,0013	0,70589	0,7059	17,778	15,274	39,710
	JX 89 71	0,081	279,574	0,0008	0,70587	0,7059			
	JX 89 72	0,095	324,603	0,0008	0,70531	0,7053	17,317	15,596	40,625
	JX 89 73						17,739	15,568	39,502
	JX 89 74						20,351	15,674	45,442

Les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurés varient de 0,70436 à 0,72393, avec une forte dispersion pour les formations dolomitiques. La formation calcaire Jingeryu présente les rapports les plus groupés (0,70531 - 0,70589). Même pour les formations les plus anciennes, la production de  $^{87}\text{Sr}$  radiogénique a été peu importante, étant données les faibles concentrations en rubidium. Il en résulte que les rapports isotopiques du strontium préservent une signature marine ou diagénétique.

Si l'on considère que la variation du premier ordre des eaux océaniques est un accroissement au cours du temps du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , la valeur maximale admissible est celle mesurée actuellement dans l'eau de mer, soit 0,7091 (Burke *et al.*, 1982; DePaolo, 1986). Au cours des temps géologiques, cette limite n'a été atteinte par les fluctuations du deuxième ordre que pour le Cambrien (Burke *et al.*, 1982; Gao et Land, 1991). Nous postulons donc que le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesuré dans les échantillons ne peut représenter une signature océanique que s'il est constant et inférieur à 0,7091; dans le cas contraire, la composition isotopique représente un mélange entre le strontium initial marin et une composante diagénétique exogène. Une autre interprétation consiste à attribuer une origine océanique à la plus basse valeur mesurée, les processus diagénétiques et l'altération tendant à accroître le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Notre échantillonnage n'est pas suffisamment étendu pour assurer une parfaite représentativité de la lithologie du Pré-Sinien: cette solution est donc risquée, rien ne permettant d'affirmer que le rapport mesuré le plus faible correspond à la valeur minimum de la formation.

La figure IV-10 montre que de nombreuses mesures dépassent la valeur limite (0,7091), surtout dans le Groupe de Changcheng et la partie sommitale du Groupe de Jixian. La dispersion des teneurs en rubidium et strontium et des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dénote une diagenèse sous l'influence d'un fluide de composition  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  élevée ( $\geq 0,7239$  pour la formation Dahongyu).



**Figure IV-10:** Report des compositions isotopiques du strontium en fonction de l'âge des formations.

Si le caractère marin de la séquence ne fait pas de doute (excepté la formation Changzhougou), il n'existe pas d'étude pétrographique détaillée sur l'origine de la dolomite. Si l'on suit la classification de Sibley et Gregg (1987), les textures xénotopiques des dolosparites sont attribuées à une température de formation élevée (> 100 °C). Il est donc clair que même si le sédiment original est une dolomicrite en équilibre avec le milieu marin, une recristallisation massive lors de l'enfouissement a eu lieu. La puissance actuelle de la série (≈ 9200 mètres), est une estimation minimale de l'épaisseur des sédiments déposés: la compaction de la série et l'érosion du sommet de la formation Jingeryu ont réduit le volume des dépôts. Avec un gradient géothermique "normal" de 30 °C/km, la température à la base de la série a pu atteindre environ 300° C. Avec seulement 4 kilomètres de sédiments (soit à peu près la puissance du Groupe de Changcheng), la température de recristallisation de la dolomite est atteinte. Ces chiffres permettent de supposer que les circulations hydrothermales ont pu être intenses dès les premiers stades de fonctionnement du bassin. Le contraste thermique entre le sommet et la base de la pile sédimentaire permet, via les failles normales, de faire percoler un fluide à travers les formations. L'origine du fluide peut être variée,

par exemple résulter d'un mélange entre l'eau de mer et des eaux continentales. Le socle silicaté archéen est suffisamment évolué pour fournir, dès le Protérozoïque, des compositions isotopiques en strontium relativement élevées. Une croûte continentale supérieure ( $Rb/Sr = 0,32$ , Taylor et McLennan, 1985) différenciée du manteau à 3,5 Ga, présentera à 1,5 Ga un rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr \approx 0,728$ . Cette composition isotopique est supérieure à la plus forte valeur mesurée dans la série (0,7239).

Le lessivage des silicates du socle par des eaux météoriques est une source probable du strontium des fluides diagénétiques. Le mélange avec l'eau de mer peut expliquer la variabilité des rapports mesurés. D'autre part, la roche présente, à toutes les échelles (de la formation, du banc, de la lame mince), des hétérogénéités de compositions: la percolation des fluides peut être gouvernée par la lithologie. Dans les zones de circulations, le milieu est en système ouvert (avec des échanges faciles) et dans les zones "impermeables", le milieu est en système fermé et la dolomite recristallise sans échange avec l'extérieur.

Ce modèle permet d'expliquer la présence des rapports  $^{87}Sr/^{86}Sr$  élevés, mais l'examen des résultats montre des rapports bas (0,7044 - 0,707) de plus en plus fréquents dans la moitié supérieure du stratotype de Jixian. Ces valeurs représentent-elles une signature océanique ?

Dans le modèle développé ci-dessus, le moteur de la circulation hydrothermale est le gradient de température entre la surface et la base de la série. La partie supérieure sera donc moins affectée par ce phénomène. Nous avons déjà rappelé qu'un échantillonnage restreint ne permet pas de sélectionner sans ambiguïté la plus basse valeur mesurée comme représentative du milieu marin. Si toutefois nous assumons cette source d'erreur, la valeur minimum décroît de 0,7052 à 0,7044, de la base de la formation Wumishan (Lozhuang) à son sommet (Shoanpoling), puis remonte jusqu'à 0,7055 (sommet de la formation Tieling) ou 0,7053 (sommet de la série, formation Jingeryu) (Table IV-10). Une source possible de strontium peu radiogénique est le manteau: sa

composition isotopique a varié de 0,7028 à 0,7039 entre 1,6 et 0,8 Ga. La circulation hydrothermale dans la croûte océanique est un mécanisme reconnu pour exporter du strontium mantellique. Dans le cas du stratotype de Jixian, le contexte sédimentaire est un bassin intracratonique stable: il n'existe aucune occurrence de croûte océanique ni de volcanisme basique important. De plus, la progression *per ascendum* de fluides mantelliques devrait préférentiellement affecter le bas de la série; or c'est dans sa partie supérieure que l'on trouve les basses valeurs du strontium. La préservation de ces compositions isotopiques est d'autant plus remarquable qu'elle concerne des échantillons à faibles teneurs (de 10 à quelques dizaines de ppm). Les mesures effectuées ne peuvent donc s'expliquer ni par une contamination par du strontium continental, ni par une influence mantellique. Il est alors probable qu'elles représentent la composition isotopique des océans protérozoïques moyen et supérieur.

Veizer *et al.* (1983) ont mesuré dans un échantillon de carbonate du Groupe de l'Atar, Mauritanie (Niveau I6), un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de 0,7056. L'âge présumé de ce sédiment est de 900 Ma, et correspond à la formation Jingeryu. La similitude entre ces résultats, obtenus sur des formations indépendantes, est un argument en faveur d'une signification géologique. Veizer *et al.* attribuent cette signature basse à un "événement mantellique" majeur vers 900 Ma, sans préciser sa signification exacte: l'amplitude et la durée de cet "événement mantellique" sont totalement inconnues. Comme on l'a exposée dans le premier chapitre, la signature océanique résulte d'une balance entre le flux de strontium mantellique et le flux de strontium continental. Une prédominance de l'hydrothermalisme océanique, ou une diminution des apports terrigènes fait chuter la valeur marine. Les dolomies des formations Wumishan et Tieling ont enregistré des valeurs du même ordre, entre 0,7044 (Shoanpoling) et 0,7053 (Tieling supérieur). Si la sédimentation est rapportée au Riphéen moyen, l'"événement mantellique" de Veizer *et al.* a commencé vers  $\approx 1300$  Ma (la formation Yangzhuang n'est pas prise en compte), pour atteindre son paroxysme lors du dépôt de la formation Shoanpoling (1100 Ma ?).

En conclusion, les données Rb-Sr permettent de diviser la pile sédimentaire en deux parties. Dans la partie inférieure, le strontium des carbonates a été contaminé par des fluides en partie continentaux, oblitérant la signature marine initiale. Dans la partie supérieure, l'hydrothermalisme moins actif a permis la préservation des compositions isotopiques océaniques, malgré les faibles teneurs en Sr des échantillons. Les mécanismes géodynamiques responsables des bas rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sont inconnus, mais ce phénomène peut être relié à l'"anomalie" isotopique décelée par Veizer *et al.* (1983) dans les carbonates du Groupe de l'Atar (Protérozoïque supérieur) en Mauritanie.

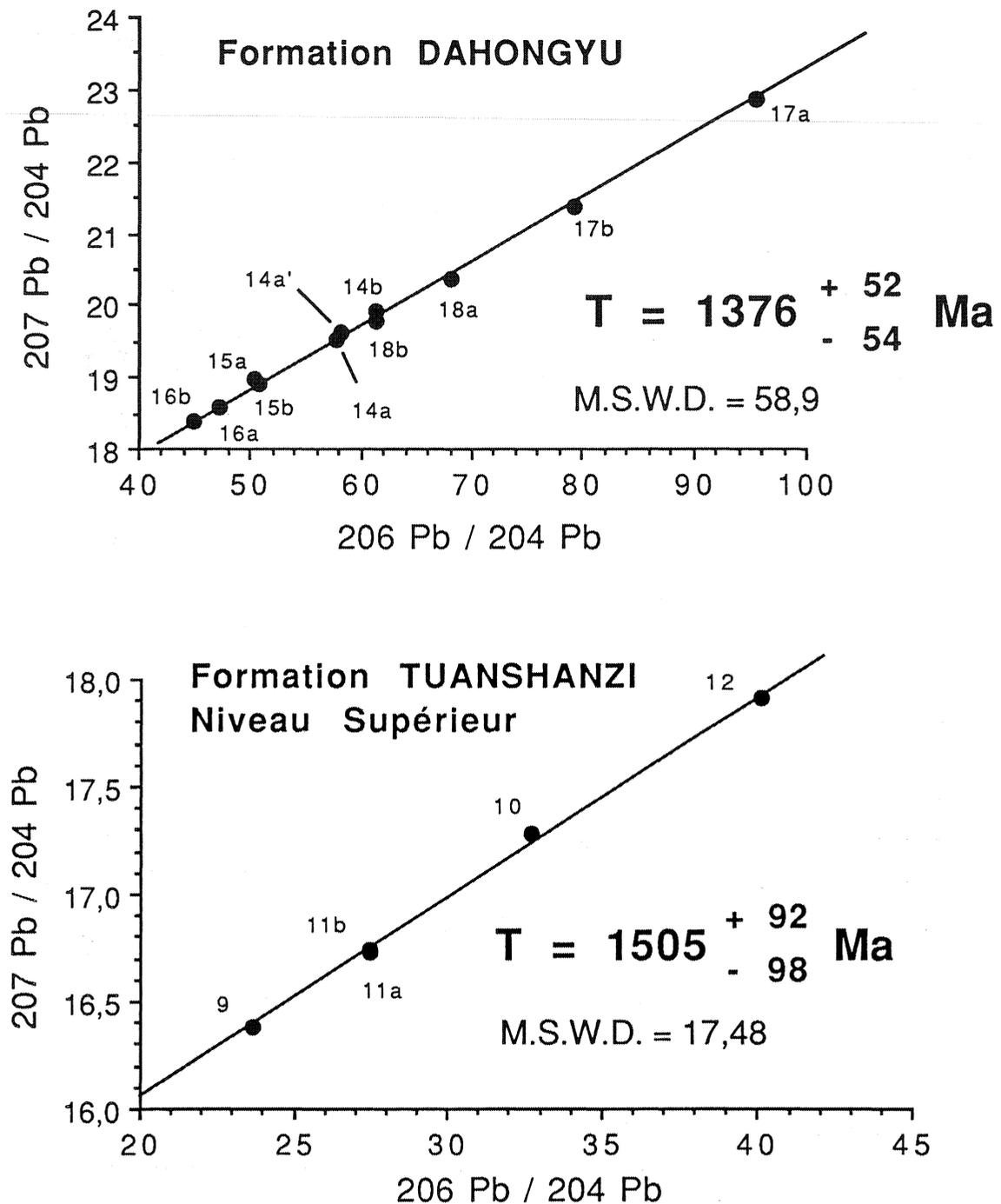
#### IV 2. Résultats analytiques: le Plomb

Les trois parties du Pré-Sinien montrent des compositions isotopiques du plomb variables ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,32 - 95,49$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36,83 - 74,34$ ). L'étalement des rapports dépasse largement celui mesuré par Jahn *et al.* (1990) dans les calcaires stromatolitiques archéens (2,5 Ga) d'Afrique du Sud. Les teneurs sont généralement basses ( $< 0,5$  ppm). Parmi les 13 niveaux étudiés, seulement 6 définissent des alignements dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figures IV-11A, B et C). La signification des âges obtenus est discutée pour chaque formation.

##### Formation Tuanshanzi (Figure IV-11A):

L'étalement des points est relativement modeste ( $23,6 < ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} < 40,1$ ), mais les cinq échantillons définissent un âge isochrone Pb-Pb de  $1505 \pm 98$  Ma (M.S.W.D. = 17,5). La position de la formation Tuanshanzi sous la formation Dahongyu fixe une limite inférieure à son âge absolu: elle devrait être plus vieille que  $\approx 1620$  Ma.

Figure IV-11A: Diagrammes isochrones Pb-Pb pour les fractions solubles en HCl 1N des formations Tuanshanzi et Dahongyu.



L'âge Pb-Pb, dans la limite de ses incertitudes analytiques, est plus jeune, donc ne correspond pas au dépôt de cette formation. Le même résultat a été obtenu à Pangjapu:  $1540 \pm 28 \text{ Ma}$ .

La première interprétation consiste à attribuer à un événement diagénétique la remise à zéro du chronomètre U-Pb.

Cette diagenèse peut être un épisode de recristallisation du carbonate (transformation calcite -> dolomite ou dolomite -> dolomite). Cette hypothèse est en accord avec les données isotopiques du strontium qui montrent qu'une recristallisation en système ouvert a effectivement eu lieu.

#### Formation Dahongyu (Figure IV-11A):

La formation Dahongyu est la mieux contrainte dans le temps puisqu'elle a été datée à environ Ma par analyse des zircons d'un niveau volcanique syn-sédimentaire.

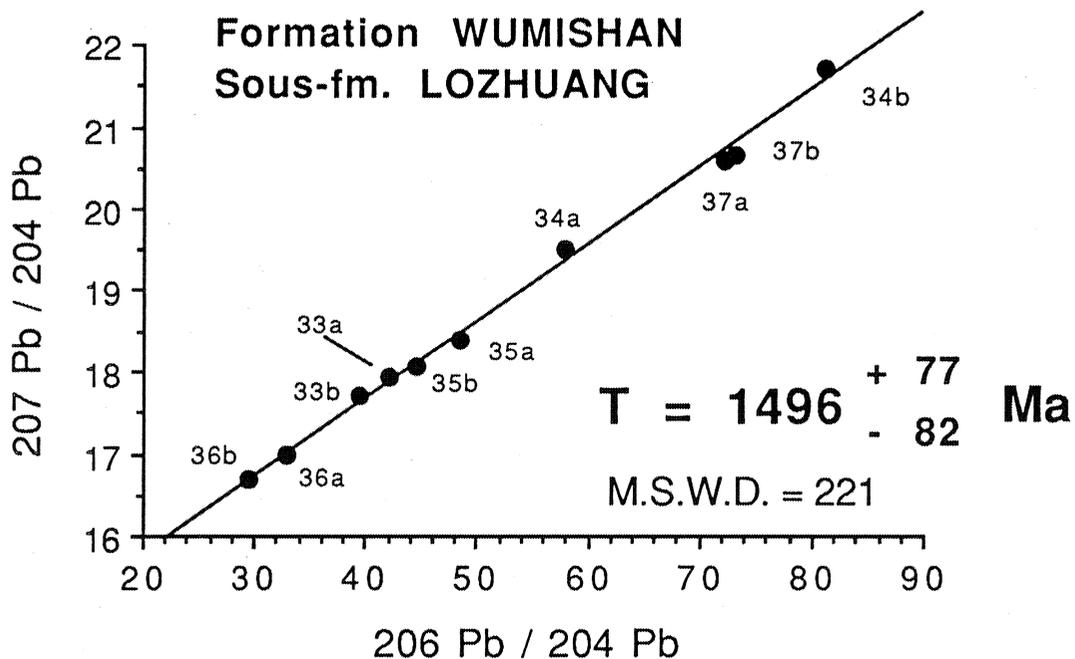
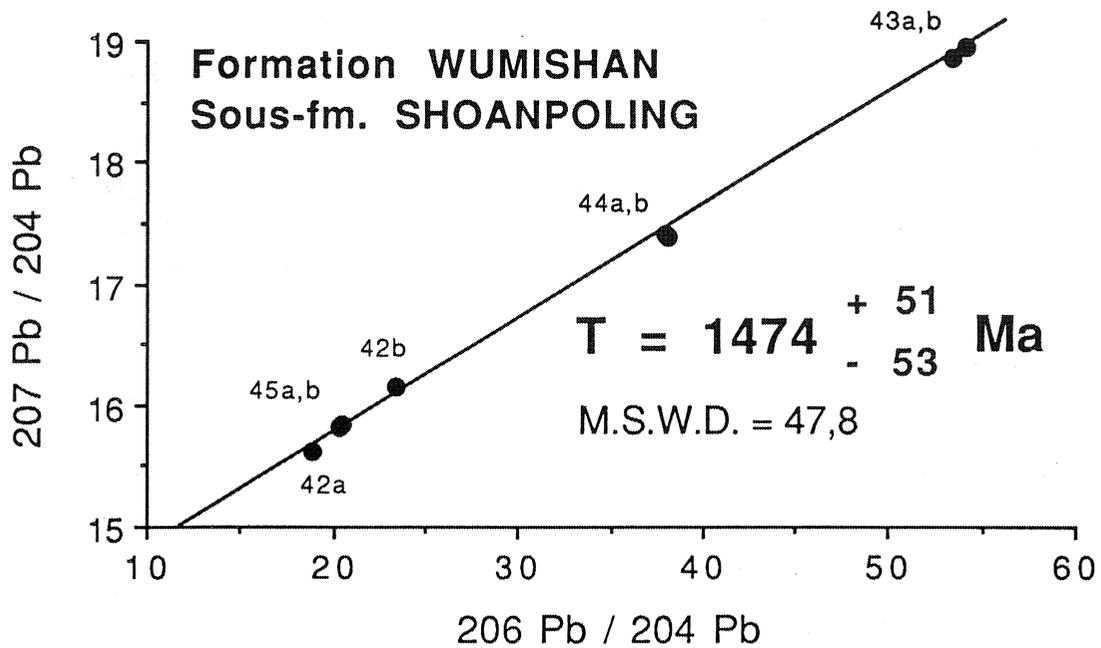
C'est dans les cinq échantillons de cette formation que se trouvent les plus importantes proportions de plomb radiogénique, avec des  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  compris entre 44,9 et 95,5. L'isochrone Pb-Pb définit un âge de  $1376 \pm 54$  Ma (M.S.W.D. = 58,9). Comme pour la formation précédente, le chronomètre U-Pb ne permet pas de retrouver l'âge de la sédimentation. Un épisode diagénétique tardif peut être responsable de cette perturbation.

#### Formation Wumishan (Lozhuang) (Figure IV-11B):

Ce niveau est aussi intéressant car l'étalement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (de 29,4 à 81,3) est important. L'âge Pb-Pb est de  $1496 \pm 82$  Ma (M.S.W.D. = 221), la forte dispersion des points ne permettant pas une meilleure contrainte de la pente de l'isochrone. Stratigraphiquement, le membre Lozhuang appartient au Riphéen moyen, son âge est donc compris entre 1050 et 1400 Ma. Dans l'hypothèse d'une vitesse de sédimentation relativement constante, sa position sur la colonne stratigraphique (à la base de la formation Wumishan, Figure IV-3) lui confère un âge plus proche de 1400 Ma que 1050 Ma. Le résultat obtenu par le chronomètre Pb-Pb est donc surprenant, puisque l'âge mesuré semble plus vieux que l'âge du dépôt. L'intervention d'une recristallisation diagénétique ne peut pas être avancée, bien évidemment. Lors de l'utilisation de la méthode Rb-Sr sur fractions argileuses, les âges plus anciens que le dépôt sont attribués à une composante détritique dans la roche. L'hypothèse d'une contamination par un plomb ancien issu de l'attaque des argiles lors de la dissolution de la dolomite peut être rejetée si l'on tient compte des données Rb-Sr (Table IV-9). Les concentrations en rubidium, mesurées dans la fraction soluble en

HCl, sont très faibles: de 13 à 32 ppb, ce qui rend très improbable un éventuel lessivage des cations fixés hors des minéraux argileux.

**Figure IV-11B:** Diagrammes isochrones Pb-Pb pour les fractions solubles en HCl 1N de la formation Wumishan.



Dans le même ordre d'idée, l'examen en lame mince et en diffraction X des échantillons n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'apatite ou de minéraux riches en U, potentiellement

détritiques. Les mécanismes susceptibles de produire un vieillissement des âges Pb-Pb sont discutés dans le paragraphe VI de ce chapitre, car cette anomalie est retrouvée dans les niveaux suivants.

Formation Wumishan (Shoanpoling) (Figure IV-11B):

La sous-formation Shoanpoling présente les mêmes caractéristiques isotopiques que dans la formation précédente.

L'isochrone Pb-Pb est relativement précise grâce à l'étalement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , entre 18,9 et 54,2. L'âge calculé,  $1474 \pm 53$  Ma (M.S.W.D. = 47,8), ne peut pas correspondre au dépôt du sédiment. Ce membre correspond à la partie terminale de la formation Wumishan, son âge stratigraphique est proche de la limite inférieure du Riphéen moyen, soit  $\approx 1050$  Ma. L'intervalle de temps de 400 Ma entre les âges présumé et mesuré ne peut pas s'expliquer par une composante détritique, pour les mêmes raisons que le niveau précédent. Les teneurs en rubidium sont faibles (5 à 280 ppb), aucun minéral uranifère détritique n'a été décelé.

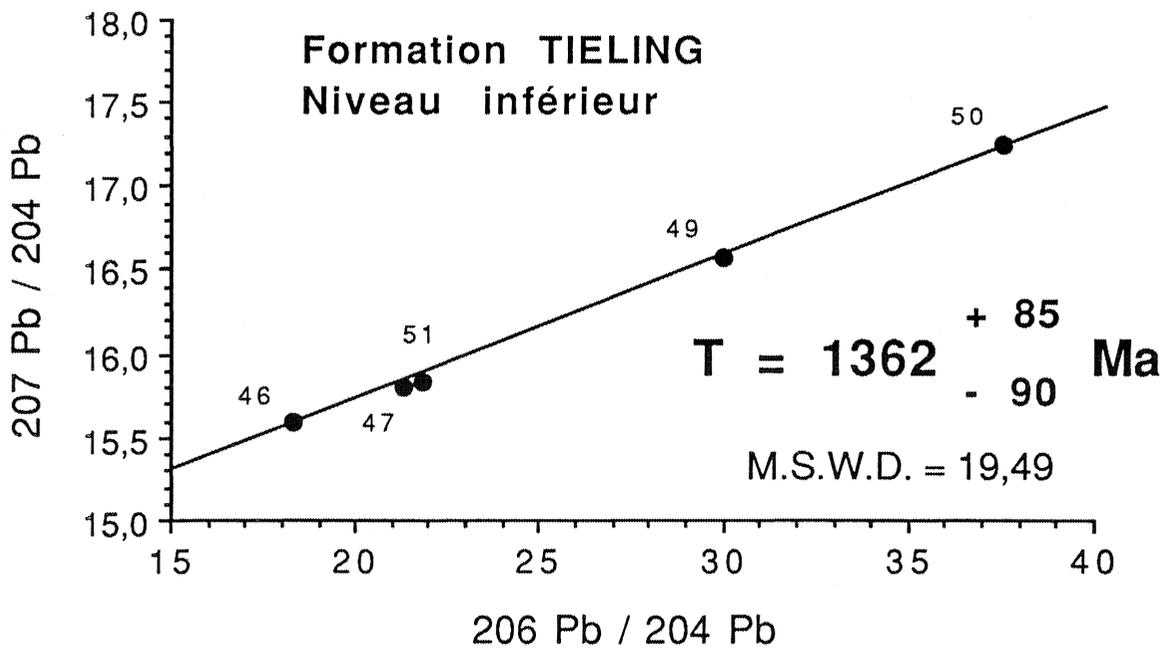
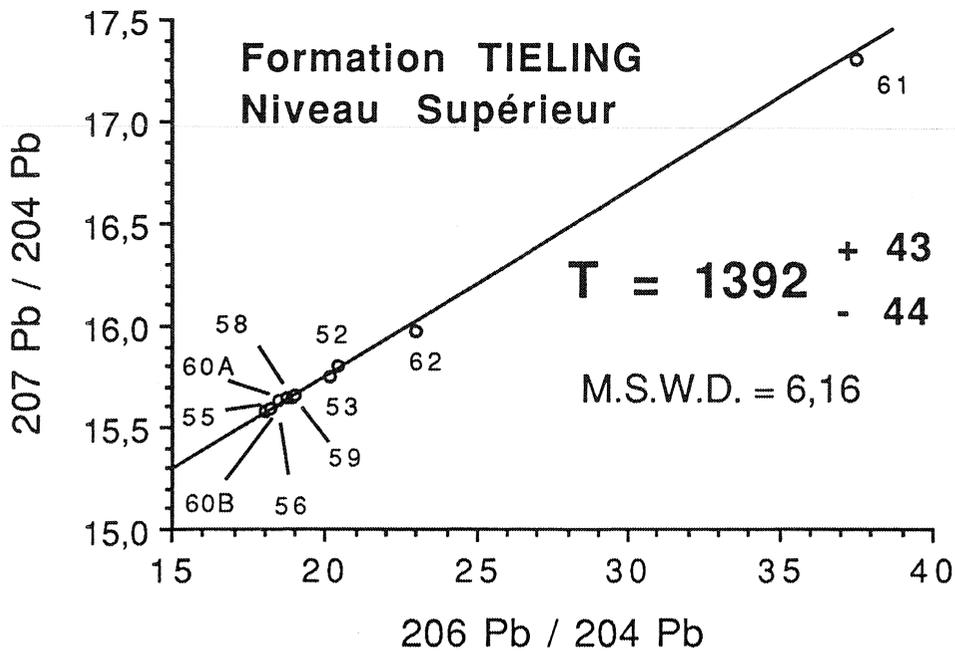
Formation Tieling (niveaux inférieur et supérieur) (Figure IV-11C):

Ces deux niveaux seront discutés ensemble car ils présentent des caractères identiques.

L'étalement des points est similaire, les âges Pb-Pb aussi:  $1362 \pm 90$  Ma (M.S.W.D. = 19,5) et  $1392 \pm 44$  Ma (M.S.W.D. = 6,16). Ces âges ne correspondent pas à la gamme attendue pour le Riphéen supérieur (800 - 1050 Ma) et présentent un vieillissement apparent de  $\approx 450$  Ma.

En conclusion, les compositions isotopiques du plomb, mesurées dans la fraction soluble en HCl des dolomies, présentent une forte variation. Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  les plus élevés atteignent  $\approx 95$ . Lorsque des alignements de points sont observés dans les diagrammes  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , les âges isochrones ne peuvent pas être attribués à la sédimentation (Figure IV-12). Pour le Groupe de Changcheng (formations Tuanshanzi et Dahongyu), les âges obtenus sont inférieurs à celui du dépôt, ils peuvent correspondre à un épisode de recristallisation du carbonate. Pour le Groupe de Jixian, les âges sont trop vieux par

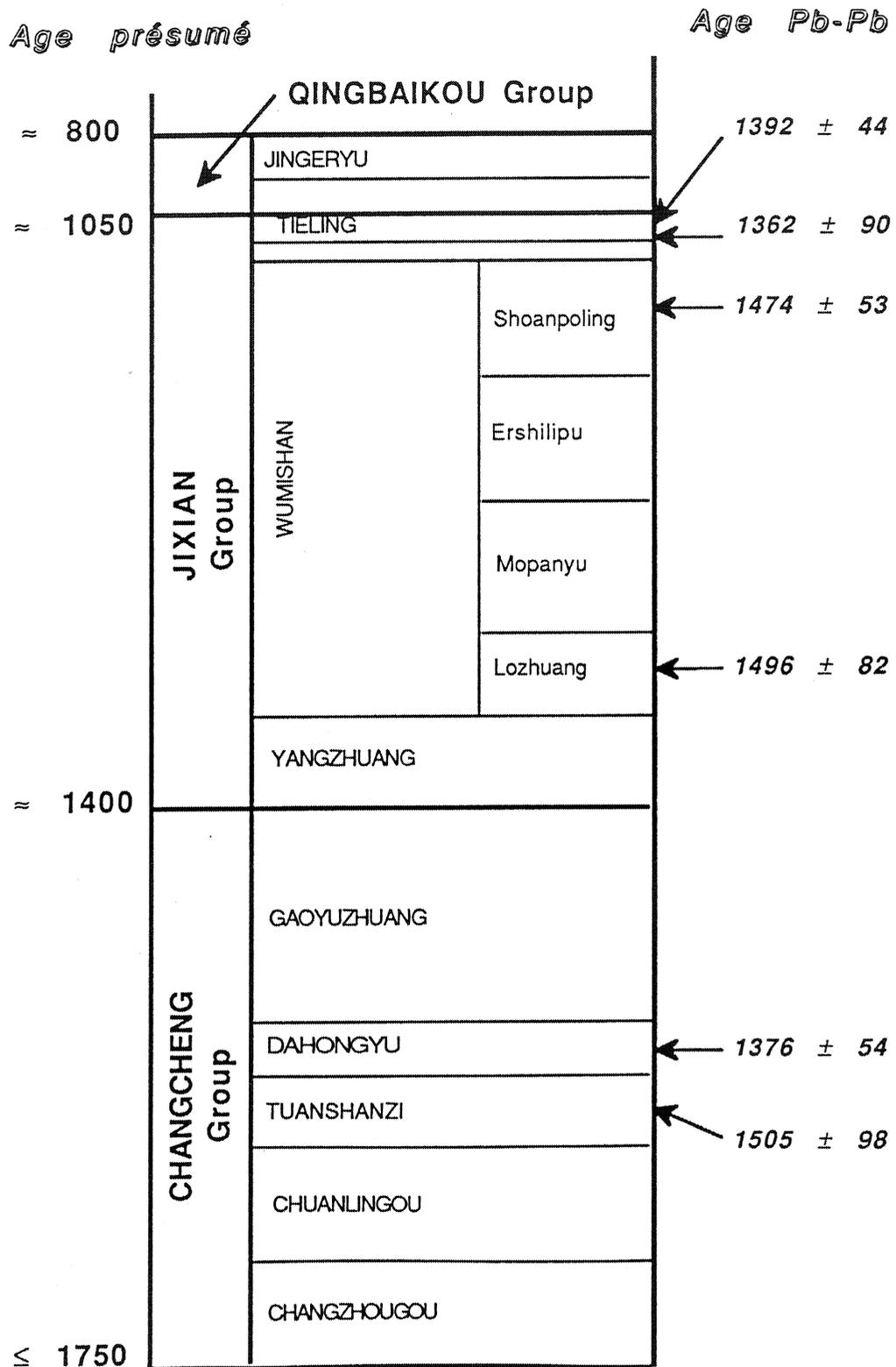
**Figure IV-11C:** Diagrammes isochrones Pb-Pb pour les fractions solubles en HCl 1N de la formation Tieling.



rapport à la position stratigraphique des échantillons. La contamination des solutions d'attaques par un plomb radiogénique "détritique" est peu probable car notre méthodologie a été développée de manière à minimiser ce phénomène. Une autre explication doit donc être trouvée.

Figure IV-12

Report des âges obtenus par la méthode Pb-Pb sur les fractions solubles en HCl 1N.



### V 3. Résultats analytiques: Uranium-Plomb

L'énigme posée par l'obtention d'âges Pb-Pb plus anciens que le dépôt des formations nous a conduit à réaliser une étude U-Pb des dolomies. D'autre part, les travaux précédents ont montré la meilleure précision des diagrammes U-Pb (isochrones  $^{206}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}$  ou diagramme de Wendt) par rapport au chronomètre Pb-Pb. Nous avons sélectionné les trois niveaux présentant les plus hauts rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , donc la plus forte proportion de plomb radiogénique: il s'agit des formations Dahongyu (par ailleurs datée sur zircon - 1620 Ma -), et Wumishan (Lozhuang et Shoanpoling).

#### Diagrammes isochrones $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ :

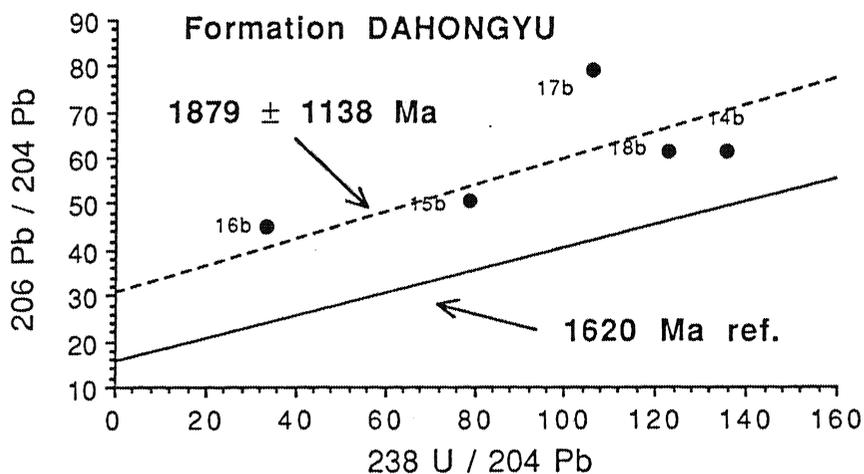
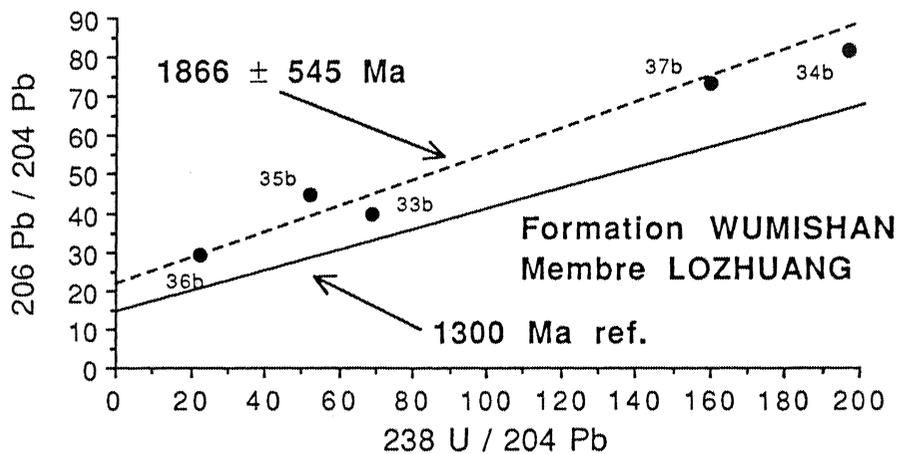
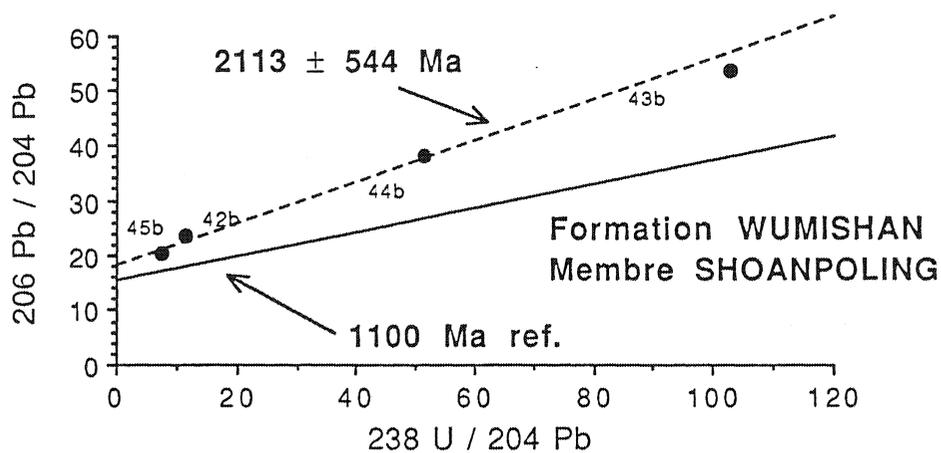
La figure IV-13A montre la disposition des échantillons dans le diagramme  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  -  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ . Les isochrones de référence ont été calculés à partir des âges probables des formations, en supposant la composition isotopique du plomb initial égale à celle du plomb du modèle de Stacey et Kramers (1975). Pour les trois formations, les échantillons sont dispersés au dessus (ou à gauche) des isochrones de référence. Cette disposition résulte d'une évolution complexe des couples U-Pb. Un modèle simple est celui d'un lessivage récent de l'uranium (altération de surface) qui va provoquer une réduction des rapports U/Pb, donc des  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ . Les points, initialement sur l'isochrone, migrent alors sur une droite horizontale car la composition isotopique du plomb n'est pas modifiée (préservation des alignements dans les diagrammes  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ). Les âges calculés suivant la procédure de York (1969) sont reportés dans la Table IV-11A. Les incertitudes sont trop élevées pour qu'une quelconque signification géologique puissent être obtenue. Les M.S.W.D. reflètent la quasi disparition des alignements.

#### Diagrammes isochrones $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ :

La figure IV-13B montre la disposition des échantillons dans ce type de diagramme; les isochrones de référence ont été calculées de la même façon que précédemment. Tous les points se

Figure IV-13A

Diagrammes isochrones  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  pour les formations Dahongyu et Wumishan.



placent au-dessus (ou à gauche) des isochrones, traduisant, comme dans le diagramme précédent, une perte en uranium.

**Figure IV-13B**

Diagrammes isochrones  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$  pour les formations Dahongyu et Wumishan.

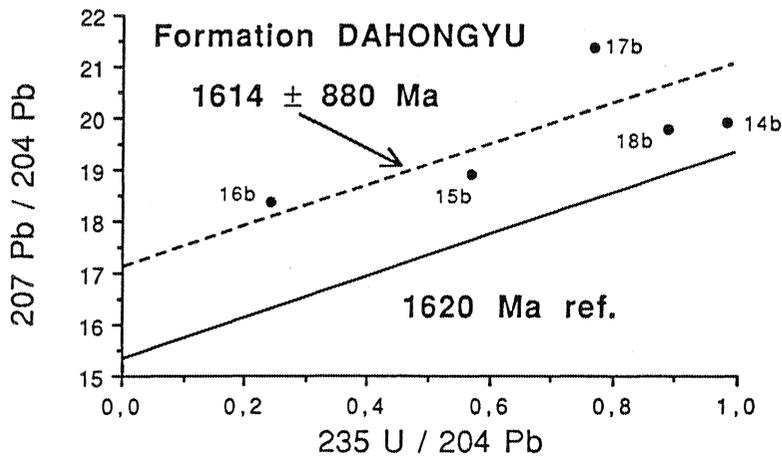
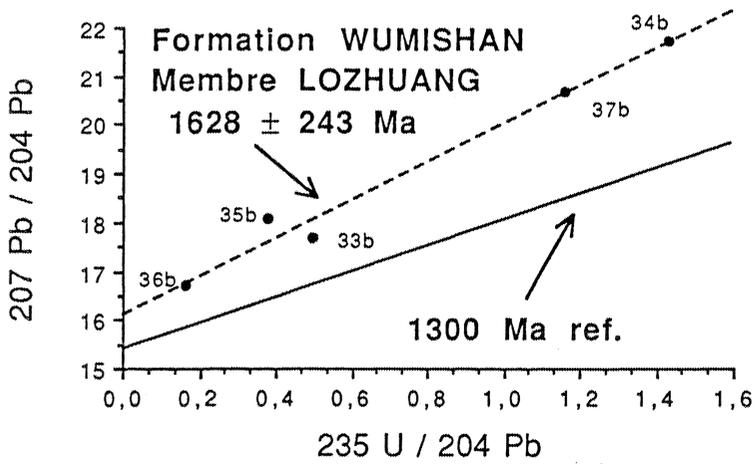
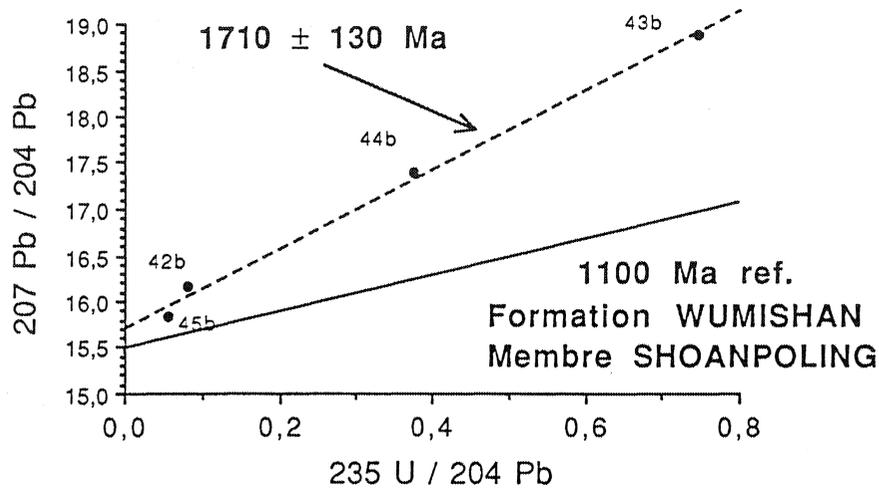


Table IV-11A: Ages isochrones U-Pb pour les formations Wumishan et Dahongyu. Les erreurs sont données à  $2\sigma$

	FORMATION SHOANPOLING	FORMATION LOHUANG	FORMATION DAHONGYU
Age $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ Erreur M.S.W.D. ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) <sub>0</sub>	2113 Ma $\pm 544$ Ma 1260 $18,01 \pm 1,54$	1866 Ma $\pm 545$ Ma 1932 $22,0 \pm 4,9$	1879 Ma $\pm 1138$ Ma 5369 $31 \pm 14$
Age $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ Erreur M.S.W.D. ( $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) <sub>0</sub>	1710 $\pm 130$ 162 $15,70 \pm 0,17$	1628 $\pm 243$ 785 $16,12 \pm 0,53$	1614 $\pm 880$ 3457 $17,14 \pm 1,71$

Diagramme de Wendt (1984):

Pour tenter de clarifier ce comportement, nous avons utilisé le diagramme tri-dimensionnel de Wendt (1984), en supposant une évolution polyphasée des carbonates. Ce diagramme est préféré à celui de Wetherill (1956), car il ne fait pas intervenir de correction de plomb initial sur des échantillons peu radiogéniques (cf chapitre II). La visualisation des données étant peu évidente dans ce type de diagramme, les résultats sont reportés Table IV-11B.

Table IV-11B: Résultats des calculs U-Pb suivant la procédure de Wendt (1984). Les erreurs sont données à  $2\sigma$ .

Formation	Age mesuré ou présumé	Age Pb-Pb	Age U-Pb (Wendt)		
			T1	T2	Xhi
Dahongyu	1620 Ma	$1376 \pm 54$	$1345 \pm 14$	$18 \pm 37$	11,64
Lozhuang	$\approx 1300$ Ma	$1496 \pm 82$	$1551 \pm 11$	$-528 \pm 99$	7,52
Shoanpoling	$\approx 1100$ Ma	$1474 \pm 53$	$1435 \pm 112$	$65 \pm 578$	4,89

L'hypothèse d'une évolution en deux stade semble réaliste puisque les échantillons définissent des plans, plus ou moins bien contraints. Les intercepts  $T_1$  (intersection du plan avec la concordia de Tera et Wasserburg, 1972) ne peuvent pas être distingués des âges Pb-Pb dans les trois cas. L'interprétation des résultats pour la formation Dahongyu est simple: la concordance des âges Pb-Pb et U-Pb accrédite l'idée d'une évolution en deux

stades. Le chronomètre U-Pb a été réinitialisé lors d'une recristallisation de la roche datée à  $1345 \pm 14$  Ma, soit environ 300 Ma après le dépôt du sédiment. Une perte actuelle d'uranium provoque la dispersion des points dans le diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ , sans modifier la composition isotopique du plomb (conservation de l'âge Pb-Pb).

Pour la formation Wumishan, l'interprétation des âges  $T_1$  pour les deux niveaux pose le même problème que pour les âges Pb-Pb: on obtient un résultat plus ancien que la création de la roche. L'intercept inférieur correspond à une perte récente en uranium pour la sous-formation Shoanpoling, ou est sans signification géologique dans le cas de la sous-formation Lozhuang.

Les analyses U-Pb permettent de mettre en évidence une évolution polyphasée des dolomies. Pendant la majeure partie de leur histoire, les carbonates ont évolué en système clos. Les alignements de points dans les diagrammes Pb-Pb et Wendt (1984) en témoignent. Un stade récent de perte en uranium est probablement dû à l'altération de surface des échantillons. La signification géologique des âges U-Pb sur intercept haut et Pb-Pb reste à définir pour les formations du Groupe de Jixian. Ces âges sont plus anciens que le dépôt du sédiment et ne peuvent pas être expliqués par un apport de matériel détritique.

## VI. MODELES DE VIEILLISSEMENT DES AGES Pb-Pb ET U-Pb

Moorbath et Taylor (1981) ont montré comment une évolution polyphasée du chronomètre U-Pb peut conduire à un vieillissement des isochrones Pb-Pb. Lorsque les isotopes du plomb suivent les équations:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \mu_1 \left(e^{\lambda T_1} - e^{\lambda T_2}\right) + \mu_2 \left(e^{\lambda T_2} - 1\right)$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_{T_1} + \frac{\mu_1}{137,88} \left(e^{\lambda' T_1} - e^{\lambda' T_2}\right) + \frac{\mu_2}{137,88} \left(e^{\lambda' T_2} - 1\right)$$

et si  $\mu_2$  est proche de 0, les échantillons définissent une "paléo-isochrone transposée". Les compositions isotopiques augmentent essentiellement entre  $T_1$  et  $T_2$  (paléo-isochrone), puis sont "gelées" entre  $T_2$  et l'actuel (transposition). Dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , les points s'alignent sur une droite de pente anormalement élevée ne passant pas par la composition isotopique du plomb commun actuel. Ce schéma a été développé pour expliquer les résultats obtenus sur des roches silicatées précambriennes, ayant subi une sévère perte en uranium lors d'un métamorphisme granulitique.

Une évolution en plusieurs stades a déjà été décrite dans le Chapitre III pour les marbres de Taïwan étudiés par Jahn (1988). Dans ce cas, la modification des valeurs de  $\mu_1$  est aléatoire, conduisant à un âge intermédiaire entre  $T_1$  et  $T_2$ . Pour une paléo-isochrone transposée, la transformation de  $\mu_1$  en  $\mu_2$  doit aller vers une diminution des rapports U/Pb. Ce modèle pourrait théoriquement s'appliquer aux carbonates, avec  $T_1$  = dépôt ou diagenèse précoce du sédiment et  $T_2$  = recristallisation tardive. Dans ce cas, l'utilisation du diagramme de Wendt (1984), spécialement conçu pour une évolution polyphasée, permettrait de retrouver les deux âges  $T_1$  et  $T_2$ . Les résultats résumés dans le tableau IV-11 ne correspondent pas à une telle évolution, puisque d'une part les âges  $T_1$  sont plus vieux que le dépôt du sédiment et d'autre part les âges  $T_2$  ne peuvent pas être clairement attribués à des épisodes diagénétiques.

La perturbation des chronomètres U-Pb des formations du Groupe de Jixian peut aussi s'expliquer par un autre modèle, faisant intervenir un déséquilibre dans la chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$ . Comme on l'a rappelé dans le chapitre II, les deux isotopes de l'uranium  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  produisent une chaîne de radionuclides, dont les produits finaux sont  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}$ . L'ordre d'apparition des différents nuclides est présenté sur la figure IV-14. Les éléments qui sont formés peuvent avoir des propriétés chimiques différentes de celles de l'élément père: par exemple, le thorium est un élément insoluble dans l'eau de mer, à l'inverse de l'uranium (sous forme de carbonate). Cette particularité peut rompre l'équilibre séculaire du couple U-Pb: c'est le principe des datations par les déséquilibres

radioactifs. L'obtention d'âges géologiquement significatifs dans les carbonates est un argument en faveur de l'accumulation des isotopes fils, sans déséquilibres majeurs. Dans le cas où les âges ne peuvent être reliés à aucun événement géologique, un déséquilibre peut être envisagé.

Des modifications importantes du chronomètre  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  ont déjà été décrites dans des gisements d'uranium (Ludwig, 1978; Ludwig *et al.*, 1981, 1984; Lancelot *et al.*, 1984; Turpin et Leroy, 1987; Holliger *et al.*, 1989), aussi bien en contexte magmatique que sédimentaire. Elles sont attribuées à la diffusion d'un des éléments apparaissant dans la chaîne de l'uranium, le radon. La figure IV-6 montre que deux isotopes du radon,  $^{222}\text{Rn}$  et  $^{219}\text{Rn}$  prennent vie dans les chaînes de  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  respectivement. Ces deux nuclides du radon ont les mêmes propriétés chimiques, comme tous les gaz rares, ils sont très peu réactifs. Par contre, ils se différencient par leur temps de demi-vie: 3,825 jours pour  $^{222}\text{Rn}$  et 3,92 secondes pour  $^{219}\text{Rn}$ . Cette différence est extrêmement importante, car si les deux isotopes peuvent migrer,  $^{219}\text{Rn}$  va parcourir un chemin réduit avant de se transformer en  $^{215}\text{Po}$ ;  $^{222}\text{Rn}$  va progresser plus longtemps avant de donner  $^{218}\text{Po}$ .

Les auteurs cités précédemment font intervenir la migration du radon pour expliquer les âges aberrants des minéralisations uranifères. La diffusion du radon est favorisée par une dissémination importante de l'uranium au sein de la roche (Holliger *et al.*, 1989) et par l'absence de réseau cristallin bien ordonné. Dans le premier cas, la surface de diffusion est importante et permet au gaz de sortir du système sur une courte distance; dans le deuxième cas, l'absence de site rétentif permet un échappement sous une faible énergie. De plus, les dommages créés dans le réseau cristallin par l'éjection des particules  $\alpha$  favorisent la diffusion des radionuclides (Fleischer, 1988).

La perte de radon d'un système va avoir pour conséquence un déficit dans la production de plomb radiogénique: chaque atome de  $^{219}\text{Rn}$  ou  $^{222}\text{Rn}$  qui peut migrer, correspond à un atome de  $^{207}\text{Pb}^*$  ou  $^{206}\text{Pb}^*$  en moins. Le temps de demi-vie très court de  $^{219}\text{Rn}$  ne permet pas à cet isotope de parcourir un chemin important: en conséquence, le déficit de  $^{207}\text{Pb}^*$  est négligeable.

La migration du radon induit non seulement un déséquilibre dans la chaîne de l'uranium, mais aussi un déséquilibre entre les deux chaînes des isotopes  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Le couple  $^{206}\text{Pb}^* - ^{238}\text{U}$  est plus affecté que  $^{207}\text{Pb}^* - ^{235}\text{U}$ .

Figure IV-14

Schéma de désintégration de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Dans Roth et Poty (1985).

	SÉRIE U 238				SÉRIE U 235				SÉRIE Th 232			
Np												
U	U-238 $4,47 \times 10^9 \text{ a}$	U-234 $2,48 \times 10^5 \text{ a}$			U-235 $7,13 \times 10^8 \text{ a}$							
Pa	↓ Pa-234 1,18 m	↓			↓ Pa-231 $3,25 \times 10^4 \text{ a}$							
Th	Th-234 24 J	Th-230 $7,5 \times 10^4 \text{ a}$			Th-231 25,6 h	Th-227 18,6 J			Th-232 $1,39 \times 10^{10} \text{ a}$	Th-228 1,90 a		
Ac		↓			Ac-227 22,0 a	↓			↓ Ac-228 6,13 h	↓		
Ra		Ra-226 1622 a				Ra-223 11,4 J			Ra-226 4,7 a	Ra-224 3,64 J		
Fr		↓				↓				↓		
Rn		Rn-222 3,823 J				Rn-219 3,92 a				Rn-220 54,5 a		
At		↓				↓				↓		
Po		Po-218 3,05 m	Po-214 $1,6 \times 10^{-4} \text{ a}$	Po-210 138,4 J		Po-215 $1,83 \times 10^{-3} \text{ a}$				Po-216 0,138 a	Po-212 $3,05 \times 10^{-7} \text{ a}$	
Bi		↓ Bi-214 19,7 m	↓ Bi-210 5 J	↓		↓ Bi-211 2,14 m				↓ Bi-212 60,5 m	↓ Bi-208 3,04 m	
Pb		Pb-214 26,8 m	Pb-210 21,4 a	Pb-206 PLOMB STABLE		Pb-211 36,1 m	Pb-207 PLOMB STABLE			Pb-212 10,6 h	Pb-208 PLOMB STABLE	
Tl			Tl-210 1,3 m	Tl-206 4,39 m			Tl-207 4,79 m				Tl-208 3,1 m	

Les conséquences géochronologiques de ce qui précède sont bien connues: la figure IV-15 résume le comportement d'une série de points subissant une perte de  $^{222}\text{Rn}$ . On peut considérer que la diffusion de radon est directement proportionnelle à la quantité d'uranium, donc le déficit de  $^{206}\text{Pb}^*$  proportionnel à  $\mu$ .

*Dans un diagramme Concordia  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  versus  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ :*

Le déficit de  $^{206}\text{Pb}^*$  provoque une diminution du rapport  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  par rapport à sa valeur normale: les points migrent sous la courbe Concordia, suivant l'axe  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ . Les âges  $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$  sont conservés, les âges  $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$  rajeunis, les âges  $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  vieillissent.

*Dans un diagramme isochrone  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ :*

Un comportement normal du couple U-Pb produit une migration des points au cours du temps suivant une droite de pente -1. La diffusion de radon réduit la production de  $^{206}\text{Pb}^*$ , donc réduit les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . La pente de la droite d'évolution est plus faible que -1. En conséquence, les âges calculés dans ce diagramme sont trop jeunes.

*Dans un diagramme isochrone  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ :*

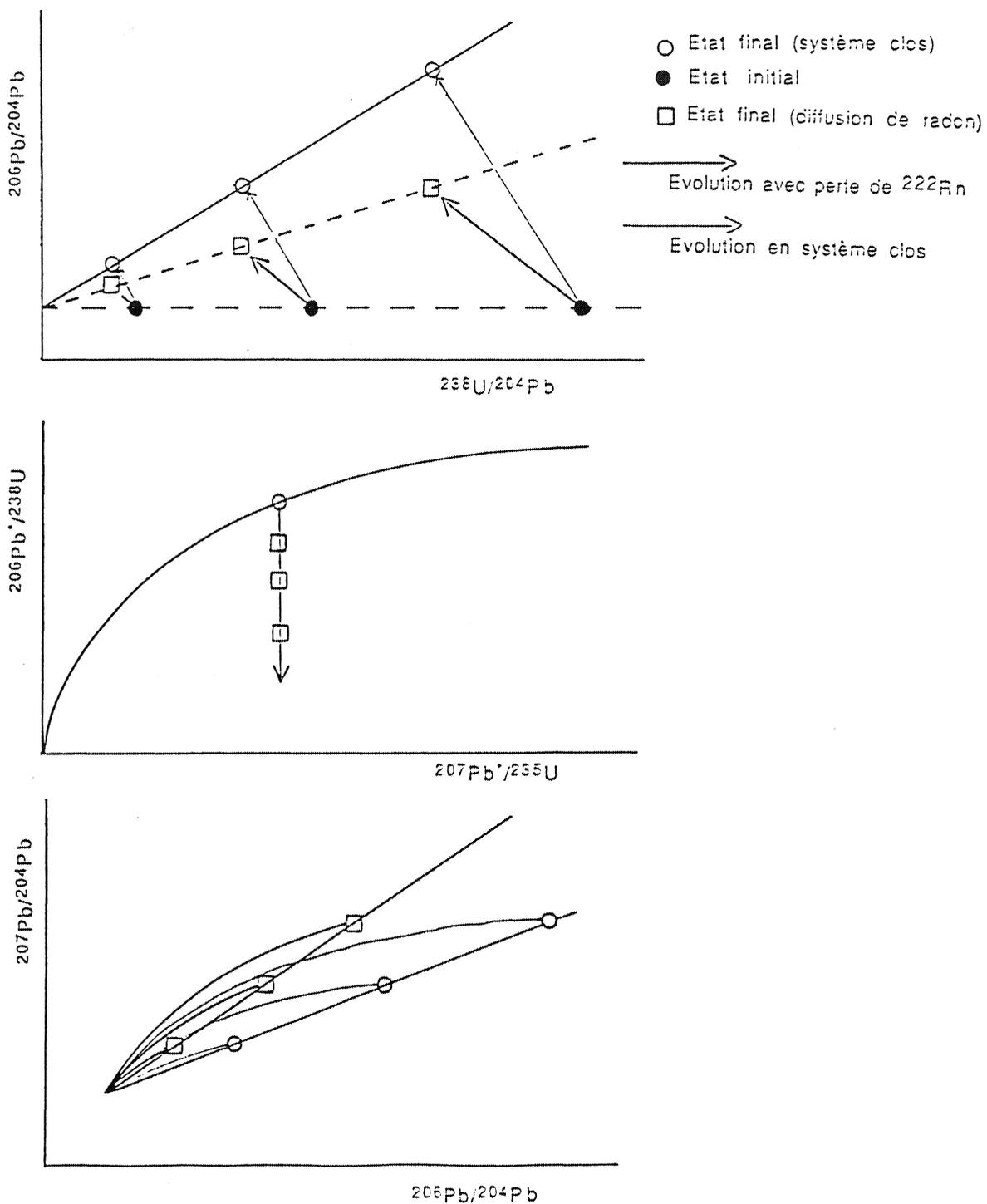
Le couple  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$  n'étant pas, ou très peu, affecté par la diffusion de radon, on n'observe pas de perturbation des âges isochrones dans ce diagramme. Pour cette raison, il n'a pas été représenté sur cette figure.

*Dans un diagramme Pb-Pb:*

Dans ce diagramme, la progression des points suivant l'axe  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est normale puisque le chronomètre  $^{207}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}$  n'est pas affecté, par contre la croissance du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est réduite. Les isochrones présentent une pente trop forte conduisant à des âges vieux. Les âges étant sans signification géologique, il est inutile de calculer les valeurs de  $\mu_1$  (voir le mode de calcul et son interprétation page 34), qui seront elles aussi sans signification.

Figure IV-15

Visualisation d'une perte de  $^{222}\text{Rn}$  dans les différents diagrammes isochrones.



Ce modèle permet d'interpréter les âges du Groupe de Jixian suivant une évolution en deux stades: une diffusion continue de  $^{222}\text{Rn}$  pendant l'évolution de la roche (stade 1), suivie d'un lessivage récent de l'uranium et/ou du plomb (stade 2). Dans un diagramme Pb-Pb, le stade 1 provoque un vieillissement de l'isochrone, le stade 2 est sans effet sur la composition isotopique du plomb. Le résultat est un alignement de points produisant un âge ancien. Par contre, la perturbation des rapports U/Pb ne permet pas de retrouver les âges isochrones. Il va de soi que la conservation des alignements de points dans le diagramme Pb-Pb nécessite une perte de  $^{222}\text{Rn}$  proportionnelle aux  $\mu$ . Si cette condition est peu ou pas réalisée, la dispersion des points va augmenter. Ceci peut expliquer les hautes valeurs des M.S.W.D. (jusqu'à 221) obtenues pour le Groupe de Jixian.

Il n'existe pas de mesure directe de la diffusion de radon dans les carbonates, à cause de leur pauvreté en uranium. Pour les roches et les minéraux silicatés, plus riches en uranium, Krishnaswami et Seidemann (1988) montrent que la diffusion de radon dépend de la répartition de l'uranium. La migration est maximale quand cet élément est situé dans des crevasses et aux frontières de grains, ou quand la taille des minéraux est faible. Le moteur le plus probable de l'expulsion du radon est l'énergie acquise lors de l'éjection d'une particule  $\alpha$  pendant la désintégration  $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$  (Semkow, 1990). Dans les dolomites du Pré-Sinien, la taille des cristaux varie de quelques  $\mu$  (dolomicrites) à quelques centaines de  $\mu$  (dolosparites). La roche possède un réseau de joints de grains très étendu qui peut favoriser la migration de  $^{222}\text{Rn}$ .

Ce modèle permet d'expliquer le comportement "aberrant" des isochrones Pb-Pb de la partie supérieure du stratotype de Jixian. Pour le Groupe de Changcheng, les formations Tuanshanzi et Dahongyu ont donné des âges Pb-Pb plus jeunes que le dépôt ( $1505 \pm 98$  Ma et  $1376 \pm 54$  Ma, respectivement). Ces âges ont été "classiquement" interprétés en terme de recristallisations diagénétiques, postérieures à la sédimentation. L'existence d'une diagenèse tardive est par ailleurs démontrée par les isotopes du strontium et les textures de la roche.

Nous n'avons pas d'autre donnée chronologique qui nous permettrait de dater cet (ou ces) épisode(s). Ainsi, nous pouvons interpréter ces isochrones comme étant "trop vieilles", si nous postulons que la diagenèse a eu lieu vers 1 Ga par exemple. Tous les résultats U-Pb du Pré-Sinien peuvent alors s'interpréter suivant le même schéma.

## VII. CONCLUSIONS

Les analyses U-Pb et Pb-Pb des formations du Pré-Sinien montrent un comportement complexe du chronomètre U-Pb. Dans tous les niveaux, les compositions isotopiques du plomb présentent une variabilité, témoignant du fractionnement des rapports U/Pb.

Plusieurs alignements de points dans les diagrammes Pb-Pb sont interprétés en termes d'isochrones: dans la partie supérieure de la pile sédimentaire, les âges obtenus sont supérieurs aux âges présumés des formations. Les points sont par ailleurs dispersés dans les diagrammes isochrones U-Pb, mais définissent une évolution en deux stades dans le diagramme de Wendt (1984). Aucune composante détritique ancienne n'étant décelée dans le couple U-Pb des carbonates, nous proposons l'hypothèse d'une diffusion du radon, créé lors de la désintégration de l'uranium, qui serait responsable de ces âges anormaux. Le déficit de  $^{206}\text{Pb}^*$ , produit par la migration de  $^{222}\text{Rn}$ , va vieillir les âges Pb-Pb.

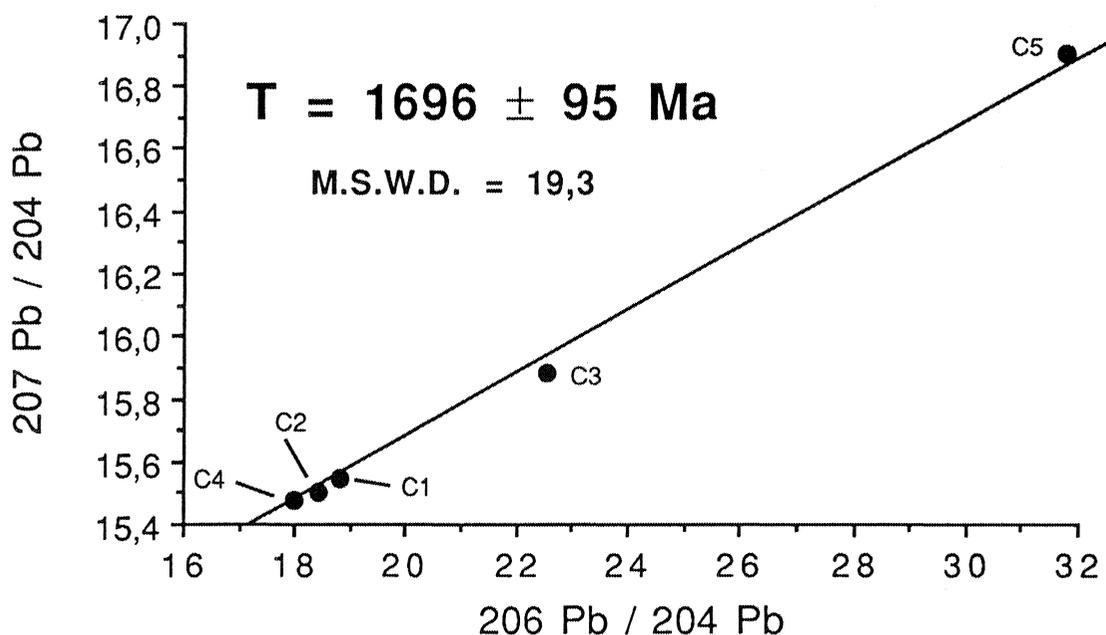
Dans la partie inférieure de la séquence, les isotopes du strontium mettent en évidence des recristallisations diagénétiques en système ouvert. La signature marine de cet élément a été oblitérée par du strontium radiogénique, probablement issu du socle polymétamorphique archéen. La diagenèse est responsable de la réinitialisation des chronomètres U-Pb des formations, les âges Pb-Pb étant plus jeunes que le dépôt. Cette interprétation peut être mise en balance avec le modèle de diffusion du radon présenté ci-

dessus: si ce modèle est appliqué à l'ensemble des formations, aucun des âges radiométriques n'a de signification géologique.

Pour que le lecteur ne se fasse pas une idée totalement négative de l'utilisation du plomb des dolomies, il convient de présenter les résultats obtenus sur de minces bancs dolomitiques de la formation Chuanlingou, à Ming Tombs près de Beijing. Les cinq échantillons, faiblement radiogéniques (Table IV-12), s'alignent toutefois dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure IV-16). L'âge obtenu,  $1696 \pm 95$  Ma, bien que peu précis, correspond à l'âge présumé de cette formation. Hasard ?

**Table IV-12**  
Résultats analytiques pour la  
formation Chuanlingou à Ming Tombs.

Echantillon	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
C1	18,798	15,548	37,333
C2	18,434	15,499	37,119
C3	22,553	15,884	39,775
C4	18,011	15,476	37,828
C5	31,804	16,905	39,674



**Figure IV-16:** Diagramme isochrone Pb-Pb pour la formation Chuanlingou à Ming Tombs.







## CHAPITRE V

### ETUDE ISOTOPIQUE (O, C, Sr, Pb) DES CARBONATES BRIOVERIENS DE BRETAGNE CENTRALE ET CAMBRIENS DU COTENTIN

#### I. INTRODUCTION

Le terme "Briovérien" a été proposé par C. Barrois au siècle dernier pour désigner l'ensemble des formations situées sous la discordance basale du Paléozoïque régional. Ces roches ont été impliquées dans l'orogène cadomien, avant la transgression paléozoïque qui est diachrone dans les différentes parties du Massif: datée du Cambrien Inférieur dans le Cotentin (Carteret), Cambrien Moyen en Vendée; en Bretagne centrale, les dépôts phanérozoïques débutent par une formation rouge détritique (Formation de Pont-Réan), associée à des volcanites rapportées à l'Arénig ( $465 \pm 1$  Ma, Bonjour *et al.*, 1988). Dans la région de Rennes, plusieurs affleurements de calcaires marins sont intercalés dans les sédiments briovériens (type "Corps-Nuds") ou rapportés à ce système sans que les contacts soient visibles (type "Saint-Thurial"). Bien qu'ils présentent des analogies de faciès (calcaires gréseux plus ou moins remaniés ou grès calcaireux), rien ne permet d'affirmer leur contemporanéité.

Les travaux les plus récents sur le Briovérien tendent à comparer les lentilles de calcaires de type "Saint-Thurial" à la plate-forme carbonatée cambrienne du Cotentin (Chantraine *et al.*, 1988). S'il y a synchronisme des dépôts, la partie terminale du Briovérien serait rapportée, non plus au Protérozoïque supérieur, mais au Paléozoïque basal. De plus, les séries rouges de l'Arénig ne

représenteraient plus les plus vieux sédiments paléozoïques de Bretagne centrale, mais correspondraient à la transgression générale d'âge arénigien.

Une étude géochimique et géochronologique méritait donc d'être entreprise pour essayer de déterminer l'âge et la signification de ces roches. Deux approches ont été réalisées: une étude des isotopes du strontium, pour établir une chronologie relative et une éventuelle identité de ces niveaux calcaires; une étude géochronologique Pb-Pb pour cerner les âges absolus et l'histoire diagénétique des échantillons. Quelques analyses isotopiques de l'oxygène et du carbone ont été obtenues conjointement pour mieux cerner l'interprétation basée sur les isotopes radiogéniques.

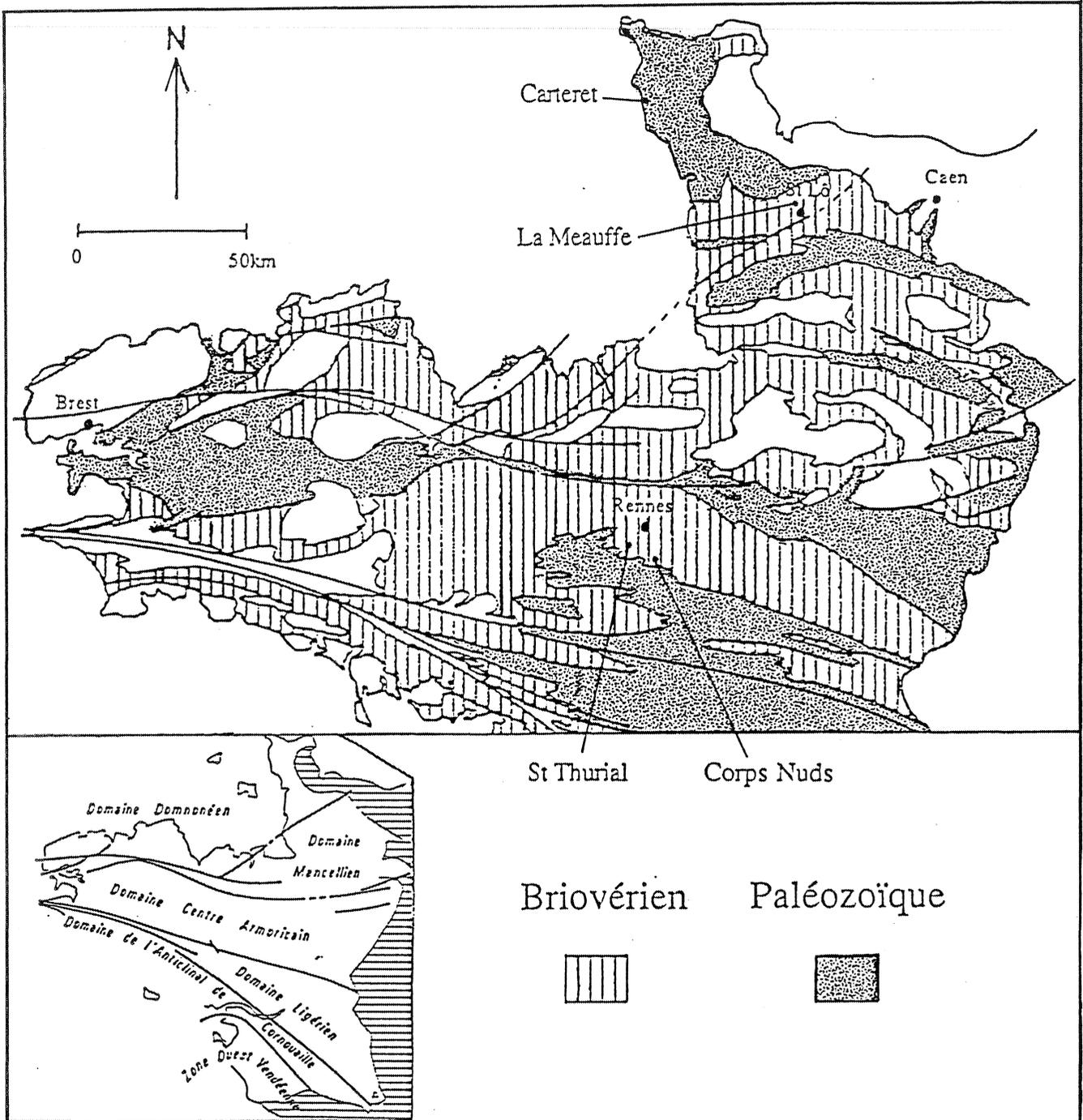
## II. CADRE GEOLOGIQUE ET DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

La juxtaposition des terrains icartiens, briovériens et paléozoïques du Massif Armoricaïn résulte de la surimposition des orogènes cadomien et varisque. Structuralement, les principaux domaines ont été déplacés par de grands accidents cisailants lors du dernier orogène (Figure V-1). Plusieurs types de sédiments, rapportés au Briovérien, peuvent ainsi se trouver en contact et les variations pétrographiques ne peuvent donc être analysées sans ambiguïté: âges ou bassins différents, variations latérales de faciès...

Le Briovérien de Bretagne centrale forme une importante succession terrigène (avec quelques intercalations volcanogènes), d'au moins 1000 m d'épaisseur, composée de wackes, siltstones et mudstones, à fragments quartzo-feldspathiques, volcaniques et phtanitiques. Des variations verticales et horizontales ont été soulignées (Chantraine *et al.*, 1988) et notamment l'évolution de la série vers des termes sommitaux plus matures (héritage lithique plus discret).

Figure V-1:

Répartition des terrains briovériens et paléozoïques dans le Massif armoricain.  
D'après Cogné (1974).



Dans le domaine Mancellien, les sédiments briovériens proviennent pro-parte du démantèlement de la cordillère cadomienne (590 Ma) et sont intrudés par les granitoïdes tardifs à 520-540 Ma. Par analogie de faciès (débris de phtanite), le Briovérien immature de Bretagne centrale est rapporté au même âge, bien que des différences structurales majeures existent entre les deux domaines. Ainsi en Bretagne centrale, l'absence de déformation cadomienne et de granite intrusif ne fixent pas de limite chronologique supérieure pour la sédimentation. La transgression des Séries Rouges (Ordovicien) vient cacheter en discordance la pile détritique. Les travaux récents sur le Paléozoïque (Ballard *et al.*, 1986; Brun *et al.*, 1991) tendent à interpréter cette discordance par un modèle distensif, avec formation de blocs basculés. Les lentilles calcaires cartographiées au sud de Rennes semblent former deux ou trois bandes discontinues. Sur le terrain, les contacts visibles ou non avec le Briovérien et/ou les séries rouges de l'Arénig permettent de les diviser en deux types: "Corps-Nuds" (Briovérien indiscutable) et "Saint-Thurial" (rapporté au Briovérien). Leur proximité géographique et stratigraphique plaide pour certains auteurs (Le Corre, 1977; Chantraine *et al.*, 1988), en faveur d'une origine commune, avec les calcaires oolithiques du Cambrien Inférieur du Cotentin, mais aussi avec les calcaires de La Meauffe (Bocage Normand), jusqu'ici rapportés au Protérozoïque Supérieur.

## **La Bretagne centrale:**

### *Les calcaires de Corps-Nuds*

Les calcaires de type "Corps-Nuds" (Corps-Nuds, Vern, Janzé, La Guerche, Pont-Péan -Ille et Vilaine-) forment des horizons d'environ 10 à 20 centimètres d'épaisseur, clairement interstratifiés dans les siltites briovériennes. Des faciès divers peuvent être associés dans une même localité, ou constituer des affleurements distincts. Il s'agit principalement de grès à ciment

calcaire et de calcaires gréseux riches en éléments détritiques. La présence de glauconie (Chauvel, com. pers., 1992) atteste de l'origine marine de ces dépôts. Sept échantillons ont été prélevés dans l'ancienne carrière du Choisel, à proximité de Corps-Nuds, sur environ 5 mètres de hauteur.

#### *Les calcaires de Saint-Thurial*

Les calcaires de type "Saint-Thurial" (Saint-Thurial, Mordelles - Ille et Vilaine -) ne montrent pas de contacts francs avec les sédiments briovériens. Ils leur sont rapportés car ils sont situés cartographiquement sous les séries rouges de l'Arénig. Aux Rochelles, un paléorelief calcaire (Le Corre, 1977) est aujourd'hui interprété comme un olistolithe dans le Paléozoïque (Ballard *et al.*, 1986).

Dans l'ancienne carrière de Saint-Thurial et aux Rochelles, les faciès sont plus ou moins conglomératiques (à galets calcaires), à grains de quartzite et de phtanite. Des grès calcaireux et des types massifs sont aussi décrits. La présence de glauconie (peu abondante dans notre échantillonnage, mais fréquente dans d'autres lames minces - Chauvel, com. pers., 1992 -), permet de leur attribuer une origine marine et de les considérer comme des sédiments remaniant des sédiments carbonatés de plate-forme (turbidites). Les six échantillons analysés proviennent de la carrière de Saint-Thurial: il s'agit de grès à ciment calcaire, de calcaires gréseux oolithiques remaniant des galets calcaires ou de poudingues à éléments de calcaire, de quartzite et de phtanite.

#### **Le Cotentin:**

##### *Les calcaires de Carteret*

La région de Carteret présente une coupe partielle du Cambrien inférieur de Normandie. "Les Schistes et les Grès de

Carteret" passent vers leur sommet aux "Calcaires de Saint-Jean-de-la-Rivière", étudiés en détail par Doré (1969). Ceux-ci renferment une faune de trilobites (*Bigotina bivallata*), d'âge indiscutablement Atdabanien. Leur origine marine peu profonde étant bien établie (faune de trilobites, stromatolites, présence de glauconie, structures sédimentologiques), ils constituent un témoin indiscutable de la sédimentation cambrienne dans le Massif Armoricaïn. Les formations de Carteret sont rapportées au Tommotien (Odin, 1982). Dix échantillons de calcaires oolithiques et stromatolitiques ont été prélevés dans deux niveaux à *Bigotina*. Environ 150 mètres de sédiments séparent les deux points de prélèvement.

#### *Les calcaires de La Meauffe*

Ces calcaires représentent un épisode de sédimentation rapporté au Briovérien moyen (Dupret, 1988). D'après Chauvel (com. pers., 1992), les faciès rencontrés sont des calcaires sparitiques massifs noirs riches en matière organique. Localement, ils présentent des zones plus gréseuses où la fraction quartzreuse peut atteindre 50%. Les structures primitives peuvent être en partie préservées. Dans les faciès gréseux, les structures sont indéterminables, car elles se réduisent à des corpuscules arrondis sans structure interne (isoclastes). Assez souvent et dans les faciès pauvres en quartz, les oolites sont très abondantes et encore bien reconnaissables malgré la recristallisation. Les recherches de faune et microfaune sont demeurées à ce jour sans résultat.

Ces faciès ont subi d'importantes recristallisations, ainsi qu'une silicification et une dolomitisation secondaire. Pour cette raison, nous n'avons pas tenté de datations U-Pb ou Pb-Pb sur ce matériel.

### III. RESULTATS ANALYTIQUES

Toutes les données analytiques sont reportées Table V-1. Les analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène ont été réalisées par S. Fourcade, par attaque sous  $H_3PO_4$  à 25°C et mesure du  $CO_2$  émis sur spectromètre de masse à source gazeuse VG SIRA 10. Les rapports sont exprimés par rapport au PDB, la précision est  $\pm 0,05\%$  ( $2\sigma$ ) La précision des rapports analytiques et des teneurs du plomb et du strontium sont données dans l'Annexe II. La correction de rubidium a été négligée, au vu des fortes concentrations en strontium (900-4000 ppm).

#### Le Cambrien inférieur de Carteret

##### *Données du Strontium*

Nous avons utilisé notre échantillonnage de calcaire marin du Cambrien inférieur de Saint-Jean-De-La-Rivière comme référence de la composition isotopique du strontium océanique de cette époque. En effet, la courbe de variation définie par Burke *et al.* (1982) pour le Phanérozoïque ne comporte pas de donnée antérieure au Cambrien Supérieur. Entre 515 et 500 Ma, le rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$  océanique a décru de 0,7091 à 0,7089. Ceci est confirmé par les travaux plus récents de Gao et Land (1991). Les calcaires analysés présentent des valeurs légèrement différentes en haut et en bas de la série:  $0,7088\pm 1$  pour la partie sommitale, et  $0,7085\pm 1$  pour la partie basale. Le groupement des valeurs dans deux gammes étroites témoigne probablement d'une période de croissance rapide du rapport  $^{87}Sr/^{86}Sr$ . La fin du Protérozoïque est marquée par la disparition des glaciations généralisées (Windley, 1986), donc par une reprise intense de l'érosion. Le flux de strontium "continental" a tamponné la composition océanique jusqu'au Paléozoïque. Nous avons donc choisi de conserver l'intervalle maximum, de 0,7084 à 0,7089, comme référence de l'Atdabanien (Figure V-2).

Table V-1

Résultats analytiques obtenus sur les carbonates briovériens de Bretagne centrale et cambriens de Normandie.

ECHANTILLON	Poids (mg)	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	Pb (ppm)	Sr (ppm)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	D 13C PDB	D 18O PDB
<b>Saint-Thurial</b>									
TH 1 / g1 (a)		19,427	15,673	38,767		3456	0,70846	-1,14	-12,69
TH 1 / g1 (b)	592,2	19,253	15,662	38,662	4,72				
TH 1 / p 1 (a)						954	0,70849	-4,30	-13,26
TH 1 / p1 (b)	686,2	25,502	16,016	38,318	2,62				
TH 1 / 1 (a)		21,862	15,810	38,241		1208	0,70849		
TH 1 / 1 (b)	628,4	22,346	15,832	38,407	4,86				
TH 1 / 3 (a)		21,809	15,812	38,240		1807	0,70846	-3,97	-11,52
TH 1 / 3 (b)	638,7	21,564	15,787	38,190	4,09				
TH (a)		23,566	15,911	38,192				-4,17	-12,81
TH (b)	935,5	23,390	15,892	38,200	2,62				
TH 4 (a)		33,633	16,488	38,465				-3,71	-11,69
TH 4 (b)	905,4	35,187	16,572	38,453	1,33				
TH 1 P 4 (*)								-4,76	-11,69
<b>Corps-Nuds</b>									
CH 2 (*)								-3,92	-12,80
Corps-Nuds 1	792,8					3752	0,70873		
Corps-Nuds 2	621,0					3118	0,70870		
Corps-Nuds 3	632,1					3598	0,70912		
Corps-Nuds 4	328,6					3813	0,70882		
Corps-Nuds 5	238,8					3911	0,70863		
Corps-Nuds 6	211,2					2499	0,70875		
Corps-Nuds 7	311,5					3994	0,70850		
<b>La Meauffe</b>									
La Meauffe 1	554,2					913	0,70771		
La Meauffe 2	729,2					1726	0,70777		
La Meauffe 3	791,8					1225	0,70772		
<b>St-Jean-De-La-Rivière</b>									
A1 Stromatolite	295,9	20,966	15,695	40,380					
A2 Stromatolite	244,3	21,244	15,708	40,621			0,70886		
B Stromatolite	607,9	22,608	15,783	40,306			0,70878		
C Stromatolite	407,1	22,334	15,783	41,254					
D Stromatolite	366,7	19,341	15,580	38,765			0,70848		
D matrice	79,7	18,588	15,559	38,539					
Calc. oolitique 1		17,955	15,493	37,800			0,70874		
Calc. oolitique 2		18,869	15,538	38,494					
Calc. oolitique 3		18,393	15,528	37,933			0,70894		
Calc. oolitique 4		17,890	15,480	37,871			0,70858		
Calc. oolitique 5		17,806	15,482	37,779			0,70839		
Calc. oolitique 6		17,817	15,483	37,856			0,70855		

(\*) in Louvel, 1988

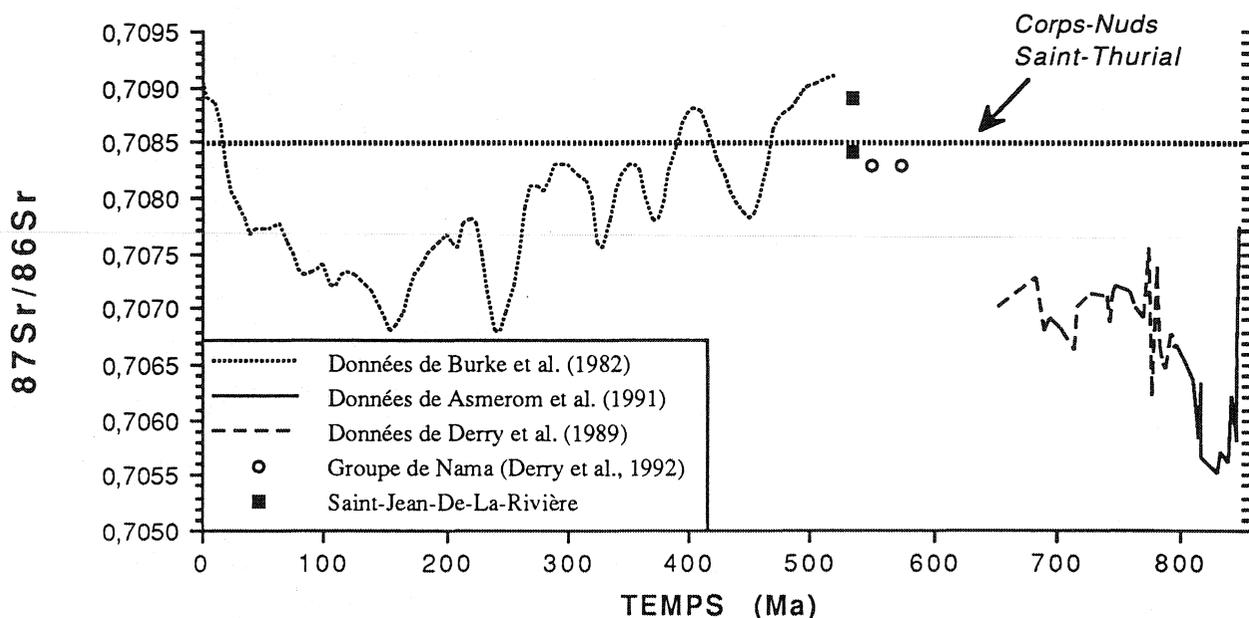


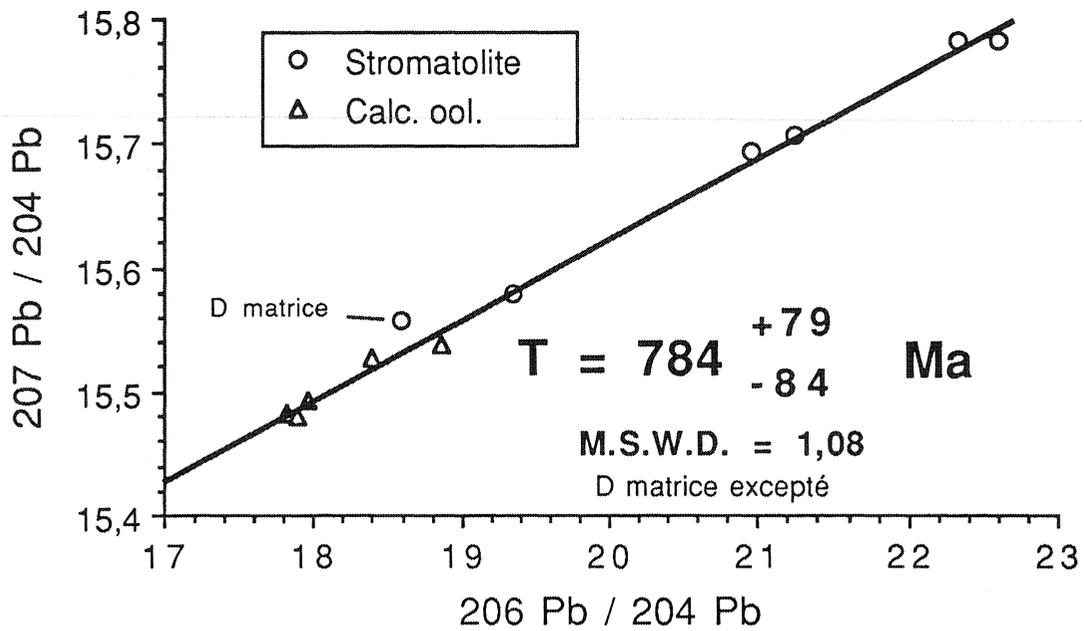
Figure V-2: Variation de la composition isotopique du strontium océanique au cours du Phanérozoïque et du Protérozoïque supérieur. La droite pointillée représente la valeur mesurée dans les calcaires de Saint-Thurial et Corps-Nuds.

La valeur minimale est légèrement supérieure au rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des carbonates du Groupe de Nama, Namibie ( $0,7083 \pm 1$ ), qui sont plus vieux que le Cambrien et plus jeunes que la glaciation du Varangien (Derry *et al.*, 1992). Un échantillonnage plus complet du Cambrien moyen et inférieur devrait permettre de mieux cerner cette évolution océanique.

#### Données du Plomb

Les compositions isotopiques du plomb montrent un faible étalement des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , de 18,6 à 22,6. Dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , l'ensemble des échantillons définit une isochrone à  $784 +79/-84$  Ma (Figure V-3A) si l'on excepte le point D matrice. Cet âge est significativement plus ancien que l'âge réel de la roche (environ 535 Ma pour l'Atdabanien) et peut résulter d'un vieillissement de l'isochrone par perte d'élément(s) fils dans la chaîne de  $^{238}\text{U}$  (voir Chapitre IV).

Figure V-3A: Diagramme isochrone Pb-Pb pour les calcaires de Saint-Jean-De-La-Rivière (Atdabanien).



Deux alignements parallèles peuvent être discernés (Figure V-3B,C) pour les échantillons stromatolitiques et les calcaires oolithiques, définissant deux âges "cambriens" (516<sup>+165</sup><sub>-184</sub> Ma et 541<sup>+508</sup><sub>-748</sub> Ma respectivement).

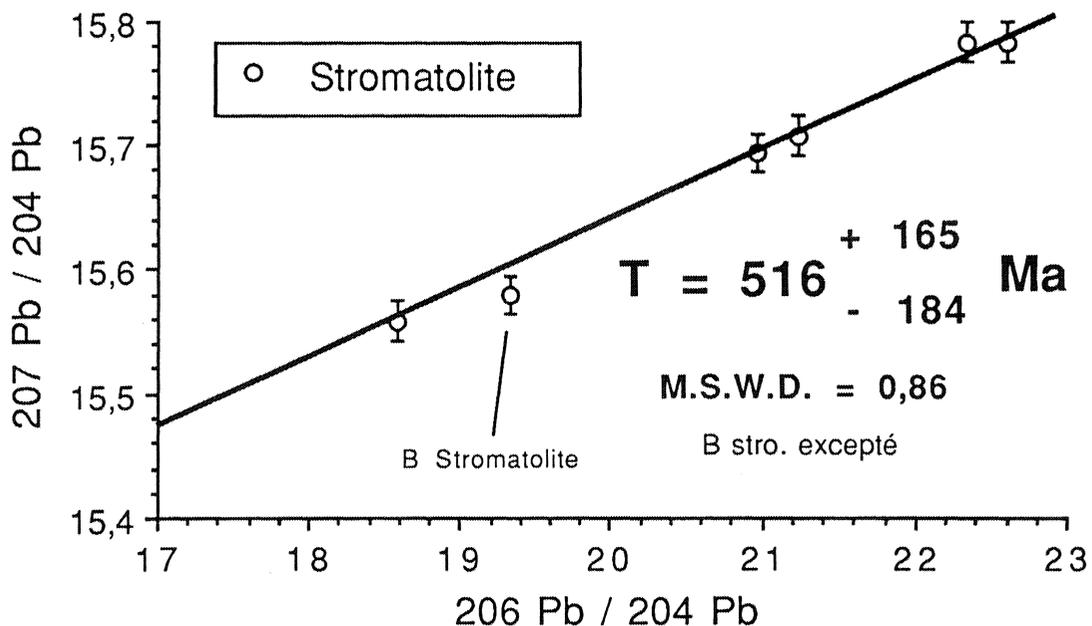


Figure V-3B: Diagramme isochrone Pb-Pb des calcaires stromatolitiques de Saint-Jean-De-La-Rivière.

L'incertitude élevée sur la pente des isochrones et l'absence de

raison de séparer des échantillons synchrones et cogénétiques nous amènent à rejeter ces deux pseudo-alignements.

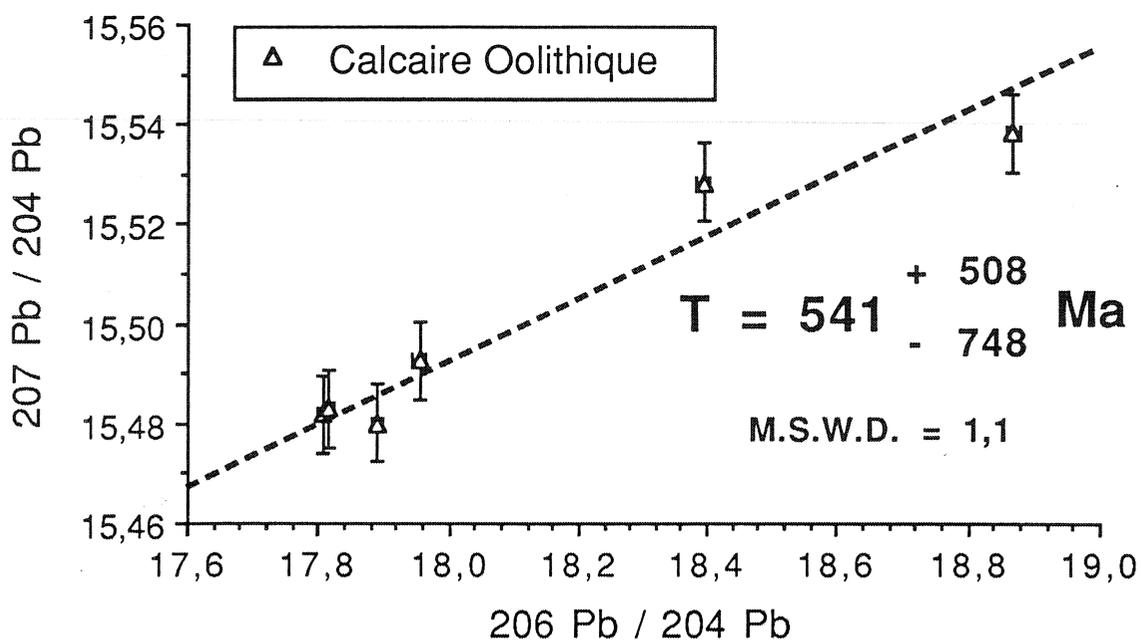


Figure V-3C: Isochrone Pb-Pb pour les calcaires oolithiques de Saint-Jean-De-La-Rivière (Atdabanien).

Dans un diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure V-3D), les formations de Saint-Jean-De-La-Rivière présentent des rapports Th/U uniformes (alignement de points).

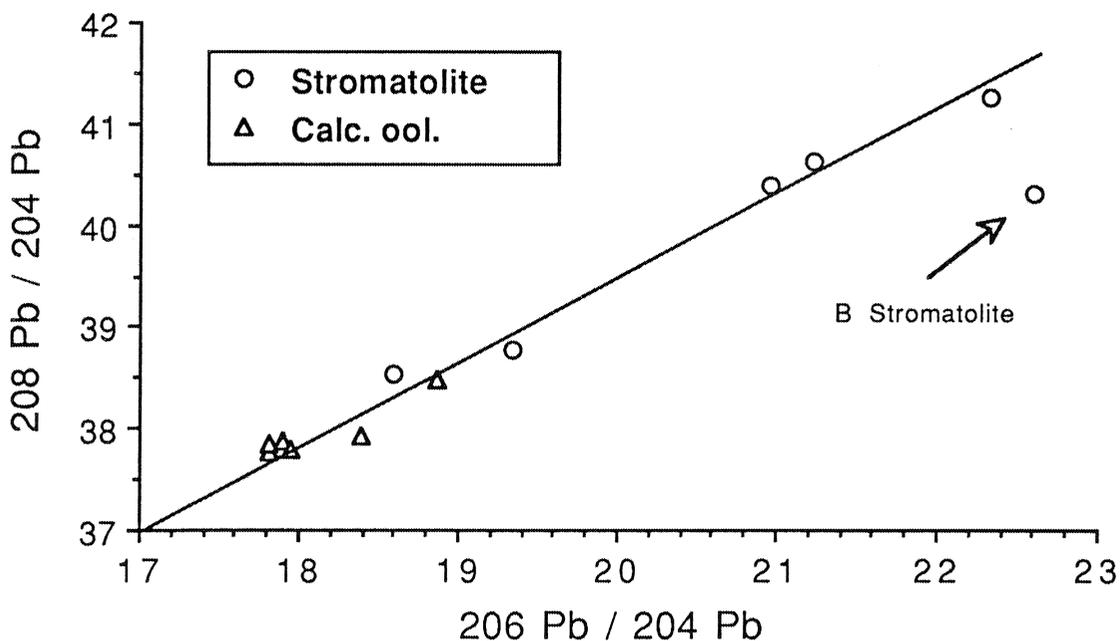


Figure V-3D: Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les calcaires stromatolitiques et oolithiques de Saint-Jean-De-La-Rivière.

## Les calcaires de Corps-Nuds

### *Données du Strontium*

Les calcaires de Corps-Nuds présentent des teneurs en strontium comprises entre 2500 et 4000 ppm, pour des compositions isotopiques entre 0,7085 et 0,7091. Les échantillons étant tous contemporains, la disparité de composition isotopique peut être attribuée à des phénomènes diagénétiques. Si le milieu de recristallisation du carbonate est perméable aux fluides d'origine continentale (à haut rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), la composition isotopique du sédiment peut croître en fonction du rapport eau/roche et du type d'échange (système fermé ou ouvert). La circulation des fluides est contrôlée par l'hétérogénéité lithologique des formations de Corps-Nuds, conduisant à la variabilité des compositions isotopiques observées. La valeur la plus basse, 0,7085, est considérée comme représentative du milieu de dépôt.

Si l'on se réfère à la courbe d'évolution du strontium océanique au Paléozoïque (Burke *et al.*, 1982), plusieurs intercepts sont possibles (Figure V-2) pour un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7085$ : Ordovicien ( $\approx 470$  Ma), Silurien ( $\approx 420$  Ma) ou Dévonien ( $\approx 390$  Ma). La position du Briovérien sous les Séries Rouges excluant des âges post-Aréniq, les âges Silurien et Dévonien ne sont pas retenus. La composition isotopique du Sr des calcaires de Corps-Nuds correspond aussi à la gamme mesurée pour l'Atdabanien de Saint-Jean-De-La-Rivière. Outre les analogies de faciès (calcaire gréseux), c'est un argument en faveur d'un dépôt synchrone des deux formations.

### *Isotopes stables*

Une seule analyse est disponible sur les calcaires de Corps-Nuds (Louvel, 1988), dont la signification sera discutée avec les résultats des calcaires de Saint-Thurial.

## Les Calcaires de Saint-Thurial

### *Données du Strontium*

Les calcaires de St-Thurial montrent une remarquable homogénéité de composition isotopique, entre 0,70846 et 0,70849, pour des teneurs comprises entre 1200 et 3450 ppm. Cette homogénéité isotopique, ainsi que les fortes concentrations, sont des arguments en faveur d'une signature océanique. La valeur mesurée actuellement reflète donc la composition isotopique du milieu de dépôt.

En utilisant la courbe de variation proposée par Burke *et al.* (1982) (Figure V-2), plusieurs intercepts sont possibles: Ordovicien moyen, Silurien, Dévonien inférieur, comme dans le cas des calcaires de Corps-Nuds. La sélection des âges possibles s'effectue donc de la même manière; seuls l'Atdabanien et l'Ordovicien ( $\approx 470$  Ma) sont retenus.

### *Données du Plomb*

Les calcaires de Saint-Thurial présentent de fortes teneurs en plomb (1,3-4,9 ppm) par rapport aux carbonates du Protérozoïque de Chine (Chapitre IV) ou aux valeurs publiées (Chapitre III). La correction des blancs de chimie étant réduite d'un facteur voisin de 10, la précision des rapports peut être donnée à 0,05% ( $2\sigma$ ). Isotopiquement, ils présentent un étalement modeste des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , de 19 à 35, et une constance du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $\approx 38,4$ ), résultant de l'absence de thorium (Figure V-4A). Dans un diagramme isochrone  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , un âge de  $505 \pm 20$  Ma (M.S.W.D. = 1,4) peut être calculé (Figure V-4B). Cet âge ne correspond ni à l'Atdabanien ( $\approx 535$  Ma), ni à l'âge de  $\approx 470$  Ma défini par les isotopes du strontium.

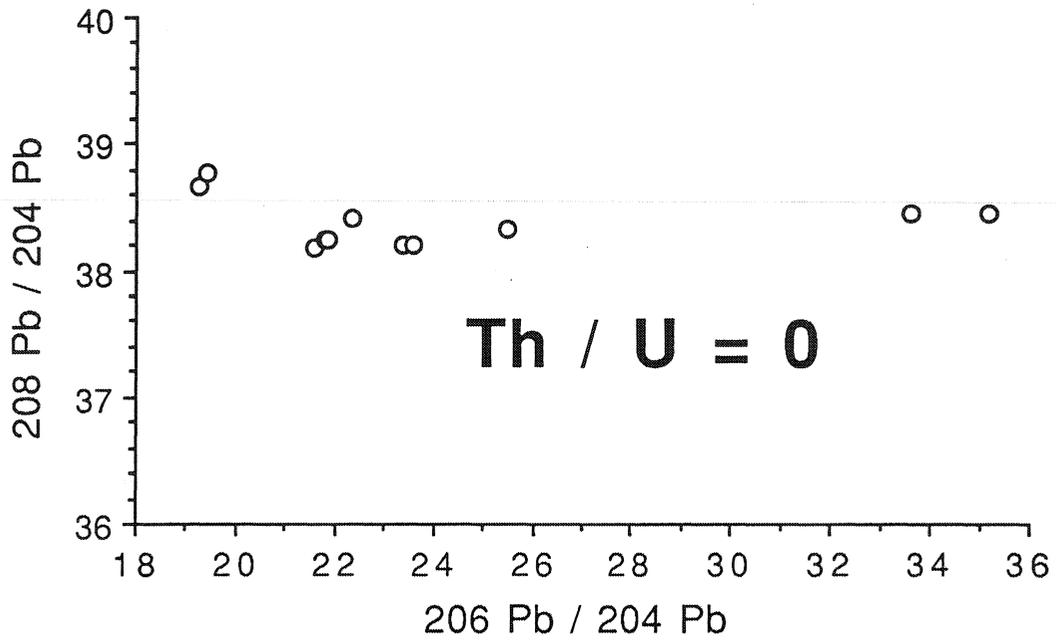


Figure V-4A: Diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les calcaires de Saint-Thurial (Briovérien terminal).

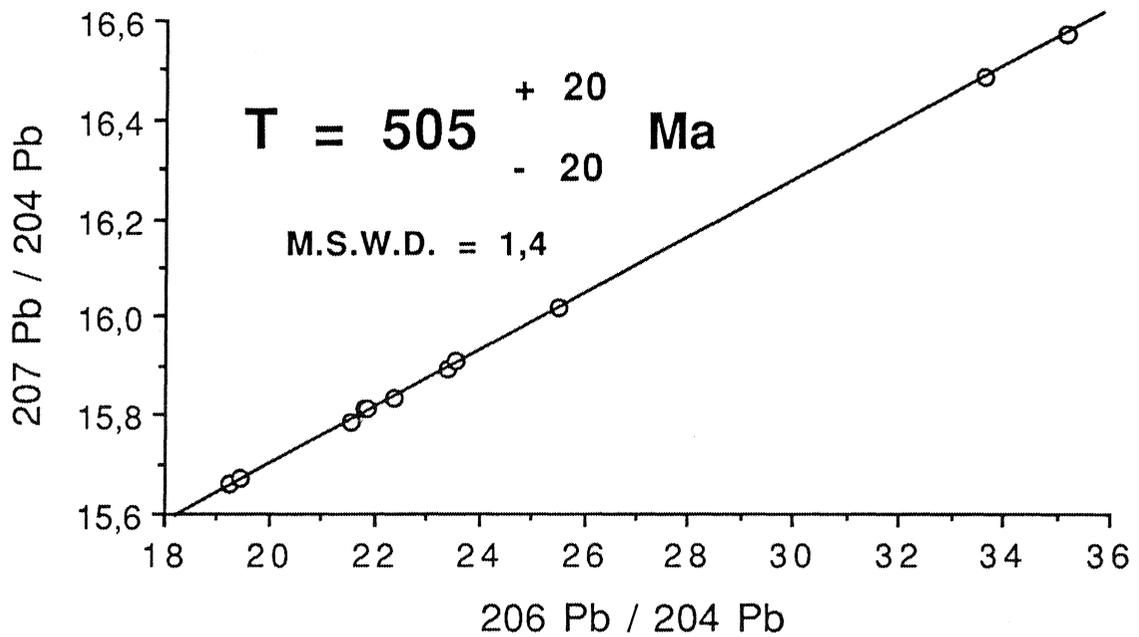


Figure V-4B: Datation Pb-Pb des calcaires de Saint-Thurial (Briovérien terminal).

Une comparaison avec les calcaires de Saint-Jean-De-La-Rivière (Figure V-5A) fait apparaître les différences des isotopes du plomb entre ces deux formations.

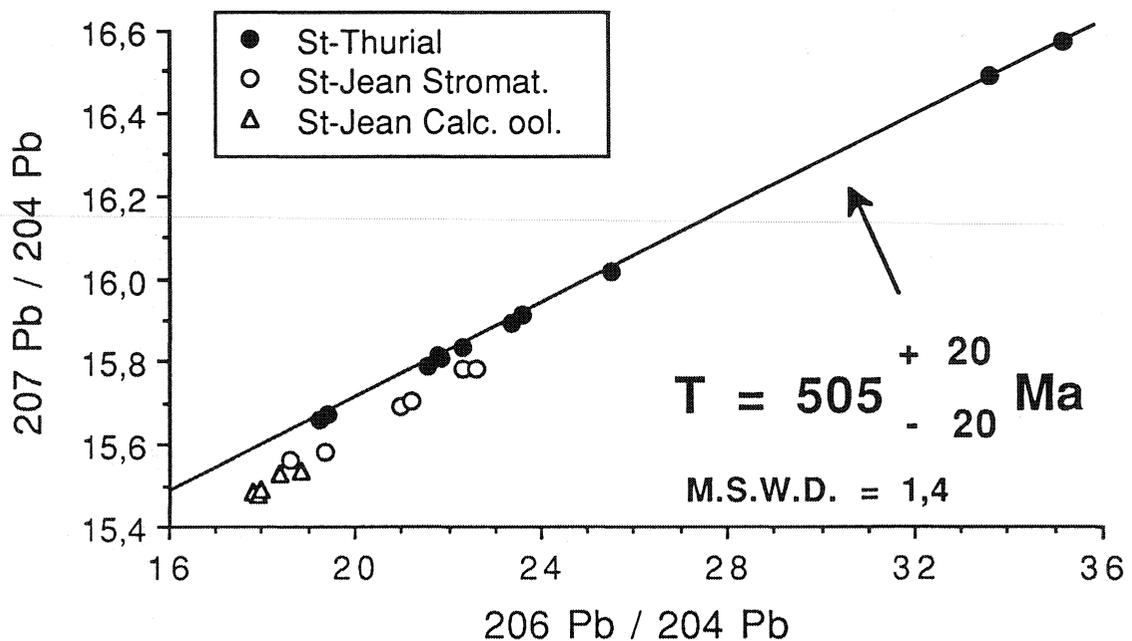


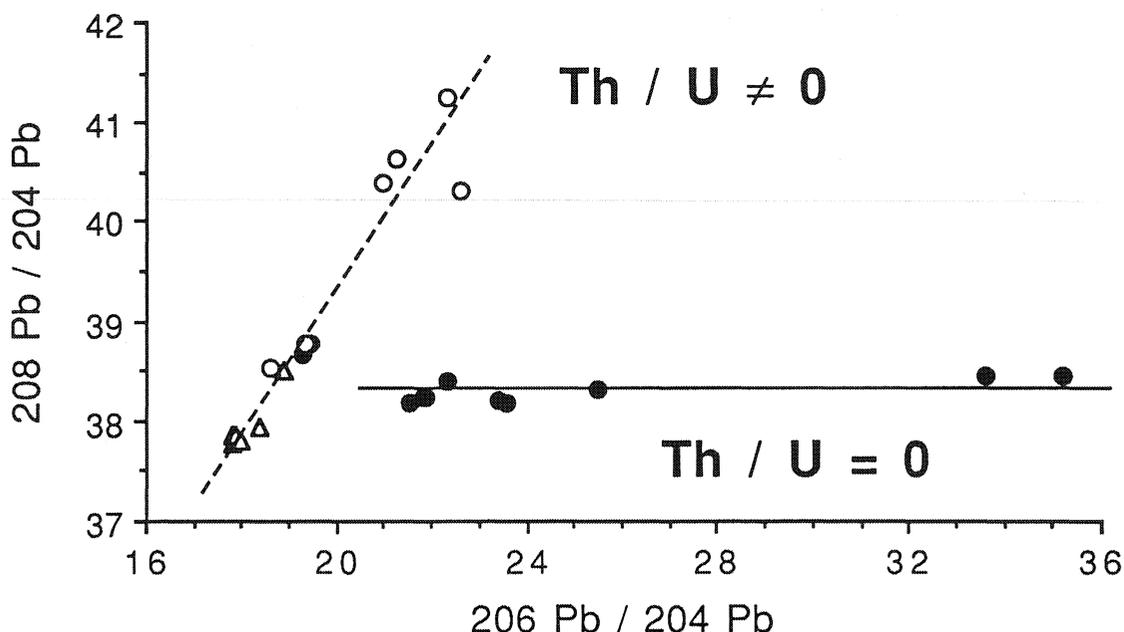
Figure V-5A: Diagramme isochrone Pb-Pb pour les formations de Saint-Jean-De-La-Rivière et Saint-Thurial.

Elles se placent dans le diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  sur deux alignements nettement distincts. Ceci peut être expliqué par des compositions isotopiques initiales en plomb différentes et/ou des âges différents.

Le diagramme  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure V-5B) fait ressortir le comportement différent du thorium: pas d'incorporation dans les calcaires de Saint-Thurial, teneurs non négligeables dans les carbonates de l'Atdabanien. Si les isotopes du strontium permettent d'envisager un synchronisme de dépôt à l'Atdabanien, cet âge de 505 Ma peut correspondre à une recristallisation secondaire du carbonate, lors d'un événement diagénétique tardif.

### *Isotopes stables*

Les cinq échantillons analysés présentent des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  (PDB) et  $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) assez homogènes, de -12,4 ‰ et -3,5 ‰ respectivement. Les valeurs relevées par Louvel (1988) pour Saint-Thurial et Corps-Nuds, bien que basées sur seulement deux analyses, sont remarquablement proches de nos données.



**Figure V-5B:** Comportement du thorium dans les calcaires de Saint-Jean-De-La-Rivière et Saint-Thurial. Mêmes symboles que Figure V-5A.

Les calcaires de Corps-Nuds ont donc comme pour le strontium, une identité de composition en isotopes stables avec Saint-Thurial. L'histoire diagénétique des deux formations est semblable, ce qui est logique vu leur faible éloignement géographique ( $\approx 10$  km).

Gao et Land (1991) proposent une valeur "normale"  $\delta^{18}\text{O} \approx -5$  ‰ pour les carbonates à l'Ordovicien inférieur-Cambrien supérieur (ou environ  $-7$  ‰ d'après Wadleigh et Veizer, 1992). Il n'existe pas de meilleures contraintes pour le reste du Cambrien, mais on peut supposer que la température et le  $\delta^{18}\text{O}$  des océans n'ont pas varié énormément entre le Cambrien inférieur et le Cambrien supérieur. Les  $\delta^{18}\text{O}$  mesurés à Saint-Thurial et Corps-Nuds sont donc significativement inférieurs, et résultent d'une rééquilibration ultérieure. Deux mécanismes sont possibles:

- une recristallisation sous l'influence d'un fluide métamorphique "chaud" ( $>150^\circ\text{C}$ ), lié à l'orogène hercynien;
- une recristallisation à faible température en équilibre avec une eau à bas  $\delta^{18}\text{O}$ , de type eau météorique.

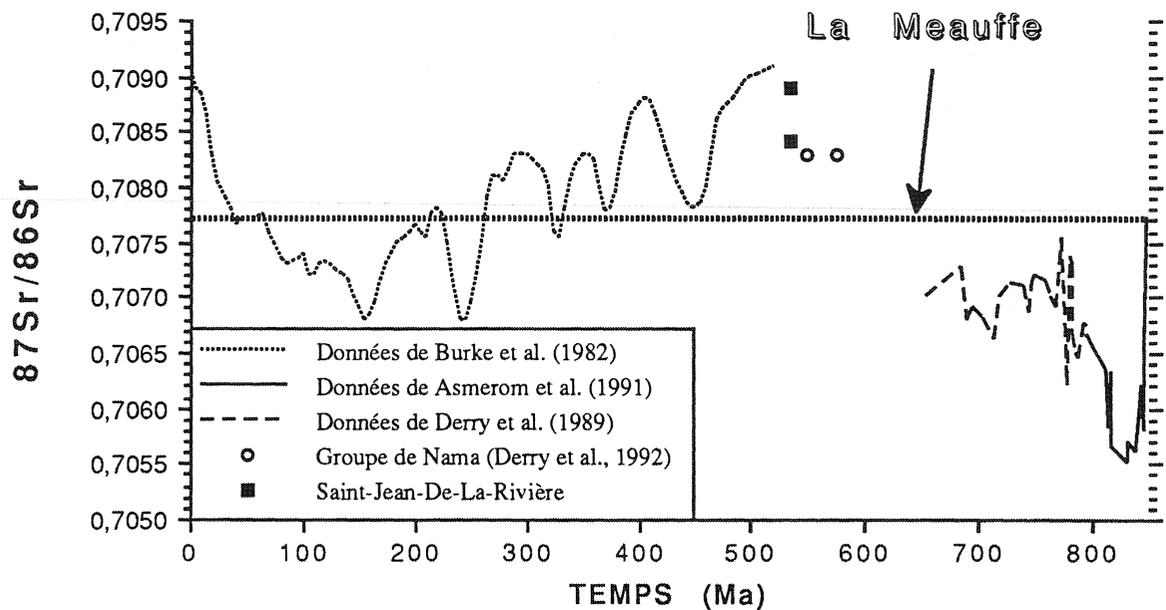
La présence de glauconie dans les gisements de Saint-Thurial et Corps-Nuds confirme la faible température atteinte par les sédiments. En effet, le domaine de stabilité de ce minéral est celui des conditions diagénétiques modérées: vers 150°C, la glauconie disparaît (Weaver, 1989). Cette limite de température est en accord avec les travaux de Gapais et Le Corre (1981) qui montrent que le métamorphisme hercynien est de faible intensité en Bretagne Centrale, avec des températures comprises entre 100°C (Rennes) et 500°C (proximité du cisaillement Sud-armoricain). Nous préférons donc admettre que les carbonates ont recristallisé sous l'action d'une circulation d'eau météorique, lors d'un stade d'émersion qui reste à définir.

Dans cette hypothèse, la composition isotopique du carbone est tamponnée par le sédiment et témoigne d'un caractère primaire lié à la dégradation de la matière organique. Une valeur aussi basse que -3,5 ‰ est connue pour le Paléozoïque Inférieur (Gao and Land, 1991).

## **Les calcaires de La Meauffe**

### *Données du Strontium*

Trois échantillons fournissent un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7077$ . Cette valeur n'a été atteinte au Phanézoïque qu'à partir du Permien (Burke *et al.*, 1982). Les calcaires de La Meauffe étant rapportés au Briovérien moyen (Dupret, 1988) ou supérieur (Chauvel, comm. pers., 1992) un âge Protérozoïque est évident (Figure V-6). Peu de données existent pour le Protérozoïque supérieur: toutefois, la composition isotopique de l'eau de mer doit croître de 0,7070 à 0,7085 entre 650 et 535 Ma, d'après les résultats de Derry *et al.* (1989), Gao et Land (1991) et ce travail sur Saint-Jean-De-La-Rivière. Le Groupe de Nama (Namibie) présente une valeur intermédiaire, avec  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7083$  (Derry *et al.*, 1992). L'âge de cette formation n'est pas connu avec certitude, mais estimé à 550-575 Ma d'après des arguments stratigraphiques et paléontologiques (Derry *et al.*, 1992).



**Figure V-6:** Variation de la composition isotopique du strontium océanique au cours du Phanérozoïque et du Protérozoïque supérieur. La droite pointillée représente la valeur mesurée dans les calcaires de La Meauffe.

Si la variation de la composition océanique est linéaire, les calcaires de La Meauffe sont plus anciens que ce groupe et plus jeunes que  $\approx 650$  Ma.

#### IV. DISCUSSION

Les carbonates de Saint-Thurial, Corps-Nuds et Saint-Jean-De-La-Rivière possèdent des similarités dans leurs faciès, la composition isotopique du strontium et les compositions isotopiques de l'oxygène et du carbone. Ceci accrédite l'hypothèse d'une histoire diagénétique commune. Le vieillissement de l'âge Pb-Pb de Saint-Jean-De-La-Rivière ( $\approx 784$  Ma) peut être aisément expliqué par les phénomènes de pertes en isotopes radiogéniques dans la chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$ . On retrouve là un cas de figure largement rencontré lors de notre étude sur le Protérozoïque de Chine (Chapitre IV).

L'âge calculé sur les calcaires de Saint-Thurial ( $505 \pm 20$  Ma) représente un épisode de recristallisation lors d'une émergence du sédiment. La diagenèse météorique (eau pauvre en strontium, à  $\delta^{18}\text{O}$  très négatif) a provoqué une réinitialisation des chronomètres U-Pb, sans modifier la composition isotopique du strontium, mais en modifiant les isotopes de l'oxygène. L'intervalle de temps entre le dépôt et la régression est assez court (Atdabanien-Cambrien moyen  $\approx 5 - 10$  Ma ?) pour que le sédiment n'ait pas subi une diagenèse d'enfouissement importante. C'est probablement une roche peu consolidée, avec une porosité importante qui a été infiltrée par les eaux météoriques. Les hétérogénéités de texture de la roche ont facilité la percolation de l'eau, en zone vadose ou phréatique. Les calcaires de Corps-Nuds ont vraisemblablement subi le même processus (identité de composition en oxygène et strontium).

Les concentrations assez élevées en strontium (900-4000 ppm) témoignent de la composition aragonitique ou calcitique faiblement magnésienne primitive du carbonate, ce qui est en accord avec les travaux de Sandberg (1983) et Wilkinson *et al.* (1985) sur la variation temporelle de la minéralogie des carbonates.

Smith *et al.* (1991) ont obtenu des résultats U-Pb similaires sur des carbonates du Dévonien moyen: des recristallisations diagénétiques successives produisent des âges entre 45 et 370 Ma. La remise à zéro du chronomètre U-Pb peut donc avoir lieu lors de phénomènes superficiels, sous une faible température. La phase aqueuse, riche en ions carbonates, est un vecteur suffisant pour transporter et homogénéiser le plomb. Les teneurs mesurées dans les échantillons de Saint-Thurial sont fortes (1,3-4,9 ppm) comparées aux données de la littérature (0,1-1 ppm) pour des carbonates marins. Ceci peut être l'indice d'une recristallisation dans un milieu plus riche en plomb que le milieu océanique: les eaux "continentales" possèdent des teneurs en plomb (sous forme dissoute) plus importantes que l'eau de mer, 100 pg/g et 2 pg/g respectivement (Chester, 1990).

La phase d'émergence nécessaire à notre hypothèse est amorcée dans les structures sédimentologiques des formations de

Saint-Jean-De-La-Rivière: fentes de dessiccation, passage à des formations continentales vers le haut de la série (Doré, 1969). Stratigraphiquement, la lacune de sédimentation, en Normandie comme en Bretagne centrale, représente le Cambrien moyen et supérieur, plus la base de l'Ordovicien. Un âge de  $505 \pm 20$  Ma pour cette régression marine est donc en accord avec les données de géologie régionale. Les carbonates du Briovérien de Bretagne centrale sont des reliques de la plate-forme du Cambrien Inférieur. Les formations de Carteret et de Saint-Jean-De-La-Rivière sont des dépôts de faible profondeur (Doré, 1969), représentant la bordure de la mer cambrienne. Les faciès turbiditiques de Saint-Thurial peuvent correspondre à la rupture de pente de cette plate-forme, où viennent s'accumuler des boues mal consolidées. On peut expliquer ainsi l'abondance des éléments remaniés dans la carrière de Saint-Thurial.

La provenance des formations de Carteret doit être recherchée vers un continent cadomien se situant au sud-ouest du Cotentin (Doré, 1969), ce qui est en désaccord avec l'extension d'une mer commune à tout le Massif Armoricaïn. Il faut toutefois garder à l'esprit que la juxtaposition actuelle résulte de mouvements tangentiels importants lors de l'orogène hercynien (Cogné, 1974). Les calcaires oolithiques de La Meauffe, cartographiquement rapportés au Briovérien moyen ont une composition isotopique en strontium plus basse que les sédiments précédents. L'incertitude sur la courbe d'évolution océanique est importante pour le Protérozoïque supérieur, en raison de l'absence de données. On attend une remontée rapide du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , de 0,7070 vers 650 Ma à 0,7085 au Cambrien inférieur (ce travail). Cette accroissement est dû à une prédominance du strontium crustal par rapport au strontium mantellique, par suite d'un hydrothermalisme océanique moins actif et/ou une érosion continentale plus intense. La fin du Protérozoïque est marquée par la disparition des glaciations généralisées et le passage vers un climat plus chaud aux basses latitudes (Brasier, 1992). La libération de vastes étendues rocheuses, initialement couvertes par les glaces, puis livrées à l'érosion, peut rendre compte d'un

apport massif de strontium continental, donc d'un accroissement rapide du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  marin.

## V. CONCLUSIONS

Notre étude des carbonates de Bretagne centrale et de Normandie apporte des limites nouvelles sur la chronologie du Briovérien. Les calcaires de Saint-Thurial (rapporté au Briovérien) et de Corps-Nuds (interstratifiés dans le Briovérien) présentent une identité de composition isotopique en strontium, en oxygène et en carbone.

La signature marine du strontium permet d'affirmer leur cogénéisme, les isotopes stables mettent en évidence une diagenèse météorique secondaire, liée à une phase d'émersion. Cette composition isotopique du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7085$ ) n'est pas différente de la gamme obtenue avec les formations marines de Saint-Jean-de-La-Rivière (Cambrien Inférieur).

En accord avec les travaux récents sur le Briovérien (Chantraine *et al.*, 1988), le dépôt des calcaires de la région de Rennes est attribué à l'existence d'une plate-forme carbonatée Cambrien inférieur, s'étendant du Cotentin (formations de bordure de Carteret) à la Bretagne centrale (turbidites de pente de Saint-Thurial). Au Cambrien moyen-supérieur, l'émersion de la plate-forme et son démantèlement par les eaux météoriques, induisent une diagenèse secondaire. Les chronomètres U-Pb sont réinitialisés lors de cet événement qu'ils datent à  $505 \pm 20$  Ma. On peut donc envisager pour les formations terminales du Briovérien un âge Paléozoïque basal. En Bretagne centrale, les séries rouges qui marquent la base de la série paléozoïque marquent la transgression arénigienne générale dans tout le Massif armoricain. Pour les formations de Saint-Jean-De-La-Rivière, les isotopes du plomb présentent des âges Pb-Pb plus vieux que le dépôt du sédiment (Cambrien inférieur). Cette caractéristique a déjà été rencontrée dans les carbonates du Pré-Sinien du craton Sino-Coréen. Elle peut s'expliquer par un déficit de  $^{206}\text{Pb}$  radiogénique consécutif à la

diffusion de  $^{222}\text{Rn}$  hors de la roche. Ce mécanisme n'est donc pas lié, en première approximation, à un type pétrographique, ni à un lieu déterminé.

---





## CHAPITRE VI

### GEOCHIMIE DE L'URANIUM, DU THORIUM ET DU PLOMB DANS LES CARBONATES

#### I. INTRODUCTION

L'incorporation et le devenir de l'uranium et de ses produits fils de désintégration dans les carbonates sont les éléments essentiels de l'obtention des âges U-Pb et Pb-Pb. Ils régissent l'existence et l'amplitude du fractionnement des rapports U/Pb et le comportement en système clos du couple U-Pb. Le thorium ne participe pas à la partie géochronologique de ce travail, mais est discuté en tant que "curiosité" dans les carbonates, par le biais de l'isotope  $^{208}\text{Pb}$ .

A partir du comportement chimique de U, Th et Pb dans les océans actuels, nous pouvons discuter la géochimie des carbonates cristallisants en équilibre dans le milieu marin, puis essayer de suivre le comportement de ces éléments lors de la recristallisation de la roche. Cette dernière partie est mal connue à cause de la variabilité des conditions diagénétiques: on peut faire intervenir une diagenèse sous influence d'eau marine ou météorique, ou un mélange des deux, en système ouvert ou fermé. Les mécanismes peuvent être décrits d'une manière qualitative, mais la quantification de chaque processus est aléatoire. Enfin, c'est l'examen des résultats chronologiques obtenus par les méthodes U-Pb qui nous donneront les meilleures indications de la capacité de rétention des carbonates.

## II. URANIUM, THORIUM ET PLOMB DANS LES EAUX Océaniques

L'étude des océans actuels nous offre un modèle pour comprendre la "paléo-géochimie" des océans anciens. Il faut toutefois garder à l'esprit que la chimie des eaux océaniques a pu varier dans le temps et que la connaissance du présent n'est pas forcément la clef du passé. Par exemple, l'abondance des dolomies au cours du Précambrien par rapport au Phanérozoïque plaide en faveur d'une plus haute température des océans, d'un rapport Mg/Ca plus élevé, à l'inverse de la contribution des acides organiques et de l'ion  $(\text{SO}_4)^{2-}$  (Tucker et Wright, 1990). L'évolution du milieu marin a peut-être été fluctuante, puisque Carpenter *et al.* (1991) proposent au contraire un rapport Mg/Ca plus faible au Dévonien qu'à l'actuel. On peut raisonnablement admettre que si la proportion des cations majeurs a varié, il en est de même des éléments traces. Quoi qu'il en soit, le milieu marin actuel sert de référence, au moins pour appréhender les grandes lignes de la chimie des océans disparus. Schématiquement, un élément est présent dans l'eau de mer sous trois formes: dissous, adsorbé à la surface des particules (organiques ou inorganiques) ou comme composant de ces particules. Cette dernière forme est la moins réactive, au moins jusqu'au stade de la diagenèse du sédiment.

Dans la gamme de pH admise pour les océans ( pH = 7,5 - 8,4, Chester, 1990), l'uranium forme des complexes très stables avec l'ion carbonate, principalement  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  et  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  (Langmuir, 1978). Sa concentration, en tant qu'élément dissous est homogène géographiquement et atteint 3,24 ng/g (Chen *et al.*, 1986). La quantité adsorbée sur les particules est faible, de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-5}$  ng/g (Chen *et al.*, 1986): en conséquence, son temps de résidence est élevé, de l'ordre du million d'années (Chester, 1990). Le comportement du plomb est totalement différent de celui de l'uranium, car il est insoluble dans l'eau: environ 2 pg/g, sous forme  $\text{PbCO}_3$ ,  $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  ou  $\text{PbCl}^+$  (Chester, 1990). Sa répartition selon un profil vertical montre un enrichissement dans les eaux de surface ( $\approx 35$  pg/g) et un appauvrissement en profondeur ( $\approx 1$  pg/g).

Cette caractéristique est expliquée par l'origine principalement éolienne du plomb et par une très forte adsorption sur la matière en suspension. Le temps de résidence de l'ordre du millier d'années témoigne de la forte affinité de cet élément pour les sédiments marins. Les teneurs mesurées sur la matière en suspension atteignent respectivement 180 µg/g et 570 µg/g pour les eaux de surface et de fond (Chester, 1990). L'enrichissement par rapport à la fraction soluble varie donc entre  $5 \cdot 10^6$  et  $6 \cdot 10^8$  selon la profondeur. Le thorium présente le même comportement que le plomb: il est très peu soluble ( $\approx 0,1$  pg/g sous forme  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , Chen *et al.*, 1986) et fortement adsorbé sur la matière en suspension. Son temps de résidence est équivalent à celui du plomb.

### III. INCORPORATION DANS LES CARBONATES

Quatre processus peuvent contribuer à l'incorporation des éléments traces dans les carbonates:

- (1) la substitution de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la structure cristalline;
- (2) l'incorporation dans les défauts cristallins;
- (3) l'adsorption puis l'incorporation à la surface des grains;
- (4) l'incorporation par assimilation de la matière organique.

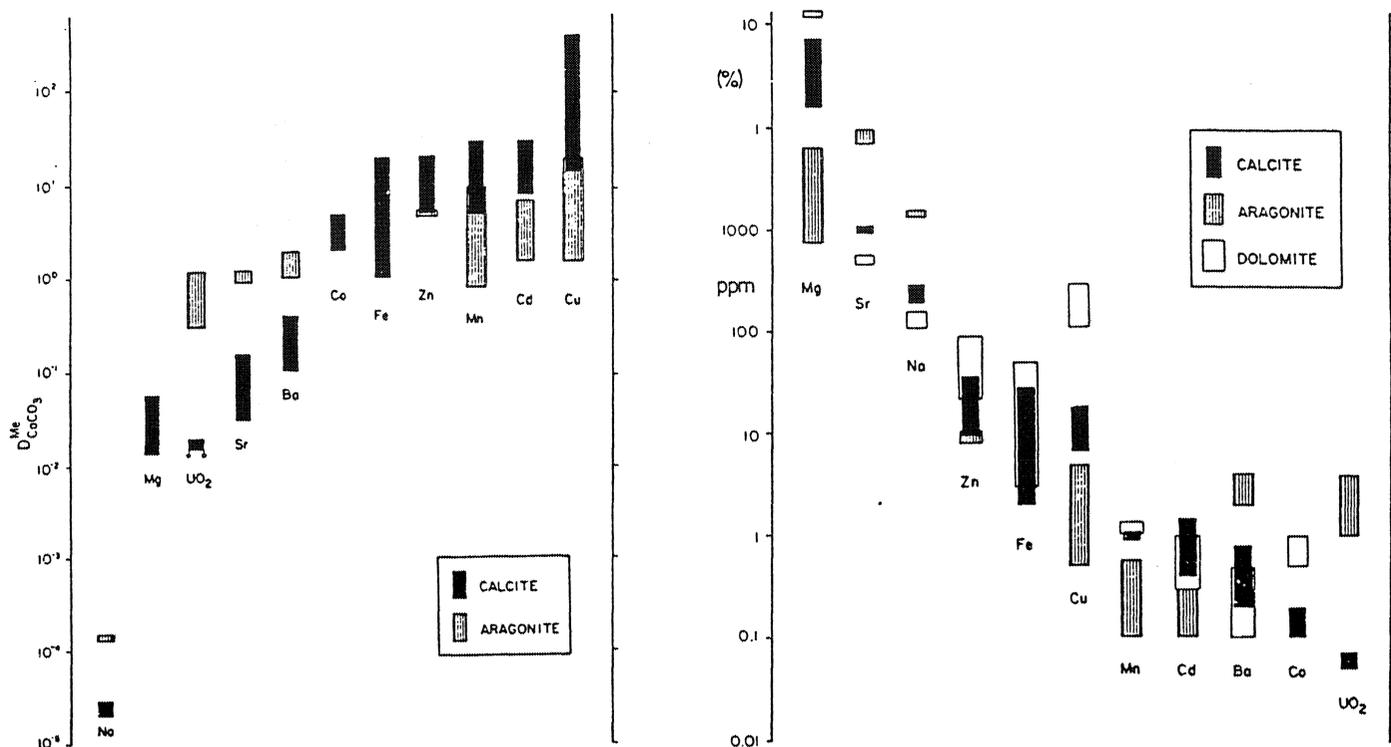
Le premier mécanisme peut être mathématiquement décrit à l'aide des coefficients de partage:

$$k_{\text{Tr}} = \frac{\left(\frac{[\text{Tr}]}{[\text{Ca}]}\right)_{\text{Carbonate}}}{\left(\frac{[\text{Tr}]}{[\text{Ca}]}\right)_{\text{Eau de mer}}}$$

dans le cas d'une cristallisation en équilibre. Les principales déterminations de  $k_{\text{Tr}}$  sont présentées sur la figure VI-1, dans Veizer (1983). Pour l'uranium, des teneurs de  $\approx 0,1$  ppm et 1-3 ppm sont attendues dans la calcite et l'aragonite, ce qui est remarquablement proche des données de Swart (1988) (Figure VI-2). Pour les carbonates biogéniques, l'incorporation de l'uranium est fortement influencée par la croissance du squelette (Schroeder *et al.*, 1970), et la présence de matière organique (Amiel *et al.*,

1973). L'adsorption à la surface des grains semble négligeable (40-60 ppb) pour les coraux (Amiel *et al.*, 1973).

Figure VI-1

Détermination des valeurs de  $k_T$ . Dans Veizer, 1983.

Approximate trace element distribution coefficients ( $D$ ) for calcite and aragonite. From Veizer (1983). Experimental work on  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{2-}$ , B and Si in the  $CaCO_3$  systems has been also reported (cf. Table 3-1 in Veizer (1983)). The  $D$ 's are, however, not readily apparent from these reports. In general, aragonite contains more Cl,  $SiO_2$ ,  $BO_3$ ,

and F than calcite,  $SO_4$  is more abundant in calcite, and F is concentrated more in dolomite than in calcite. Arguing that cations with ionic radii larger than  $Ca^{2+}$  will substitute proportionally more in the Ca sites of dolomites, whereas those smaller than  $Ca^{2+}$  in Mg sites, Kretz (1982) proposed that equilibrium molar concentrations of trace elements in dolomite relative to calcite ( $M_{Me}(\text{Dolomite})/M_{Me}(\text{Calcite})$ ) should be as follows: Sr 0.43-0.50, Mg 2.32-3.57, Fe 1.18, Mn 1.18-1.27, Zn 4.76, Co 4.76, Cd 0.61, Cu 14.29, Ba 0.50-0.56, Hg 0.50 and Pb 0.50. Following this argument, the Na equilibrium concentration for dolomite should be  $\leq 0.50$  of that for calcite.

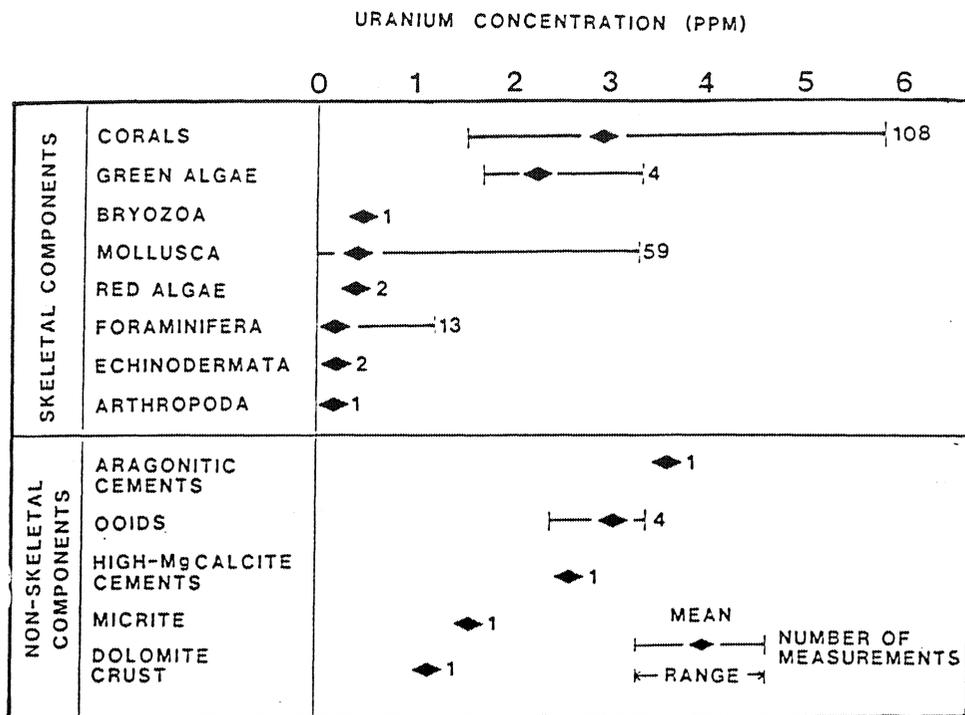
Approximate "equilibrium" concentrations of trace elements for marine calcite, aragonite and dolomite. From Veizer (1983). The respective ( $M_{Me}/M_{Ca}$ ) ratios for "average" sea water are from Turekian (1972). The mixing rate for the upper 100 m of ocean water is  $\sim 10^1$  years (Broecker, 1963b). The homogeneity of a trace element distribution in sea water depends on its residence time (Fe  $10^2$  years, others mostly  $10^4$ - $10^7$  years; Holland, 1978, Chapter 5) relative to the mixing rate. If the residence time is of similar magnitude to mixing rate, the Me distribution is inhomogeneous; if considerably longer, it is homogeneous. For most trace elements, however, the uncertainties in "equilibrium" concentration are more the result of variations in  $D$ 's, biologic fractionation, etc., than of the variations in sea water chemistry.

Les deux mécanismes dominants sont donc la substitution isomorphique de  $Ca^{2+}$  et la complexation par les composants organiques. La valeur de  $k_{PB}$  n'est pas connue pour la calcite, mais la substitution de  $Ca^{2+}$  par  $Pb^{2+}$  est théoriquement défavorisée par le fort rayon ionique du plomb (1,2 Å), imposant une distorsion du réseau cristallin. Pour les coraux actuels de type aragonitique, Shen et Boyle (1988) proposent  $k_{PB} = 2,3$ . L'eau de mer ayant un rapport Pb/Ca de l'ordre de  $10^{-9}$ , la teneur maximale à l'équilibre des carbonates va être de l'ordre du ng/g. Cette valeur est une limite supérieure car la faible quantité de plomb solubilisé est

complexée par l'ion carbonate, donc n'est pas totalement disponible pour la cristallisation.

Figure VI-2

Concentration en uranium des principaux types de carbonates. Dans Swart (1988).



Le même raisonnement peut être tenu pour le thorium: l'ion  $\text{Th}^{4+}$ , bien que de rayon ionique (1 Å) voisin du calcium, est défavorisé par sa charge tétravalente. Avec un rapport  $\text{Th}/\text{Ca} \approx 10^{-10}$ , la concentration du thorium atteindra le même ordre de grandeur que pour celle du plomb: Delaney et Boyle (1983) fixent à 40 ng/g la limite supérieure pour des calcites biogéniques. En conséquence, si l'on fixe les valeurs théoriques de 3  $\mu\text{g}/\text{g}$  d'uranium, 1 ng/g de plomb ( $\mu \approx 2 \cdot 10^5$ ) et 1 ng/g de thorium, la variation de la composition isotopique du plomb va dépendre essentiellement de la désintégration de l'uranium ( $\text{Th}/\text{U} = 0,0003$ ). La forte valeur de  $\mu$  n'a jusqu'à présent jamais été mesurée; Smith *et al.* (1990) obtiennent une valeur maximale  $\mu = 5 \cdot 10^4$ , mais dans une calcite diagénétique. La réduction des rapports U/Pb résulte donc de phénomènes postérieures à la genèse du carbonate dans le milieu marin.

Les variations des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  dans les échantillons du Pré-Sinien (Chapitre IV) sont reportées dans la Figure VI-3. Deux cas sont distingués:

(1) l'absence de corrélation entre  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Formations Lozhuang et Shoanpoling);

(2) une corrélation positive plus ou moins linéaire entre ces deux rapports (Formations Tuanshanzi, Dahongyu, Tieling Inférieur).

Ces deux dispositions ont été retrouvées dans les travaux antérieurs: Smith et Farquhar (1989) et Smith *et al.* (1990) obtiennent des rapports  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  constants, à l'inverse de Jahn *et al.* (1990) et DeWolf et Halliday (1991). Dans les carbonates cambriens et briovériens du Massif armoricain, les deux dispositions sont observées (Fig. V-5B). Le premier cas correspond à l'absence de thorium du carbonate, ce qui est en accord avec une cristallisation en équilibre avec le milieu marin et un comportement en système clos. Le deuxième cas est une preuve de la présence de thorium en quantité suffisante pour modifier la composition isotopique du plomb. Les points s'alignant sur une droite possèdent un rapport Th/U identique, que l'on peut calculer d'après:

$$\text{pente} = \frac{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0} = \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right) \frac{(e^{\lambda''T} - 1)}{(e^{\lambda T} - 1)}$$

Le calcul des rapports Th/U pour les différentes formations est limité par deux perturbations: d'une part nous ne connaissons pas précisément les valeurs de T (âge des formations) et d'autre part, le déficit de  $^{206}\text{Pb}^*$  (perte de  $^{222}\text{Rn}$  dans la chaîne de  $^{238}\text{U}$ ) modifie la pente de la droite de régression. Toutefois, les âges absolus sont bien déterminés pour la formation Dahongyu (U-Pb et Pb-Pb sur zircon,  $\approx 1620$  Ma) et les carbonates de Saint-Jean-De-La-Rivière (paléontologiquement rapportés à l'Atdabanien,  $\approx 535$  Ma)

Pour la formation Dahongyu, deux alignements définis par les points JX 89-14 à JX 89-16 et JX 89-17 à JX 89-18 (Figure VI-3) ont des rapports Th/U respectivement égaux à  $1,90 \pm 0,78$  et  $0,82 \pm 0,16$ . Pour l'Atdabanien de Saint-Jean-De-La-Rivière, le rapport

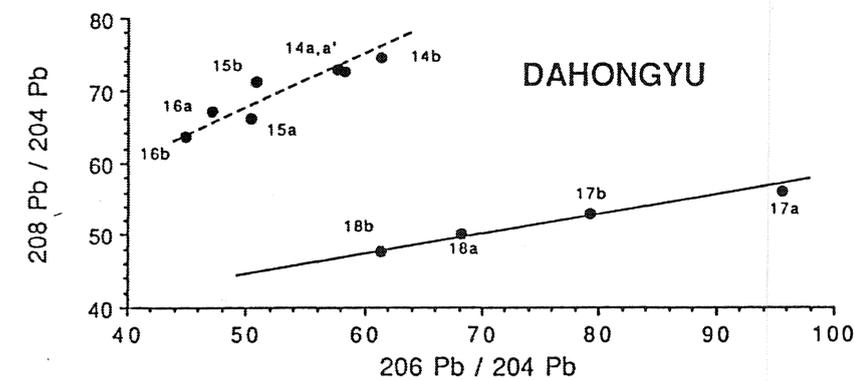
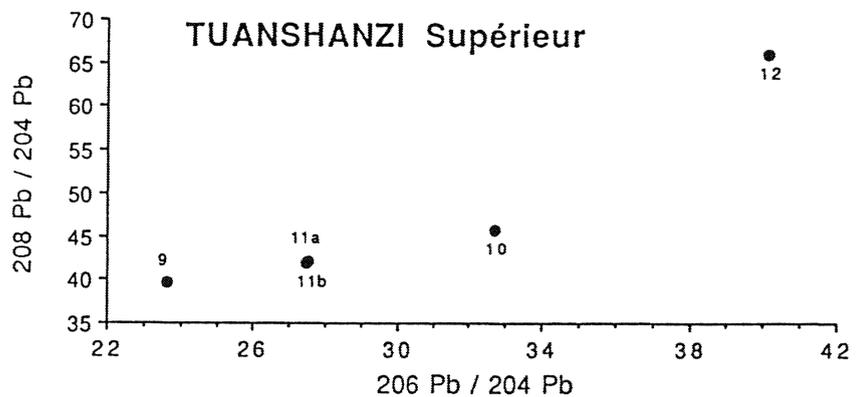
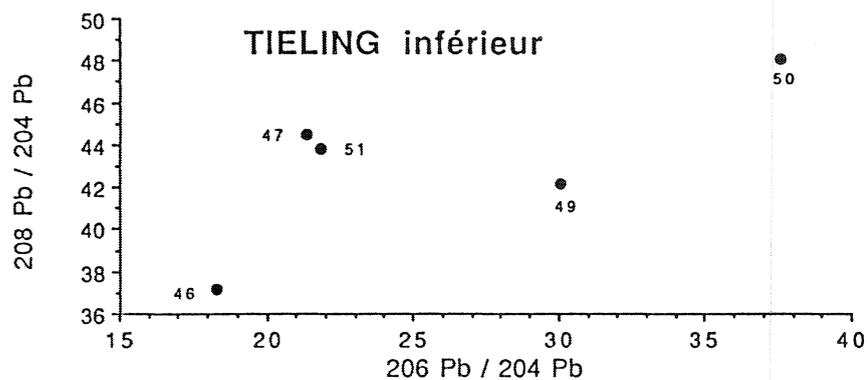
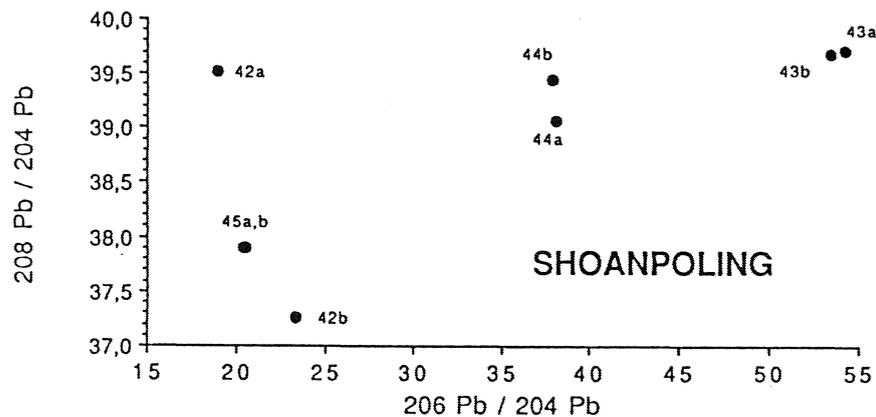
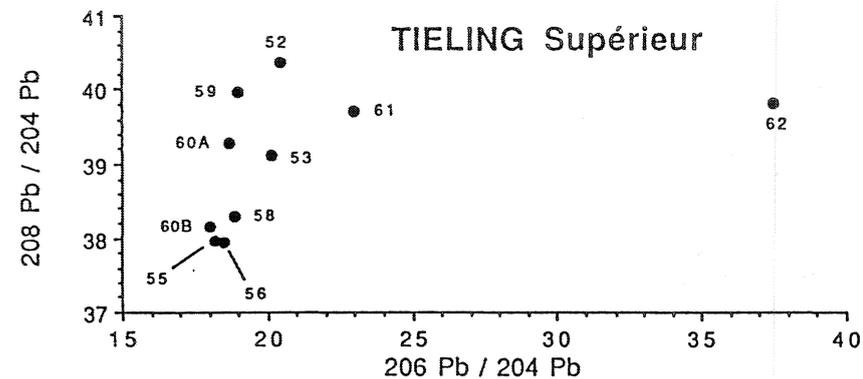
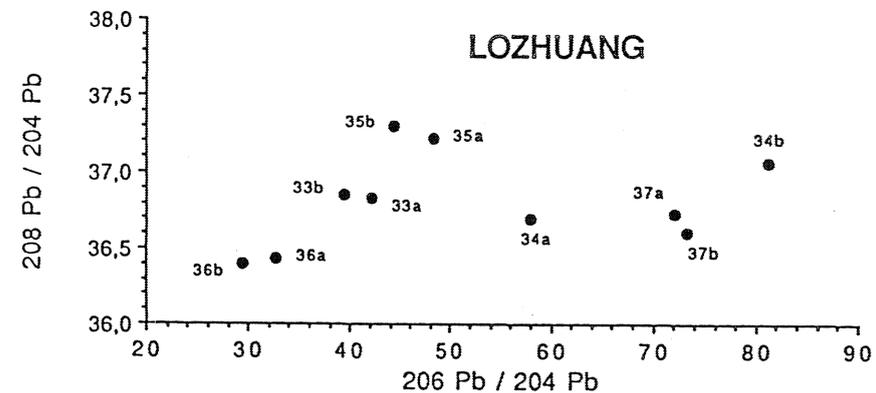


Figure VI-3

Diagrammes  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les formations du stratotype de Jixian.

Th/U est de  $2,13 \pm 0,39$ . Ces valeurs sont inférieures à celle obtenue par Jahn *et al.* (1990) dans les calcaires de la formation Schmidtsdrif (3,94). L'incorporation du thorium dans les carbonates ne suit donc pas les processus classiques (fusion, cristallisation) de formations des roches silicatées de la croûte continentale: la valeur moyenne de 4, classiquement admise, ne doit pas être nécessairement retrouvée. Un rapport Th/U = 0 est la préservation (mais non la preuve) d'une signature marine: la déviation par rapport à cette limite est l'indice d'une recristallisation dans des conditions différentes. Le caractère radiogénique du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  est une preuve non seulement de l'incorporation du thorium dans les échantillons analysés, mais aussi de la mise à l'équilibre de la chaîne de  $^{232}\text{Th}$ , donc de la rétention de ses radionuclides fils. Il est probable que les conditions diagénétiques contrôlent la présence de cet élément.

#### IV. INFLUENCE DE LA DIAGENESE

Les changements dans la géochimie des carbonates vont être contrôlés par la composition du fluide diagénétique et le type d'interaction avec le protolithe: cristallisation en système fermé ou en système ouvert. Deux mécanismes de réduction des rapports U/Pb sont évidents: l'expulsion de l'uranium et l'intégration du plomb au cours de la recristallisation sous l'influence d'eau "continentale". Le premier phénomène est connu depuis longtemps (Haglund *et al.*, 1969), mais peut être inversé par une évolution en système clos: Chung et Swart (1990) présentent un cas d'enrichissement par accumulation de l'uranium dans le fluide résiduel. Le deuxième mécanisme a été proposé dès les premiers travaux sur la datation des marbres par la méthode Pb-Pb (Moorbath *et al.*, 1987; Jahn, 1988). Les rivières possèdent un rapport U/Pb  $\approx 2$  (Chester, 1990), environ 500 fois plus faible que l'eau de mer (ce rapport passe à 0,03 pour la matière en suspension). Cette décroissance du rapport U/Pb doit être reliée à un enrichissement en plomb plutôt qu'à une diminution de la teneur en uranium. Les eaux souterraines, après le lessivage à plus ou

moins haute température des silicates, peuvent atteindre une concentration en plomb élevée. Les saumures sont particulièrement riches en Pb (sous forme chlorure), jusqu'à 100 µg/g (Henderson, 1982): par rapport à l'eau de mer (2 pg/g) l'enrichissement est de  $5 \cdot 10^7$ . La richesse du milieu va contre-balancer les coefficients de partage défavorables.

Les changements dans la composition des fluides vont aussi faire varier le pH et le potentiel redox du milieu. Ces paramètres contrôlent l'adsorption du plomb et du thorium sur les particules argileuses ou organiques, mais aussi la solubilité des éléments. Par exemple, la réduction de  $U^{6+}$  en  $U^{4+}$  entraîne sa précipitation sous forme d'uraninite  $UO_2$  insoluble, donc son retrait de la solution. La recristallisation des minéraux argileux, la dégradation de la matière organique sont autant de processus responsables de la fixation ou de la libération d'éléments traces. Un exposé complet sur l'influence de la diagenèse sortirait du cadre de ce travail: la variabilité des conditions est trop importante. Outre la chimie des fluides, l'habitus des cristaux mais aussi les vitesses et les mécanismes de croissance des faces cristallines influencent l'incorporation des éléments majeurs et des traces (Reeder et Prosky, 1986).

## V. CONCLUSION

L'incorporation de l'uranium, du plomb et du thorium dans les carbonates résulte de la surimposition de plusieurs phénomènes: la formation du sédiment initial, en équilibre avec le milieu marin, puis sa recristallisation dans un milieu chimiquement différent.

La très faible solubilité du plomb et du thorium dans l'eau de mer fait obstacle à leur incorporation. Par contre l'uranium, sous forme d'ion uranyle, peut atteindre une concentration de l'ordre du ppm. Le plomb analysé dans ce carbonate idéal devrait être majoritairement composé des isotopes  $^{206}Pb$  et  $^{207}Pb$ . Dans tous les travaux antérieurs et au cours de ce travail, le plomb commun et parfois  $^{208}Pb$ , représentent une proportion importante.

Lors de la diagenèse, de multiples phénomènes vont influencer la répartition des éléments traces: le pH et l'Eh détermine la solubilité et l'adsorption, la dégradation de la matière organique peut piéger l'uranium (sous forme uraninite), la diagenèse des minéraux argileux peut apporter ou retirer de nouvelles espèces chimiques, etc...

L'interaction des carbonates avec des eaux souterraines riches en plomb, est le phénomène le plus probable pour expliquer l'incorporation de plomb commun, et la réduction des rapports U/Pb.





## CONCLUSIONS GENERALES

La datation directe des formations sédimentaires par les chronomètres  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$  et  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  apporte une solution nouvelle à l'établissement de la chronologie absolue du Précambrien. Les travaux antérieurs sur des sédiments paléozoïques ont montré l'existence de plomb radiogénique dans les carbonates et son utilisation pour mettre en évidence des épisodes diagénétiques. Toutefois, la résolution modeste de la méthode, une dizaine de millions d'années dans le meilleur des cas, n'est pas suffisante pour affiner la chronologie absolue du Phanérozoïque. Jahn *et al.* (1990), ont montré le potentiel de la méthode Pb-Pb pour dater des calcaires archéens. Il restait alors à préciser la signification des âges mesurés, car il est connu que les carbonates peuvent subir plusieurs épisodes de recristallisation.

Les résultats obtenus sur le Protérozoïque moyen et supérieur du craton Sino-Coréen montrent une évolution polyphasée du chronomètre U-Pb. Les âges Pb-Pb et U-Pb sont fréquemment plus vieux que le dépôt des sédiments et peuvent être expliqués par une diffusion des radionuclides de la chaîne de désintégration de l'uranium. Ce comportement a été retrouvé dans les calcaires cambriens du Cotentin (France), mais pas dans les carbonates briovériens (Cambrien inférieur ?) de Bretagne centrale ni dans les dolomies de la base du Protérozoïque moyen du craton Sino-Coréen. Ce phénomène paraît donc répandu dans divers types pétrographiques (calcaires stromatolitiques ou pas, dolomies) d'âges variés (Cambrien à Protérozoïque moyen), mais n'est pas général.

Les déséquilibres des radionuclides fils de l'uranium sont classiquement attribués au départ de  $^{222}\text{Rn}$ , gaz inerte de 3,8 jours de demi-vie. La diffusion de cet élément est favorisée par la

localisation de l'uranium et de ses produits fils à proximité de joints de grains ou de crevasses et par l'absence de site rétentif pour les radionuclides.

Notre connaissance du comportement géochimique de l'uranium et du plomb n'est pas assez étendue pour prévoir leur incorporation dans les calcaires ou les dolomies. Leur répartition dans ces roches contrôle la production (par les rapports U/Pb) et l'accumulation (par une évolution en système clos) du plomb radiogénique. La compréhension du devenir de l'uranium dans les carbonates est la clé de l'utilisation, ou du rejet, des méthodes U-Pb sur ce matériel.





## BIBLIOGRAPHIE

**Amiel, A. J., Miller, D. S. & Friedman, G. M., 1973.** Incorporation of uranium in modern corals. *Sedimentology*, 20: 523-528.

**Asmerom, Y., Jacobsen, S. B., Knoll, A. H., Butterfield, N. J. & Swett, K., 1991.** Strontium isotopic variations of Neoproterozoic seawater: Implications for crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2883-2894.

**Baadsgaard, H. & Lerbekmo, J. F., 1982.** The dating of bentonite beds. In G. S. Odin (Ed.), *Numerical Dating in Stratigraphy*, vol.1, Wiley, pp.423-450.

**Ballard, J. F., Brun, J. P. & Durand, J., 1986.** La discordance Briovérien-Paléozoïque inférieur en Bretagne Centrale: signature d'un épisode de distension ordovicienne. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 303, Série II(14): 1327-1332.

**Bonhomme, M. G., 1982.** The use of Rb-Sr and K-Ar dating methods as stratigraphic tool applied to sedimentary rocks and minerals. *Precambrian Research*, 18: 5-25.

**Bonhomme, M. G., 1987.** Type of sampling and comparison between K-Ar and Rb-Sr isotopic dating of fine fractions from sediments in attempt to date young diagenetic events. *Chemical Geology*, 65: 209-222.

**Bonhomme, M. G., Elsass, F. & Mosser, C., 1978.** Argon isotopic geochemistry in clays-the influence of an inherited fraction. In: R. E. Zartmann (Ed.), *Short Papers*, 4 th Int. Conf., Geochronology, Cosmochronology, Isotope Geology, U.S. Geol. Surv. Rep.: 46-47.

**Bonjour, J. L., Peucat, J. J., Chauvel, J. J., Paris, F. & Cornichet, J., 1988.** U-Pb zircon dating of the Early Paleozoic (Arenigian) transgression in Western Brittany (France): A new constraint for the Lower Paleozoic time-scale. *Chemical Geology*, 72: 329-336.

**Brand, U., 1991.** Strontium isotope diagenesis of biogenic aragonite and low-Mg calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 505-513.

**Brasier, M. D., 1992.** Global ocean-atmosphere change across the Precambrian-Cambrian transition. *Geological Magazine*, 192(2): 161-168.

**Brooks, C., Hart, S. R. & Wendt, I., 1972.** Realistic Use of Two-Error Regression Treatments as Applied to Rubidium-Strontium Data. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 10(2): 551-577.

**Brun, J. P., Ballard, J. F. & Le Corre, C., 1991.** Identification of Ordovician block-tilting in the Hercynian fold belt of Central Brittany (France) : field evidence and computer models. *Journal of Structural Geology*, 13(4): 419-429.

Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F. & Otto, J. B., 1982. Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10: 516-519.

Cao, R. J., 1991. Origin and order of cyclic growth patterns in mat-ministromatolite bioherms from the Proterozoic Wumishan formation, North China. *Precambrian Research*, 52: 167-178.

Carpenter, S. J., Lohmann, K. C., Holden, P., Walter, L. M., Huston, T. J. & Halliday, A. N., 1991.  $\delta^{18}\text{O}$  values,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and Sr/Mg ratios of Late Devonian abiotic marine calcite: Implications for the composition of ancient seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1991-2010.

Chantraine, J., Chauvel, J. J., Bale, P., Denis, E. & Rabu, D., 1988. Le Briovérien (Protérozoïque supérieur à terminal) et l'orogénèse cadomienne en Bretagne (France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 8, t. IV(5): 815-829.

Chaudhuri, S. & Brookins, D. G., 1979. The Rb-Sr systematics in acid-leached clay minerals. *Chemical Geology*, 24: 231-242.

Chaudhuri, S., Broedel, V. & Clauer, N., 1987. Strontium isotopic evolution of oil-field waters from carbonate reservoir rocks in Brindley field, Central Kansas, U.S.A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 45-53.

Chen, J. & Zhang, H., 1983. The Middle and Upper Proterozoic in Jixian, Tianjin, International Symposium on the Late Proterozoic Geology Chinese Academy of Geological Sciences, 24 p.

Chen, J., Zhang, H., Xing, Y. & Ma, G., 1981. On the upper Precambrian (Sinian Suberathem) in China. *Precambrian Research*, 15: 207-228.

Chen, J. H., Edwards, R. L. & Wasserburg, G. J., 1986.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}$  in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 80: 241-251.

Chen, J. H. & Wasserburg, G. J., 1980. A Search for Isotopic Anomalies in Uranium. *Geophysical Research Letters*, 7(4): 275-278.

Chester, R., 1990. Marine Geochemistry. Unwin Hyman, 698 p.

Chung, G. S. & Swart, P. K., 1990. The concentration of uranium in freshwater vadose and phreatic cements in a Holocene ooid Cay: a method of identifying ancient water tables. *Journal of Sedimentary Petrology*, 60(5): 735-746.

Clauer, N., 1976. Géochimie isotopique du strontium des milieux sédimentaires. Application à la géochronologie de la couverture du craton ouest africain. Mém. Sci. Géol., Strasbourg, n° 45, 256 p.

Clauer, N., Chaudhuri, S. & Subramaniam, R., 1989. Strontium isotopes as indicators of diagenetic recrystallization scales within carbonate rocks. *Chemical Geology*, 80: 27-34.

Clauer, N., Keppens, E. & Stille, P., 1992. Sr isotopic constraints on the process of glauconitization. *Geology*, 20: 133-136.

Cogné, J., 1974. Le Massif Armoricaïn. In: Géologie de la France, vol.1. Debelmas, J. (Ed.), Doin, pp. 105-161.

- Cumming, G. L. & Richards, J. R., 1975.** Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 28: 155-171.
- Debelmas, J., 1974.** Géologie de la France. Doin, 293 p.
- Delaney, M. L. & Boyle, E. A., 1983.** Uranium and thorium isotope concentrations in foraminiferal calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 62: 258-262.
- DePaolo, D. J., 1986.** Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP Site 590B. *Geology*, 14: 103-106.
- Derry, L. A., Kaufman, A. J. & Jacobsen, S. B., 1992.** Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1317-1329.
- Derry, L. A., Keto, L. S., Jacobsen, S. B., Knoll, A. H. & Swett, K., 1989.** Sr isotopic variations in Upper Proterozoic carbonates from Svalbard and East Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2331-2339.
- DeWolf, C. P. & Halliday, A. N., 1991.** U-Pb dating of a remagnetized Paleozoic limestone. *Geophysical Research Letters*, 18(8): 1445-1448.
- Doe, B. R., 1970.** Evaluation of U-Th-Pb Whole-Rock Dating on Phanerozoic Sedimentary Rocks. *Eclogae geol. Helv.*, 63(1): 79-82.
- Doe, B. R. & Stacey, J. S., 1974.** The Application of Lead Isotopes to the Problems of Ore Genesis and Ore Prospect Evaluation : A review. *Economic Geology*, 69(6): 757-776.
- Doré, F., 1969.** Les formations cambriennes en Normandie. Thèse de l'Université de Caen, 790 p.
- Du, R. & Tian, L., 1985.** Algal macrofossils from the Qingbaikou System in the Yanshan Range of North China. *Precambrian Research*, 29: 5-14.
- Dupret, L., 1988.** Le protérozoïque du Massif armoricain Nord Oriental (Normandie et Maine). *Bulletin de la Société linnéenne de Normandie*, 110-111: 75-100.
- Faure, G., 1986.** Principles of Isotope Geology (2 ed.), Wiley, 589 p.
- Fleischer, R.L., 1988.** Alpha-recoil damage: Relation to isotopic disequilibrium and leaching of radionuclides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1459-1466.
- Gao, G. & Land, L. S., 1991.** Geochemistry of Cambro-Ordovician Arbuckle limestone, Oklahoma: Implications for diagenetic  $\delta^{18}\text{O}$  alteration and secular  $\delta^{13}\text{C}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2911-2920.
- Gapais, C. & Le Corre, C., 1981.** Processus de déformation à basse température dans des argilo-siltites et des quartzites : effets de la lithologie et des conditions thermiques. *Revue de Géologie Dynamique et de la Géographie Physique*, 23(3): 203-210.
- Gieskes, J. M., Elderfield, H. & Palmer, M. R., 1986.** Strontium and its isotopic composition in interstitial waters of marine carbonate sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 77: 229-235.

- Gueiyang Institute of Geochemistry, A. S., 1977.** On the Sinian geochronological scale of China based on isotopic ages for the Sinian strata in the Yenshan region, North China. *Scientia Sinica*, 20(6): 818-834.
- Guerrot, C., 1989.** Archéen et Protérozoïque dans la chaîne hercynienne ouest européenne: géochimie isotopique (Sr, Nd, Pb) et géochronologie U-Pb sur zircons. *Mém. Doc. Centre Arm. Et. Struct. Socles*, Rennes, 25, 180 p.
- Haglund, D. S., Friedman, G. M. & Miller, D. S., 1969.** The effect of fresh water on the redistribution of uranium in carbonate sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39(4): 1283-1296.
- Harland, W. B., Cox, A. V., Llewellyn, P. G., Pickton, C. A. G., Smith, A. G. & Walters, R. A., 1982.** Geologic time scale. Cambridge University Press, 131p.
- Henderson, P., 1982.** Inorganic geochemistry. Pergamon Press, 353 p.
- Hofmann, H. J. & Chen, J., 1981.** Carbonaceous megafossils from the Precambrian (1800 Ma) near Jixian, northern China. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 18: 443-447.
- Holliger, P., Pagel, M. & Pironon, J., 1989.** A model for  $^{238}\text{U}$  radioactive daughter loss from sediment-hosted pitchblende deposits and the Late Permian-Early Triassic depositional U-Pb age of the Müllenbach uranium ore (Baden-Württemberg, F.R.G.). *Chemical Geology*, 80: 45-53.
- Housh, T., Bowring, S. A., 1991.** Lead isotopic heterogeneities within alkali feldspars: Implications for the determination of initial lead isotopic compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2309-2316.
- Jahn, B. M., 1988.** Pb-Pb dating of young marbles from Taiwan. *Nature*, 332: 429-432.
- Jahn, B. M., Auvray, B., Cornichet, J., Bai, Y. L., Shen, Q. H. & Liu, D. Y., 1987.** 3.5 Ga old amphibolites from eastern Hebei Province, China: field occurrence, petrography, Sm-Nd isochron age and REE geochemistry. *Precambrian Research*, 34: 311-346.
- Jahn, B. M., Bertrand-Sarfati, J., Morin, N. & Macé, J., 1990.** Direct dating of stromatolitic carbonates from the Schmidtsdrif Formation (Transvaal dolomite), South Africa, with implications on the age of the Ventersdorp Supergroup. *Geology*, 18: 1211-1214.
- Jahn, B. M., Chi, W. R. & Yui, T. F., 1992.** A Late Permian Formation of Taiwan (Marbles from Chia-Li Well N°1): Pb-Pb Isochron and Sr Isotopic Evidence, and its Regional and Geological Significance. *Journal of the Geological Society of China*, 35(2): 193-218.
- Jahn, B. M. & Zhang, Z. Q., 1984.** Archaean granulite gneisses from eastern Hebei Province, China: rare earth geochemistry and tectonic implications. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 85: 224-243.
- Juteau, M., Michard, A., Zimmermann, J. L. & Albarede, F., 1984.** Isotopic Heterogeneities in the Granitic Intrusion of Monte Capanne (Elba Island, Italy) and Dating Concepts. *Journal of Petrology*, 25(2): 532-545.

- Kalsbeek, F., 1992. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation-Comment : Isochrons, errorchrons, and the use of MSWD values. *Chemical Geology*, 53: 241-243.
- Kaufman, A. J., Knoll, A. H. & Awramik, S. M., 1992. Biostratigraphic and chemostratigraphic correlations of Neoproterozoic sedimentary successions: Upper Tindir Group, northwestern Canada, as a test case. *Geology*, 20: 181-185.
- Keller, B. M., 1979. Precambrian stratigraphic scale of the U.S.S.R. *Geological Magazine*, 116(6): 419-429.
- Kober, B., 1987. Single-zircon evaporation combined with Pb<sup>+</sup> emitter bedding for <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96: 63-71.
- Koepnick, R. B., Denison, R. E., Burke, W. H., Hetherington, E. A. & Dahl, D. A., 1990. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr. *Chemical Geology*, 80: 327-349.
- Kralik, M., 1984. Effects of cation-exchange treatment and acid leaching on the Rb-Sr system of illite from Fithian, Illinois. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 527-533.
- Kramm, U. & Wedepohl, K. H., 1991. The isotopic composition of strontium and sulfur in seawater of Late Permian (Zechstein) age. *Chemical Geology*, 90: 253-262.
- Krishnaswami, S. & Seidemann, D. E., 1988. Comparative study of <sup>222</sup>Rn, <sup>40</sup>Ar, <sup>39</sup>Ar and <sup>37</sup>Ar leakage from rocks and minerals: Implications for the role of nanopores in gas transport through natural silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 655-658.
- Lancelot, J. R., De Saint André, B. & De La Boisse, H., 1984. Systématique U-Pb et Evolution du Gisement d'Uranium de Lodève (France). *Mineralium Deposita*, 19: 44-53.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 547-569.
- Le Corre, C., 1977. Le Briovérien de Bretagne centrale: essai de synthèse lithologique et structurale. *Bulletin du B.R.G.M.*, 2-1(3): 219-253.
- Levchenkov, O. A. & Shokolyukov, Y. A., 1970. A new method for calculating age and time of metamorphism of minerals and rocks without correction for ordinary lead. *Geochem. Intern.*, 1: 60-65.
- Liang, Y., Zhu, S., Zhang, L., Cao, Z., Gao, Z. & Bu, D., 1985. Stromatolite assemblages of the late Precambrian in China. *Precambrian Research*, 29: 15-32.
- Louvel, R., 1988. Sédimentologie et Stratigraphie du Briovérien de Bretagne centrale. Les sédiments de Néant-sur-Yvel, Rapport de D.E.A., Rennes, 54 p.
- Lu, S. & Li, H., 1991. A precise U-Pb single zircon age determination for the volcanics of Dahongyu Formation, Changcheng system in Jixian. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, 22: 137-146. (En chinois, résumé en anglais).

- Ludwig, K. R., 1978.** Uranium-Daughter Migration and U/Pb Isotope Apparent Ages of Uranium Ores, Shirley Basin, Wyoming. *Economic Geology*, 73: 29-49.
- Ludwig, K. R., 1980.** Calculation of uncertainties of U-Pb isotope data. *Earth and Planetary Science Letters*, 46: 212-220.
- Ludwig, K. R., Nash, J. T. & Naeser, C. W., 1981.** U-Pb Isotope Systematics and Age of Uranium Mineralization, Midnite Mine, Washington. *Economic Geology*, 76: 89-110.
- Ludwig, K. R., Simmons, K. R. & Webster, J. D., 1984.** U-Pb Isotope Systematics and Apparent Ages of Uranium Ores, Ambrosia Lake and Smith Lake Districts, Grants Mineral Belt, New Mexico. *Economic Geology*, 79: 322-337.
- Mattinson, J. M., 1972.** Preparation of Hydrofluoric, Hydrochloric and Nitric Acids at Ultralow Lead Levels. *Analytical Chemistry*, 44: 1715-1716.
- Michard Vitrac, A., Albarede, F. & Allègre, C. J., 1981.** Lead isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature*, 291: 460-464.
- Moorbath, S. & Taylor, P. N., 1981.** Isotopic evidence for continental growth in the Precambrian. In A. Kröner (Ed.), *Precambrian Plate Tectonics, Developments in Precambrian Geology*, n°4, Elsevier, 491-525.
- Moorbath, S., Taylor, P. N., Orpen, J. L., Treloar, P. & Wilson, J. F., 1987.** First direct radiometric dating of Archaean stromatolitic limestone. *Nature*, 326: 865-867.
- Moore, C.H., 1989.** Carbonate Diagenesis and Porosity. *Developments in Sedimentology* n° 46. Elsevier, 338 p.
- Neymark, L. A. & Levchenkov, O. A., 1979.** A method of age calculation for U-Pb isotope systems. *Geochem. Intern.*, 5: 34-39.
- Odin, G. S., 1982.** *Numerical Dating in Stratigraphy*. Wiley, 1040 p.
- Ohr, M., Halliday, A. N. & Peacor, D. R., 1991.** Sr and Nd isotopic evidence for punctuated clay diagenesis, Texas Gulf Coast. *Earth and Planetary Science Letters*, 105: 110-126.
- Paquette, J.L., 1987.** Comportement des systèmes isotopiques U-Pb et Sm-Nd dans le métamorphisme éclogitique. Thèse de l'Université de Rennes I, 222 p.
- Parrish, R. R., Roddick, J. C., Loveridge, W. D. & Sullivan, R. W., 1987.** Uranium-lead analytical techniques at the geochronology laboratory, Geological Survey of Canada. In *Radiogenic Age and Isotopic Studies: Report 1, Paper 87-2*, Geological Survey of Canada, 3-7.
- Peterman, Z. E., Hedge, C. E. & Tourtelot, H. A., 1970.** Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 105-120.
- Peucat, J. J., 1983.** Géochronologie des roches métamorphiques (Rb-Sr et U-Pb). Exemples choisis au Groënland, en Laponie, dans le massif Armoricaïn et en Grande Kabylie. *Mémoires de la Société Géologique et Minéralogique de Bretagne*, 28: 158 p.

- Pingitore, N. E., Lytle, F. W., Davies, B. M., Eastman, M. P., Eller, P. G. & Larson, E. M., 1992. Mode of incorporation of  $\text{Sr}^{2+}$  in calcite: Determination by X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1531-1538.
- Postaire, B., 1982. Systématique Pb commun et U-Pb sur zircons. Application aux roches de haut grade métamorphique impliquées dans la chaîne hercynienne (Europe de l'ouest) et aux granulites de Laponie (Finlande). Thèse de l'Université de Rennes I, 71 p.
- Reeder, R. J. & Prosky, J. L., 1986. compositional sector zoning in dolomite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 56(2): 237-247.
- Rendell, P.S., Batley, G.E. & Cameron, A.J., 1980. Adsorption as a control of metal concentration in sediment extracts. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 314-318.
- Robinson, P., 1980. Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites. *Chemical Geology*, 28: 135-146.
- Roddick, J. C., Loveridge, W. D. & Parrish, P. R., 1987. Precise U/Pb dating of zircon at the sub-nanogram Pb level. *Chemical Geology*, 66: 111-121.
- Roehl, P.O. & Choquette, P.W., 1985. Introduction. In Carbonate Petroleum Reservoirs, Roehl, P.O., Choquette, P.W. (Eds), Springer Verlag, pp. 1-18.
- Roth, E. & Poty, B., 1985. Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels. Applications. Masson, 631 p.
- Sandberg, P. A., 1983. An oscillating trend in Phanerozoic non-skeletal carbonate mineralogy. *Nature*, 305: 19-22.
- Schroeder, J. H., Miller, D. S. & Friedman, G. M., 1970. Uranium distributions in recent skeletal carbonate. *Journal of Sedimentary Petrology*, 40(2): 672-681.
- Semkow, T., 1990. Recoil-emanation theory applied to radon release from mineral grains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 425-440.
- Shen, G. T. & Boyle, E. A., 1988. Determination of lead, cadmium and other trace metals in annually-banded corals. *Chemical Geology*, 67: 47-62.
- Sholkovitz, E. R., 1989. Artifacts associated with the chemical leaching of sediments for rare-earth elements. *Chemical Geology*, 77: 47-51.
- Sibley, D. F. & Gregg, J. M., 1987. Classification of dolomite rock textures. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57(6): 967-975.
- Smith, P. E. & Farquhar, R. M., 1989. Direct dating of Phanerozoic sediments by the  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  method. *Nature*, 341: 518-521.
- Smith, P. E., Farquhar, R. M. & Hancock, R. G., 1991. Direct radiometric age determination of carbonate diagenesis using U-Pb in secondary calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 105: 474-491.
- Song, T. & Gao, J., 1985. Tidal sedimentary structures from upper Precambrian rocks of the Ming Tombs District, Beijing (Peking), China. *Precambrian Research*, 29: 93-107.

**Spanglet, M., Brueckner, H. K. & Senechal, R. G., 1978.** Old Rb-Sr whole-rock isochron apparent ages from lower Cambrian psammites and meta-psammites, southeastern New-York. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 89: 783-790.

**Stacey, J. S. & Kramers, J. D., 1975.** Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 207-221.

**Steiger, R. H. & Jäger, E., 1977.** Subcommittee on Geochronology: Convention on the use of decay constants in Geo- and Cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, 36: 359-362.

**Swart, P. K., 1988.** The elucidation of dolomitization events using nuclear-track mapping. In: *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones*, The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication No. 43, pp. 11-23.

**Tatsumoto, M., Knight, R. J. & Allègre, C. J., 1973.** Time Differences in the Formation of Meteorites as Determined from the Ratio of Lead-207 to Lead-206. *Science*, 180: 1279-1283.

**Taylor, K. S. & Faure, G., 1979.** Mineral composition,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios, and concentrations of strontium and rubidium in Late Wisconsin till of Ohio. *Ohio Journal of Sciences*, 4: 149-159.

**Taylor, P. N. & Kalsbeek, F., 1990.** Dating the metamorphism of Precambrian marbles: Examples from Proterozoic mobile belts in Greenland. *Chemical Geology*, 86: 21-28.

**Taylor, S. R. & McLennan, S. M., 1985.** *The Continental Crust: its Composition and Evolution*, Blackwell Scientific Publications, 312 p.

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

**Thompson, G. & Livingston, H. D., 1970.** Strontium and uranium concentrations in aragonite precipitated by some modern corals. *Earth and Planetary Science Letters*, 8: 439-442.

**Tucker, M. E., 1991.** *Sedimentary Petrology. An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks* (2 ed.), Blackwell Scientific Publications, 260 p.

**Tucker, M. E. & Wright, V. P., 1990.** *Carbonate Sedimentology* Blackwell Scientific Publication, 498 p.

**Tucker, R. D., Krogh, T. E., Ross, R. J. & Williams, S. H., 1990.** Time-scale calibration by high-precision U-Pb zircon dating of interstratified volcanic ashes in the Ordovician and Lower Silurian stratotypes of Britain. *Earth and Planetary Science Letters*, 100: 51-58.

**Turpin, L. & Leroy, J. L., 1987.** Isotopic investigation of the Piégut uranium deposit (Marche, Northwest Massif Central, France): U series disequilibrium and geochronology. *Economic Geology*, 82: 752-756.

**Vahrenkamp, V. C. & Swart, P. K., 1988.** Constraints and interpretation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios in Cenozoic dolomites. *Geophysical Research Letters*, 15(4): 385-388.

**Vahrenkamp, V. C. & Swart, P. K., 1990.** New distribution coefficient for the incorporation of strontium into dolomite and its implications for the formation of ancient dolomites. *Geology*, 18: 387-391.

**Veizer, J., 1983.** Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In R. J. Reeder (Ed.), *Carbonates, Mineralogy and Chemistry*, Reviews in Mineralogy, 11, Mineralogical Society of America, 265-299.

**Veizer, J., 1989.** Strontium isotopes in seawater through time. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 17: 141-167.

**Veizer, J. & Compston, W., 1974.**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition of seawater during the Phanerozoic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1461-1484.

**Veizer, J. & Compston, W., 1976.**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 905-914.

**Veizer, J., Compston, W., Clauer, N. & Schidlowski, M., 1983.**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at  $\approx 900$  Ma ago. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 295-302.

**Waldleigh, M. A. & Veizer, J., 1992.**  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  in lower Paleozoic articulate brachiopods : implications for the isotopic composition of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 431-443.

**Walter, M. R., Du, R. & Horodyski, R. J., 1990.** Coiled carbonaceous megafossils from the Middle Proterozoic of Jixian (Tianjin) and Montana. *American Journal of Science*, 290(A): 133-148.

**Wang, H., 1986.** The Proterozoic. In Z. Yang Cheng, Y., Wang, H. (Ed.), *The Geology of China*, Oxford Monographs on Geology and Geophysics, n°3, Clarendon Press, 31-49.

**Wang, H. & Qiao, X., 1987.** Proterozoic Geotectonic Units of China and the Nature of their Boundaries. *Precambrian Geology*, 3: 1-14. (En chinois, résumé en anglais).

**Wang, S., 1989.** Dating of Siliceous Rocks and their Fluid Inclusions-Implications for the Stratigraphic Relationship between the Changcheng and the Guojiashai Groups. 4th International Symposium on Geochronology and Isotope Geochemistry, Hangzhou, China, pp. 24-25. En chinois.

**Weaver, C. E., 1989.** Clays, Muds and Shales. *Developments in Sedimentology* n° 44, Elsevier, 819 p.

**Wendt, I., 1984.** A three-dimensional U-Pb discordia plane to evaluate samples with common lead of unknown isotopic composition. *Isotope Geoscience*, 2: 1-12.

**Wendt, I., 1989.** Geometric considerations of the three-dimensional U/Pb data presentation. *Earth and Planetary Science Letters*, 94: 231-235.

**Wendt, I. & Carl, C., 1991.** The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology*, 86: 275-285.

**Wetherill, G. W., 1956.** Discordant uranium-lead ages. *Am. Geophys. Union Trans.*, 37: 320-326.

- Wilkinson, B. H., Owen, R. M. & Carrol, A. R., 1985.** Submarine hydrothermal weathering, global eustacy, and carbonate polymorphism in Phanerozoic marine oolites. *Journal of Sedimentary Petrology*, 55: 171-183.
- Windley, B. F., 1986.** The Evolving Continents (2 ed.), Wiley, 399 p.
- Yang, Z., Cheng, Y. & Wang, H., 1986.** The Geology of China, Oxford Monographs on Geology and Geophysics n° 3, Clarendon Press, 303 p.
- Ye, B., Long, W. & Liu, Y., 1984.** The U-Pb Age Determination of Apatite in the Bedded Phosphorous Ore Deposits of Proterozoic in Hebei and its Geological Implication. In Symposium on Relationship of Hutuo Group and Changcheng System, 2, Geological Publishing House, 89-100.
- York, D., 1969.** Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planetary Science Letters*, 5: 320-324.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E. & Resch, C. T., 1991.** Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1549-1562.
- Zartman, R. E. & Doe, B. R., 1981.** Plumbotectonics-The model. *Tectonophysics*, 75: 135-162.
- Zartman, R. E. & Haines, S. M., 1988.** The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs-A case for bi-directional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 1327-1339.
- Zheng, Y.-F., 1989.** On the use of a three-dimensional method in solving the U-Pb two-stage model. *Geochemical Journal*, 23: 37-43.





## ANNEXE I: DESCRIPTION DES ECHANTILLONS

### PROTEROZOIQUE MOYEN DE PANGJAPU

#### Formation Gaoyuzhuang:

G1: Lames stromatolitiques remaniées par des phénomènes supratidaux: fragmentation, fentes horizontales. Intraclastes et grumeaux dolomicritiques cimentés par de la dolosparite. Silicification.

G2: Lames stromatolitiques fragmentées en "galets mous" par des fentes horizontales de dessèchement. Structure de type mudstone (dolomicrite) ou grainstone (galets et grumeaux de dolomicrite cimentés par de la dolosparite). Silicification.

G3: Lames de courant (?), structure grainstone à grumeaux de dolomicrite et quartz détritiques cimentés par de la dolosparite.

G4: Lames stromatolitiques remaniés. Alternance de mudstone et grainstone à grumeaux de dolomicrite et quartz détritiques, cimentés par de la dolosparite.

G5: Nombreux galets mous (intraclastes allongés et arrondis): morceaux de lames stromatolitiques fragmentés par des fentes de dessèchement, puis remaniés et redéposés. Structure grainstone: les intraclastes et les grumeaux de dolomicrite sont cimentés par de la dolosparite.

G6: Lames stromatolitiques, surtout dolomicritiques, traces de filaments algaires et fentes de dessèchement. Quelques lits à structure grainstone, à grumeaux dolomicritique et quartz détritiques cimentés par de la dolosparite et silicifiés.

G7, G8, G9: Nombreux intraclastes (lames stromatolitiques remaniées). Structure principalement grainstone, à intraclastes et grumeaux dolomicritique + quartz détritique cimentés par de la dolosparite.

G10: Dolomicrite et quartz détritiques cimentés par un peu de dolosparite. Structure grainstone, peu de lamination.

G11: Tempestite, à intraclastes (lames stromatolitiques désordonnées). Structure grainstone due à la cimentation des intraclastes et grumeaux dolomicritiques et du quartz par de la dolosparite.

G12: idem G6.

G13, G14: Nombreux intraclastes (lames stromatolitiques redéposées en désordre par une tempête). Structure grainstone, à cimentation de la dolomicrite et du quartz par de la dolosparite. Silicification tardive.

G16: Lames stromatolitiques fragmentées et galets mous de dolomicrite cimentés par de la dolosparite. Structure grainstone.

G21: idem G16.

### **Formation Tuanshanzi**

T1: Juxtaposition de plages homogènes dolosparitique, de lames stromatolitiques et de plages dolomicritique. Filons d'oxydes de fer.

T3: Lames stromatolitiques dolomicritiques, plus ou moins effacées par une recristallisation (dolomicritique). Localement, extinction roulante de la dolomite ("saddle dolomite").

T4: Dolosparite massive, peu de lamination. Recristallisation d'une dolomite originelle par "aggrading neomorphism" ?

T5: Structure grainstone: intraclastes dolomicritiques (lames stromatolitiques et galets mous), cimentés par de la dolosparite. Niveaux silicifiés.

T6: idem T3

T8: Alternance de dolomicrite recristallisée et de dolosparite à extinction roulante.

T9: idem T5.

T17: Lames dolomicritiques de courant, partiellement remplacées par du quartz micro-cristallin ("cherty-dolomite").

T18: idem T17.

### **PROTEROZOIQUE MOYEN ET SUPERIEUR DE JIXIAN**

JX 89-3, 4, 5, 6: Dolomie massive bleutée; Dolomicrite à lames discrètes soulignées par la matière organique. Quelques cimentations de dolosparite. Opaques, feldspath alcalin et quartz.

JX 89-7, 8: Micrite très homogène à matière organique disséminée. Discrètes laminations, recristallisation en dolosparite. Opaques.

JX 89-9,10: Dolomicrite laminée, riche en matière organique. Fractures comblées par une dolosparite, rares opaques.

JX 89-11: Dolomicrite laminée ou massive, avec silicification abondante (remplissage de type druse. Rares opaques.

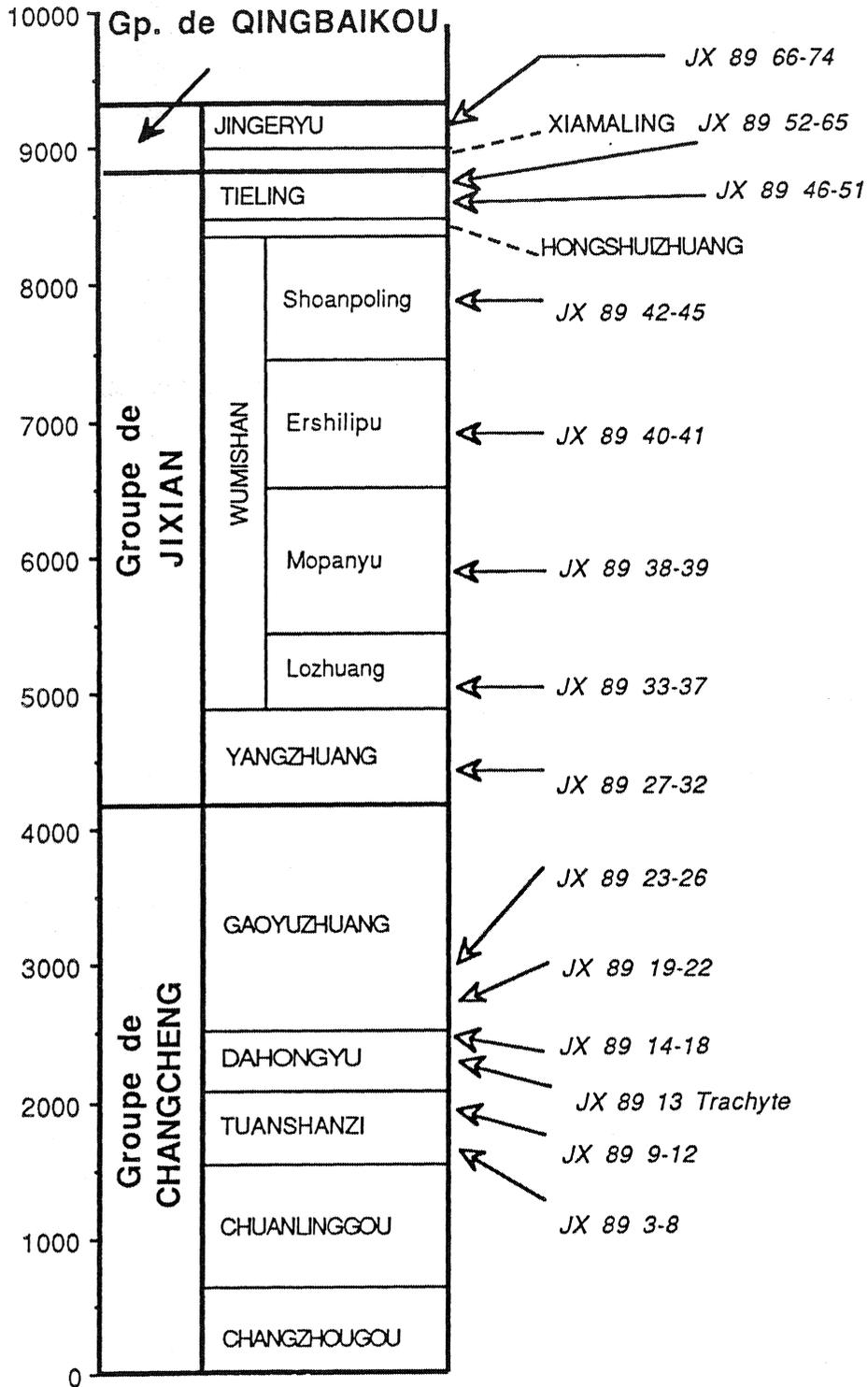
JX 89-12: Dolomicrite laminée, soulignée par la matière organique. Cimentation par une dolosparite ou coexistence avec la micrite ("aggrading neomorphism" ?). Opaques abondants, sans relation avec la texture.

JX 89-14: Mélange de dolomicrite et dolosparite (dominante).

JX 89-15: Même chose que JX 89-14, mais fraction clastique (10-15%) constituée de feldspath alcalin et plagioclase et quartz.

Figure A1-1

Position des échantillons sur le stratotype de Jixian. Les chiffres à gauche indiquent la hauteur en mètres à partir du socle.



- JX 89-16: Grès à ciment dolosparitique, à éléments (60%) de quartz, de feldspath alcalin et plagioclase.
- JX 89-17: Dolomicrite presque entièrement recristallisée en dolosparite. Remplissage des vides par une sparite aciculaire ou fibreuse et/ou de la silice. Laminés soulignés par la matière organique.
- JX 89-18: Dolomicrite partiellement recristallisée en dolosparite. Laminations peu nettes, soulignées par la matière organique. Niveau à forte composante détritique (lamine de courant ?) constituée de feldspath et quartz. Silicification.
- JX 89-19: Dolomicrite riche en grumeaux et lamines (stromatolitiques ?) remaniées et grains de quartz détritiques. Ciment sparitique entre les intraclastes.
- JX 89-20, 21, 22: Dolomicrite laminée riche en matière organique, cimentée par de la silice et une dolosparite
- JX 89-23: Dolomicrite très homogène avec très peu de lamination. Niveaux à forte proportion détritique (quartz, feldspath) (laminés de courant ?). Silicification disséminée.
- JX 89-24, 25, 26: Dolomicrite laminée à ciment de dolosparite, niveaux silicifiés.
- JX 89-27, 28, 29: Dolomie bleue massive. Dolosparite sans lamination, très homogène. Quelques grains de quartz.
- JX 89-30: Dolomicrite homogène sparitisée, sans lamination.
- JX 89-31: Dolomicrite laminée, à grains de quartz détritique. Ciment dolosparitique.
- JX 89-32: Dolomie blanche très fracturée. Dolomicrite laminée avec ciment dolosparitique. Remplissage des fractures par un carbonate fibreux.
- JX 89-33: Dolosparite homogène, nombreuses laminations millimétriques.
- JX 89-34, 35: Dolomicrite (relique) entièrement recristallisée (dolosparite). Remplissage de vide par une sparite (type druse) et/ou de la silice.
- JX 89-36: Dolosparite laminée très homogène.
- JX 89-37: Dolo(micro)sparite laminée, avec silicification abondante. Fractures remplies par une dolosparite en grands cristaux (0,3 mm).
- JX 89-38: Dolomicrite laminée, extrêmement silicifiée (50% de la roche).
- JX 89-39: Même chose que précédemment, mais avec de grandes plages de dolosparite.
- JX 89-40: Alternance de dolosparite laminée (ancienne dolomicrite ?) et de niveaux siliceux (20%) d'échelle centimétrique.
- JX 89-41: Dolomicrite laminée presque entièrement recristallisée en dolosparite. Remplissage des vides par une dolosparite en grands cristaux.
- JX 89-42, 43, 44: Dolomicrite laminée très silicifiée.
- JX 89-45: Dolomicrite laminée passant à une dolo(micro)sparite. Remplissage des fractures par un ciment dolosparitique.

JX 89-46: Amas de grumeaux de dolomicrite cimenté par une dolosparite.

JX 89-47, 48: Dolomicrite recristallisée en dolosparite. Quartz détritique et opaques.

JX 89-49, 50: Amas de grumeaux dolomicritiques cimenté par une dolosparite. Quartz détritique abondant.

JX 89-51: Argile verte massive à faible fraction carbonatée ( $\approx 10\%$ ).

JX 89-52, 53: Calcaire brun - bleu à laminations stromatolitiques, recristallisé en sparite. Silicification peu abondante.

JX 89-54: Calcaire massif rose micritique (mudstone).

JX 89-55: Calcaire sparitique à faible relique de micrite, opaques déstabilisés. Laminations soulignées par des oxydes de fer et des dépôts argileux.

JX 89-56: Même chose que précédemment, mais structure en amas de grumeaux.

JX 89-57, 58: Calcaire microsparitique sans recristallisation visible. Nombreuses laminations soulignées par des oxydes (ex opaques ?).

JX 89-59, 60, 61, 62: Calcaire micritique ou microsparitique à laminations stromatolitiques. Opaques déstabilisés. Remplissage des fractures par un ciment sparitique.

JX 89-66: Calcaire micritique vert riche en minéraux argileux et quartz détritique.

JX 89-67 à 74: Calcaires micritiques ou microsparitiques homogènes.



## ANNEXE II: TECHNIQUES ANALYTIQUES

### I. SEPARATION CHIMIQUE DES ELEMENTS

Les techniques de séparation discutées ci-dessous concernent essentiellement le plomb. Pour le strontium, la procédure a été décrite dans Guerrot (1989). Pour le rubidium, une faible prise de la solution d'attaque (quelques  $\mu\text{l}$ ) "spikée" avec  $^{87}\text{Rb}$  est directement analysée en spectrométrie de masse, sans aucune séparation chimique. Cette technique allie rapidité, simplicité et efficacité dans la lutte contre la contamination (faibles teneurs en Rb). Les problèmes posés par la pollution (en particulier de plomb commun) sont discutés dans le troisième paragraphe.

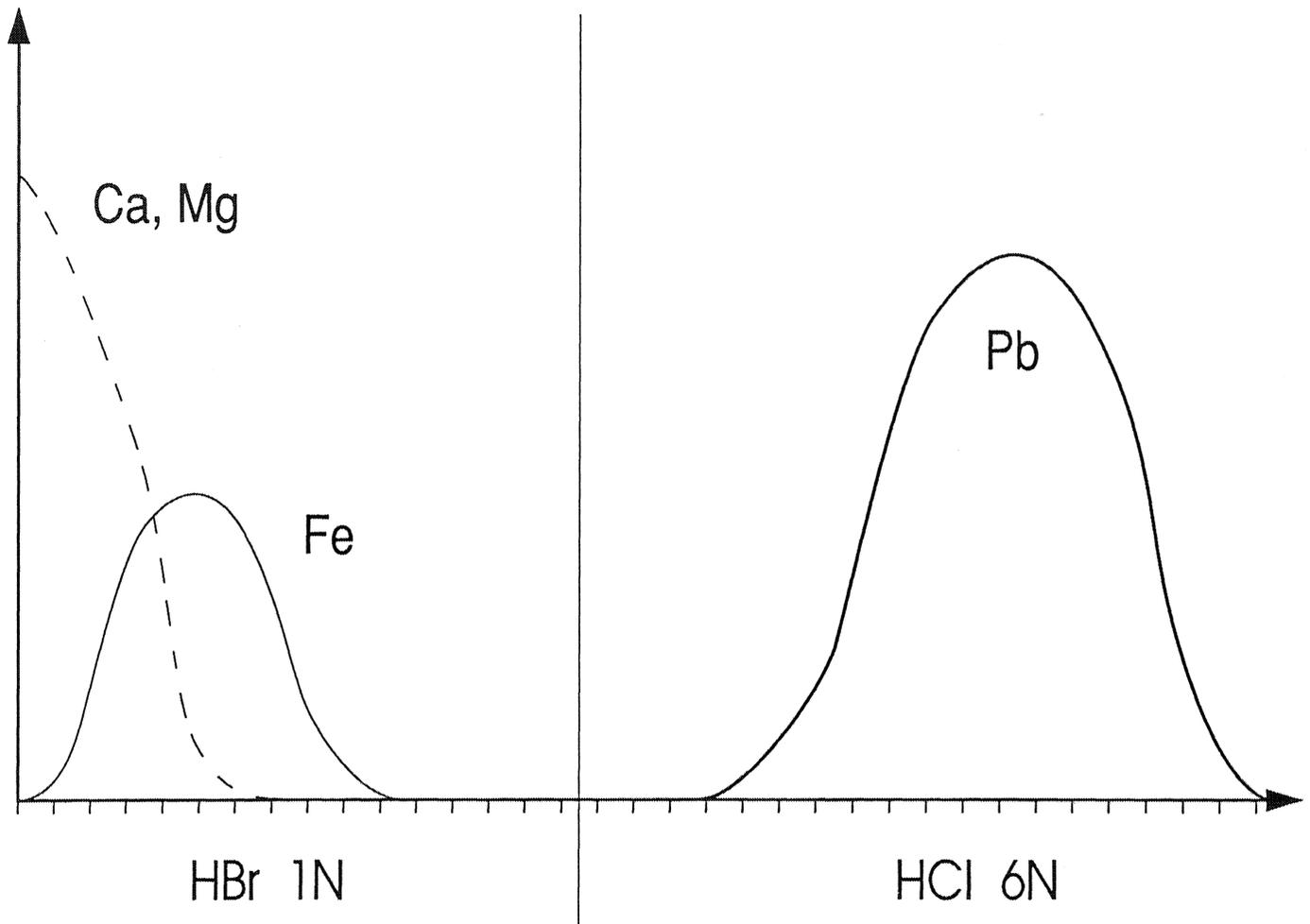
Après la dissolution en HCl 1N, les solutions sont séparées des résidus par centrifugation. Lorsque plusieurs éléments doivent être analysés (U-Pb, Rb-Sr), les aliquotes nécessaires sont marqués avec un traceur isotopique ("spike") correspondant à l'élément à doser.

#### a) Le plomb

La séparation du plomb passe par la fixation de cet élément sous forme d'un complexe bromé Pb(II), sur une résine Dowex AG 1X8(\*). La procédure suivie à Rennes (séparation sur colonne de 1ml suivie d'une purification sur colonne 150  $\mu\text{l}$ ) étant inadaptée aux faibles teneurs des carbonates, nous avons adopté une séparation sur colonne de 150  $\mu\text{l}$ , conditionnée en HBr 1N. Le passage de 0,5 à 1g d'échantillon dissous en HBr 1N assure la fixation d'une quantité suffisante de plomb. La colonne est lavée par 1,5 ml d'HBr 1N (puis éventuellement 400 ml d'eau) avant l'élution du plomb par 1 ml d'HCl 6N. Après l'évaporation à sec, la propreté du dépôt détermine

Figure All-1:

Profil de colonne obtenu en Fluorescence X sur un échantillon dopé en plomb. L'échelle verticale est arbitraire, chaque graduation sur l'axe horizontale correspond à une addition de 100  $\mu$ l de réactifs après le passage de l'échantillon.



un deuxième passage en HBr 1N (purification) ou le départ vers le spectromètre de masse. La figure All-1 présente un "profil de colonne" synthétique obtenu sur un échantillon dopé en plomb. L'axe vertical correspond à l'intensité mesurée en fluorescence X (échelle arbitraire) pour chaque volume (100 µl) élué après le chargement. Les éléments majeurs (Ca et Mg, non complexés) ne sont pas fixés, le fer présente un certain retard obligeant à poursuivre le lavage. Lors de l'élution en HCl 6N, le plomb ne "décroche" pas immédiatement, ce qui peut être mis à profit pour parfaire le nettoyage de la colonne.

Suivant cette procédure, le taux de récupération, déterminé à partir de deux aliquotes spikés avant et après la séparation, est voisin de 80%.

#### b) L'uranium

La séparation de l'uranium suit la procédure décrite par Parrish *et al.* (1987), en acide nitrique 8N, sur une colonne de 1 ml de capacité. Une purification peut être réalisée sur une colonne de 150 µl, en suivant le même conditionnement.

## 2. SPECTROMETRIE DE MASSE

#### a) Plomb

Le plomb est chargé avec un mélange H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - silicagel sur simple filament de rhénium et le dépôt chauffé jusqu'au dégazage de l'acide phosphorique.

Les mesures ont été réalisées en simple collection dynamique sur Cameca TSN 206 SA (30 cm, 60°, 10 kV) "Idefix" sur multiplicateur d'électrons pour les échantillons de Pangjapu analysés en HCl 6N. La mesure répétée du standard NBS 981 a donné les résultats suivants:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 16,902 \pm 9 (2\sigma)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 15,445 \pm 8 (2\sigma)$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 36,555 \pm 18 (2\sigma)$$

Une correction de fractionnement de masse de 1,1‰, 0,9‰ et 1,2‰ par unité de masse atomique est appliquée aux rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectivement. La précision sur la mesure est meilleure que 0,1% ( $2\sigma$ ), de l'ordre de 0,05 ( $2\sigma$ )%.

Tous les autres échantillons ont été mesurés en multicollecion statique sur cages de Faraday, avec un Finnigan MAT 262 "Juvenix". Durant ce travail, les valeurs mesurées pour le standard NBS 981 ont été:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 16,900 \pm 2 (2\sigma)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 15,440 \pm 2 (2\sigma)$$

$$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = 36,543 \pm 10 (2\sigma)$$

Une correction de fractionnement de masse de 1,10‰, 1,10‰ et 1,22‰ par unité de masse atomique est appliquée aux rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , respectivement. La précision sur une mesure est meilleure que 0,05% ( $2\sigma$ ) et atteint fréquemment 0,01% ( $2\sigma$ ).

#### b) Uranium

Les solutions d'uranium (échantillon + spike) sont déposés sur un simple filament de tantale oxydé et légèrement chauffé pour sécher le dépôt. Les mesures sont réalisées en collection dynamique sur multiplicateur d'électrons (Cameca TSN 206 SA), seules les masses 235 et 238 sont mesurées sous forme oxyde. Aucune correction de fractionnement de masse n'est appliquée.

La précision des mesures est meilleure que 0,5%; compte tenu de l'incertitude sur les blancs ( $\approx 50$  pg) et les paramètres du spike, les teneurs sont majorées de  $\pm 1\%$  ( $2\sigma$ ).

#### c) Rubidium

La procédure est exactement la même que pour l'uranium, l'absence de séparation chimique impose le dépôt d'une quantité très faible. La thermo-ionisation très sensible du rubidium pallie cet inconvénient. La précision des teneurs est de l'ordre du % ( $2\sigma$ ).

#### d) Strontium

Toutes les mesures des compositions isotopiques ont été réalisées en multicollecion statique sur cages de Faraday (Finigan MAT 262). La correction de fractionnement de masse suit une procédure linéaire en utilisant  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ . La précision sur une mesure est meilleure que  $1 \cdot 10^{-5}$  ( $2\sigma$ ). Les mesures répétées du standard NBS 987 ont donné, suivant les périodes, des valeurs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71025$  (Fin 1990),  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71022$  (Juin 1991),  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71020$  (Septembre 1991) et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71021$  (Février 1992).

Les compositions isotopiques du strontium, à cause de ces variations analytiques, sont présentées par rapport à une valeur  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71014$  du standard NBS 987. Cette solution a été adoptée pour des raisons de compatibilité avec la courbe de variation du strontium océanique de Burke *et al.* (1982).

Compte tenu des blancs ( $\approx 1\text{ng}$ ), de la correction de spike lorsque celui-ci a été utilisé et de la précision des mesures, l'incertitude sur le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est de  $3 \cdot 10^{-5}$  ( $2\sigma$ ). La précision des teneurs est de l'ordre du % ( $2\sigma$ ).

### 3. LUTTE CONTRE LA CONTAMINATION EN PLOMB COMMUN

La contamination des échantillons par le plomb commun ambiant est la principale difficulté analytique du chronomètre U-Pb. La figure All-2 montre l'influence de la pollution sur la composition isotopique des échantillons. Si l'on veut que l'incertitude analytique ne dépasse pas 0,1%, un rapport  $\text{Pb}_{\text{échantillon}}/\text{Pb}_{\text{pollution}} \geq 1000$  doit être atteint. La quantité de plomb présente dans une manipulation dépend de la concentration et du poids d'échantillon utilisé. Les principales sources de contamination sont les poussières et le plomb des réactifs. La première peut être minimisée en travaillant dans une salle ou sous une hotte à flux d'air filtré. Les poussières récupérées à la surface d'un filtre (ventilation de la salle de chimie) en Janvier 1991 (Le Coz-Bouhnik et Cornichon, com. pers., 1991) ont été analysées en fluorescence X. Les résultats (majorés d'une erreur de  $\pm 50\%$ ) sont

normalisés à la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1985) et reportés figure All-3.

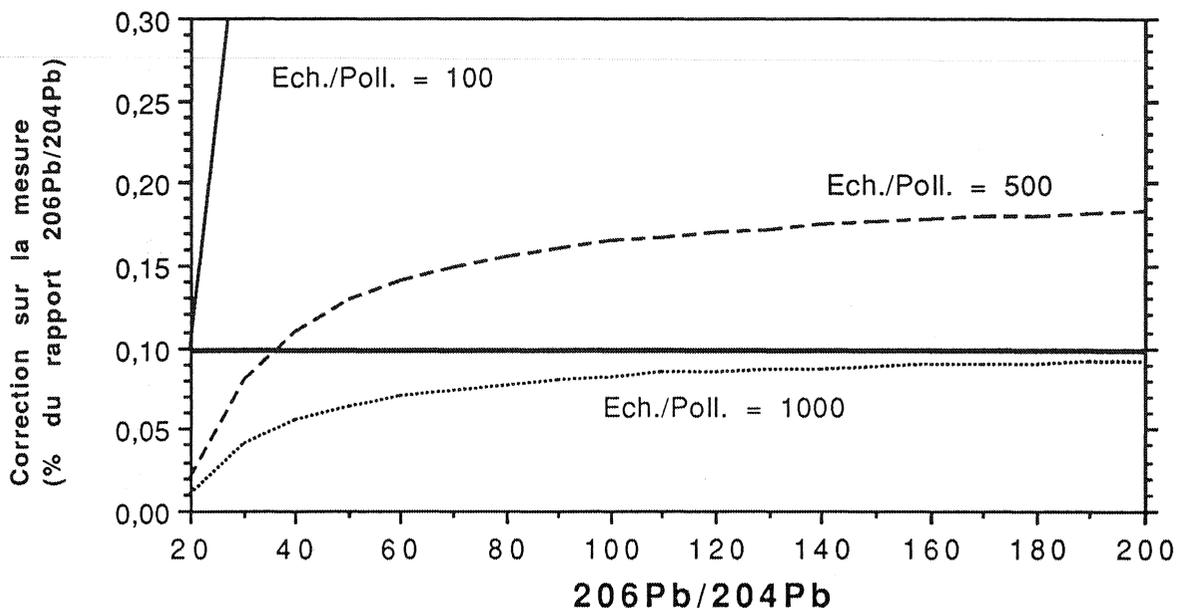


Figure All-2: Influence de la quantité de plomb de pollution sur la correction de la composition isotopique d'un échantillon.

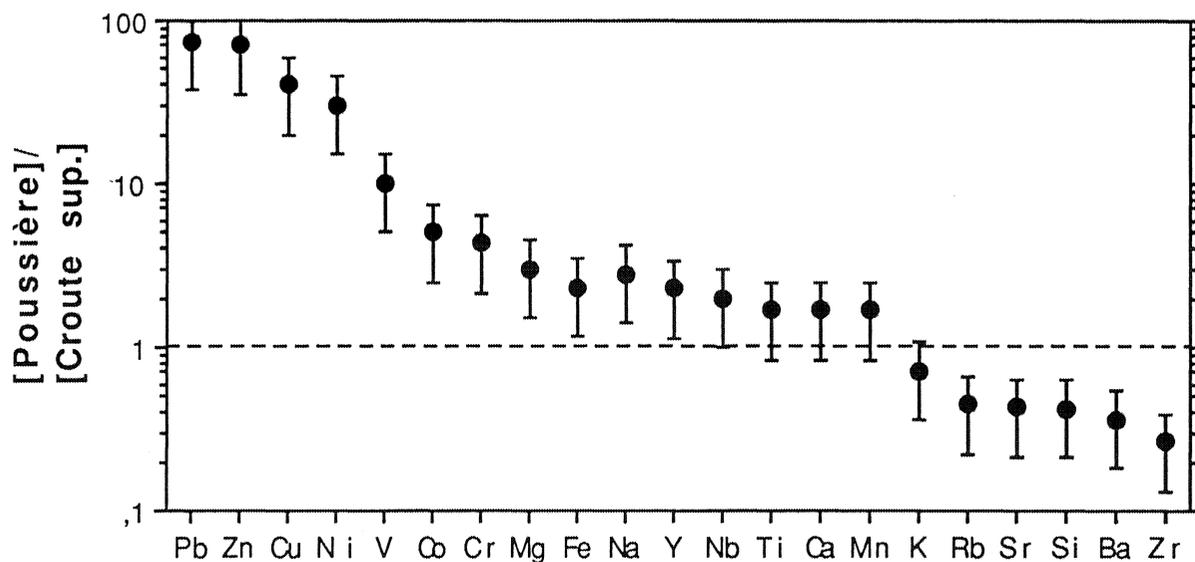


Figure All-X: Normalisation par rapport à la croûte continentale supérieure (Taylor et McLennan, 1985) des poussières récupérées sur les filtres des salles de chimie en Janvier 1991.

L'enrichissement en plomb ( $\approx 70$ ) provient vraisemblablement du plomb tétraéthyle (antidétonant des carburants automobiles) adsorbé à la surface des poussières. Toutes les manipulations doivent donc avoir lieu dans un endroit propre, avec un matériel dépoussiéré. La deuxième contribution au blanc provient des réactifs et de la vaisselle utilisée (bêchers + colonne). Plus le volume de vaisselle est grand, plus la quantité de réactifs à utiliser est importante: la quantité de plomb de pollution suit la même loi.

La préparation des réactifs concentrés (HF, HNO<sub>3</sub>, HBr, HCl) est une adaptation de la méthode de "sub-boiling" décrite par Mattinson (1972). L'eau est obtenue par bi-distillation d'eau filtrée et déionisée, puis purification dans un distillateur "quartex". Toute la vaisselle est en Teflon, soigneusement lavée en eau régale à chaud pendant plusieurs jours et décontaminée individuellement par des réactifs (eau, HCl) de plus en plus purs. Le maniement des réactifs, de la vaisselle, des colonnes et des échantillons doit être réalisé de manière à minimiser la contamination. Au début de ce travail (début 89), des blancs totaux de 12 ng ont été mesurés, nettement au dessus des valeurs publiées: 5-7 ng en 1982 (Postaire, 1982), 5 ng en 1987 (Paquette, 1987) puis  $< 2$  ng en 1989 (Guerrot, 1989). Un effort important a porté sur l'aménagement de la salle, sur la fabrication des réactifs et sur la réduction des volumes de vaisselle et de colonnes. Le niveau de pollution a été ramené en dessous de 500 pg, puis entre 100 et 200 pg. Toutefois, la polyvalence de la salle de chimie ne permet pas d'affirmer que ce blanc a été maintenu constant tout au long de ce travail. Pour des teneurs en plomb supérieures à 0,2 ppm, la dissolution de 1 g d'échantillon libère au moins 2 ng de plomb. Pour un blanc de 0,2 ng, la correction reste inférieure à 0,1% de la composition isotopique de l'échantillon (Figure AII-2).

La précision des compositions isotopiques, compte tenu des incertitudes sur la quantité et la composition isotopique du blanc, des incertitudes sur le fractionnement de masse et de la précision des mesures en spectrométrie de masse, est de:

- $\pm 0,1\%$  ( $2\sigma$ ) pour  $0,2 < [\text{Pb}] < 1$  ppm;
- $\pm 0,05\%$  ( $2\sigma$ ) pour  $[\text{Pb}] > 1$  ppm.





## Résumé:

La datation des séquences sédimentaires est un des problèmes les plus débattus de la géochronologie. Les méthodes Rb-Sr et K-Ar sur fractions argileuses et glauconites (Clauer, 1979; Bonhomme, 1982, 1987; Odin, 1982) ont montré des succès limités. L'utilisation de la variation isotopique du strontium marin (DePaolo, 1986; Burke *et al.*, 1982) n'est possible que pour des sédiments postérieurs à 160 Ma.

L'application récente des méthodes U-Pb et Pb-Pb à la datation directe des carbonates (Smith et Farquhar, 1989; Jahn *et al.*, 1990; Smith *et al.*, 1991; DeWolf et Halliday, 1991) offre une nouvelle solution, mais pose de nouveaux problèmes; les âges obtenus ne permettent pas de distinguer entre le dépôt et une ou plusieurs recristallisations (diagenèse) du sédiment.

Au cours de ce travail, nous avons démontré que le couple U-Pb des dolomies et des calcaires du Protérozoïque moyen et supérieur du craton Sino-Coréen a évolué d'une manière complexe:

- l'obtention d'alignements dans les diagrammes Pb-Pb montre une évolution en système relativement clos depuis la dernière cristallisation du carbonate;
- la dispersion des données dans les diagrammes isochrones U-Pb laisse supposer un lessivage récent de l'uranium;
- les âges calculés par la méthode Pb-Pb ou par la méthode de Wendt (1984) semblent trop vieux par rapport au dépôt du sédiment. Cette caractéristique peut s'expliquer par un déséquilibre dans la chaîne de l'uranium (Ludwig, 1978, 1980; Ludwig *et al.*, 1981, 1984; Holliger *et al.*, 1989). La localisation de l'uranium dans des sites peu rétentifs des carbonates (fractures, joints de grains) va favoriser l'éjection des radionuclides fils lors de l'émission des particules  $\alpha$ . La migration de  $^{222}\text{Rn}$ , préférentiellement à  $^{219}\text{Rn}$  de période très courte, provoque un déficit de  $^{206}\text{Pb}$  radiogénique. En conséquence, les âges Pb-Pb sont vieillis.

Ce comportement a été retrouvé dans les calcaires cambriens de Saint-Jean-De-La-Rivière (Cotentin), mais pas dans les carbonates briovériens (Protérozoïque supérieur ?) de Bretagne centrale, ni dans les calcaires archéens du craton Sud-Africain (Jahn *et al.*, 1990).

L'utilisation des méthodes Pb-Pb et U-Pb à la datation des dépôts carbonatés est un nouvel outil pour l'établissement de la chronologie absolue des séquences sédimentaires. En l'état actuel de nos connaissances, la cohérence des résultats avec les contraintes géologiques doit être vérifiée: comme les autres méthodes de datation, le couple U-Pb des carbonates est susceptible de perturbation.

