

Les Isotopes : effets Isotopiques, bases de radio-géochimie

Serge FOURCADE

Laboratoire de Pétrologie-Géochimie, Institut de Géologie,
Géosciences Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 RENNES cedex.

1. GÉNÉRALITÉS

- 1.1 Isotopes, masse atomique
- 2.2 Abondances isotopiques naturelles

3. GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE

- 3.1 Introduction : rapport isotopique, fractionnement isotopique, isotopes radiogéniques, cosmogéniques et stables
- 3.2 Désintégration radioactive, radiochronologie et isotopes radiogéniques
 - 3.2.a Cas général des systèmes père/fils
 - 3.2.b Cas des chaînes de désintégration naturelles
- 3.3 Nucléides cosmogéniques et anthropogéniques
 - 3.3.a Nucléides et radionucléides cosmogéniques
 - 3.3.b Isotopes d'origine anthropogénique
- 3.4 Fractionnements des isotopes stables des éléments légers
 - 3.4.a Généralités
 - 3.4.b Terminologie
 - 3.4.c Types de fractionnements isotopiques
 - 3.4.d Détermination du coefficient de fractionnement d'équilibre

4. PRINCIPES D'UTILISATION DES TRACEURS ISOTOPIQUES

- 4.1 Traceurs radiogéniques
 - 4.1.a Traçage isotopique
 - 4.1.b Quelques comportements particuliers de traceurs radiogéniques
 - 4.1.c Systèmes isotopiques couplés
 - 4.1.d Phénomènes de mélanges et contaminations
 - 4.1.e Réactions d'échange isotopique
- 4.2 Traceurs isotopiques stables des éléments légers
 - 4.2.a Applications thermométriques
 - 4.2.b Traçage de l'origine et de l'histoire des matériaux
 - 4.2.c Interactions fluides - roches

BIBLIOGRAPHIE

Les Isotopes : effets isotopiques, bases de radio-géochimie

Serge FOURCADE

Le présent chapitre ne constitue en aucun cas un exposé exhaustif des multiples applications des isotopes dans le domaine de la géochimie. Il vise uniquement à fournir quelques uns des principes élémentaires du comportement des traceurs isotopiques qui sont jugés utiles à la compréhension des chapitres ultérieurs. Pour une documentation générale plus approfondie, le lecteur peut se référer à quelques ouvrages généraux :

- 1 - Chemical equilibria in the Earth (Broecker, W.S. et V.M. Oversby), McGraw-Hill, New-York, 1971, 318p.
- 2 - Introduction à la géochimie (Allègre, C.J. et G. Michard), Presses Universitaires de France, Paris, 1973, 220p.
- 3 - Lectures in Isotope Geology, (Jäger, E. et J.C. Hunziker, éd.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1979, 329p.
- 4 - Stable isotope geochemistry. 2^e éd. (Hoefs, J.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1980, 208p.
- 5 - Uranium series disequilibrium : applications to earth, marine and environmental problems, 2^e éd., (Ivanovich, M. et R.S. Harmon, Eds.), Clarendon Press, Oxford, 1992, 910p.
- 6 - Thermométrie et barométrie géologiques (Lagache, M., Éd.), Soc. Fr. Min. Crist. 2, 1984, 349-412.
- 7 - Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels (Roth, E. et B. Poty, Eds.), coll. CEA, Masson, Paris, 1985, 631p.
- 8 - Principles of isotope geology. 2^e éd. (Faure, G.), John Wiley & Sons, New York, 1986, 589p.
- 9 - Stable isotopes in high temperature geological processes (Valley, J.W., H.P. Taylor Jr., J.R. O'Neil, Eds.), Reviews in Mineral., 16, Mineral. Soc. Amer., 1986, 570p.
- 10 - Short course in stable isotope geochemistry of the low temperature fluids (Kyser, T.K., Ed.), 13, Min. Assoc. of Canada, 1987, 452p.
- 11 - Radionuclides : a tool for oceanography, (Guary, J.C., P. Guéguéniat et R.J. Pentreath, Eds.), Elsevier, Applied Science, 1988, 461p.

Il est évident que pour un chapitre servant d'introduction à une discipline entière –la géochimie isotopique–, il n'est pas possible de proposer une bibliographie extensive –ou simplement significative– des innombrables contributions qui ont assuré son développement. En conséquence, ne sont cités que quelques références « historiques » concernant des étapes importantes de la discipline, ainsi que quelques articles récents à caractère synthétique. Les ouvrages de base précédemment mentionnés peuvent constituer la base d'une bibliographie significative.

La géochimie isotopique a permis des avancées spectaculaires dans la compréhension de l'origine et du fonctionnement de la planète Terre au cours des dernières décades. On n'imaginait pas, il y a seulement une vingtaine d'années, la complexité chimique du réservoir mantélique. Cette partie interne du globe qui n'était accessible qu'aux méthodes de la géophysique se voit aujourd'hui explorée par les traceurs isotopiques au point qu'on a pu parler de géodynamique chimique ou isotopique (ex : Allègre, 1987).

Il est toujours difficile et quelque peu illusoire d'essayer de situer dans le temps l'époque de naissance d'une discipline scientifique et d'en identifier les « pères fondateurs ». Parmi les précurseurs de l'utilisation de la radioactivité pour mesurer l'âge des systèmes géologiques, les contributions de E. Rutherford, B. Boltwood, dans les années 1900 et de A. Holmes (1913) furent déterminantes. Cependant, la géochimie isotopique n'a vraiment acquis une certaine maturité qu'avec la contribution majeure de H. Urey (prix Nobel de Chimie 1934) dans les années 30 et 40, couronnée en 1947 par la publication de l'article fondamental « the thermodynamic properties of isotopic substances ». De par l'impulsion de ses idées novatrices et la pépinière de disciples brillants qu'il a formés, il peut être considéré comme l'inspirateur de la géochimie isotopique moderne, avec A.O. Nier, qui par ses contributions fondamentales dans le développement de la spectrométrie de masse, a fourni à la discipline les outils capables de répondre à ses besoins analytiques.

L'utilisation des isotopes en tant que traceurs est seule traitée. Pour les utilisations radiochronologiques, on peut se reporter aux ouvrages 2, 3, 5, 7, 8 et 11, cités ci-dessus.

I. GÉNÉRALITÉS

I.1 Isotopes, masse atomique

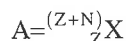
Les propriétés physiques et chimiques d'un atome sont conditionnées par le nombre total, la nature et la proportion des nucléons constitutifs. On caractérise un atome par deux nombres :

- le numéro atomique Z qui représente le nombre de nucléons possédant une unité de charge électrique élémentaire positive, les protons. En raison de la neutralité de l'atome au repos, le numéro atomique représente aussi le nombre d'électrons

présents dans l'atome, lequel nombre conditionne les propriétés chimiques de l'élément de numéro atomique Z . C'est sur l'index Z que se base la classification périodique des éléments.

- le nombre de masse A qui représente le nombre total de nucléons dans le noyau. Il est la somme du nombre de protons (Z) et du nombre de neutrons (N), nucléons de charge électrique nulle.

L'atome (nucléide) X est donc noté :



La dimension d'un atome est de l'ordre de grandeur de l'Angström (\AA) : $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$. Le noyau est considérablement plus petit, de l'ordre de grandeur de 10^{-4}\AA et renferme l'essentiel de la masse de l'atome.

À un élément caractérisé par un numéro atomique donné Z peuvent correspondre plusieurs nucléides ayant des nombres de masse différents, c'est à dire possédant des nombres variables de neutrons : ce sont les **isotopes** de l'élément. Selon la configuration du noyau (valeur de A et du rapport Z/A), certains de ces nucléides sont stables, d'autres sont instables et susceptibles de se détruire au cours du temps par des mécanismes variés : désintégrations radioactives, fission spontanée. On connaît par exemple trois isotopes de l'hydrogène ($Z = 1$), dont deux sont stables : ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ (Deutérium, noté parfois ${}^2_1\text{D}$) et un instable : ${}^3_1\text{H}$ (tritium, parfois noté ${}^3_1\text{T}$).

La masse atomique d'un atome est extrêmement petite et au lieu de l'exprimer dans le système MKS, on la quantifie en **unités de masse atomique** (uma). Une unité de masse atomique représente la masse d'un nucléon lié dans le nucléide ${}^{12}_6\text{C}$, dont la masse atomique a été fixée au nombre entier 12. L'atome de ${}^{12}_6\text{C}$ possède donc une masse de 12 uma, et un atome-gramme de cet isotope du carbone (le plus abondant dans la nature) a exactement une masse de 12 g. Pour tous les autres nucléides, la masse atomique n'est jamais un nombre entier. En effet, dans un noyau atomique, les nucléons ne sont pas isolés mais liés par un ensemble de forces considérables. Pour séparer les constituants de ce noyau, il est nécessaire de vaincre les forces d'interaction entre ces constituants et de fournir un travail au système : l'énergie ainsi mise en jeu est appelée **énergie de liaison** du noyau. L'énergie de liaison est directement reliée au « **déficit de masse** » du noyau : en effet, la masse d'un nucléide peut être très précisément mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse et on constate qu'elle est toujours inférieure à la somme des masses des constituants isolés du noyau : c'est le « **déficit de masse** ». Par exemple, le nucléide ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ qui possède 26 protons et 30 neutrons a une masse de 55,934934 uma. Or la masse d'un ensemble proton + électron isolés est de 1,007825 uma et celle d'un neutron isolé de 1,008665 uma, soit un total apparent de 56,463400 uma pour l'atome de ${}^{56}\text{Fe}$. Le déficit de masse est donc de 0,528466 uma pour ce noyau et donc de 0,0094369 uma par nucléon. Ce déficit de masse correspond à l'énergie mise en jeu pour maintenir les nucléons liés dans la configuration nucléaire du nucléide ${}^{56}\text{Fe}$, selon l'équivalence masse-énergie définie par Einstein : $E = DMc^2$. Dans le système international, l'énergie E s'exprime

en joules pour une masse M exprimée en kg et la célérité de la lumière dans le vide c en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le domaine des réactions nucléaires élémentaires, on préfère exprimer E en eV et M en uma. Dans l'exemple précédent, le déficit de masse par nucléon correspond à une énergie de liaison par nucléon de 8.790 MeV ($1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$; 1 uma équivalente à 931.502 MeV). Notons que la masse du noyau peut être approximée à la masse du nucléide diminuée de la masse de ses électrons constitutifs ($m_e = 0,0005486 \text{ uma}$), en négligeant la masse équivalente à l'énergie de liaison des électrons. L'énergie de liaison par nucléon varie d'un nucléide à l'autre (figure 1). Elle croît en fonction de Z jusqu'à une valeur maximum au niveau de ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, puis décroît avec Z , pour $Z > 26$. Elle varie bien sûr aussi entre les différents isotopes d'un élément donné. À l'exception de ${}^{12}\text{C}$, la masse atomique n'est donc pas représentée par un nombre entier.

Dans la nature, un élément comporte fréquemment plusieurs isotopes stables. La masse atomique globale de cet élément (M des chimistes) est la somme des masses atomiques de chacun des nucléides stables qui le composent, pondérée par les proportions isotopiques. Le cuivre naturel par exemple, a une masse atomique de 65,546 uma puisqu'il comporte les deux isotopes stables ${}^{63}\text{Cu}$ et ${}^{65}\text{Cu}$ dont les masses atomiques et les proportions respectives sont : 62,929590 ; 69,1% et 64,927789 ; 30,9%.

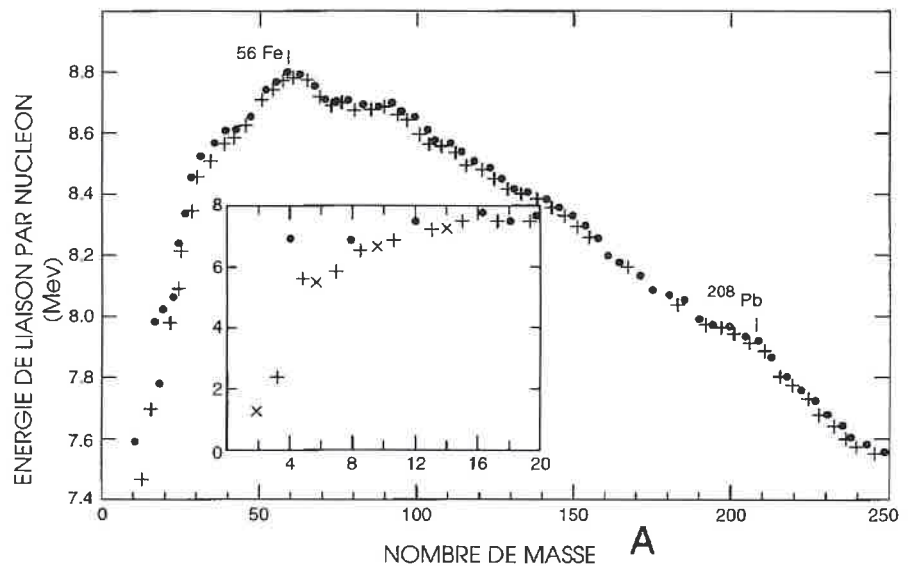


Figure 1 : Variation de l'énergie de liaison par nucléon en fonction du nombre de masse. Les points et les croix se rapportent respectivement aux nucléides à nombre de nucléons pair et impair (simplifié d'après D.D. Clayton, 1983).

Nous verrons ultérieurement que les proportions isotopiques d'un élément donné sont sujettes à variations dans la nature, variations qui résultent de l'intervention de plusieurs mécanismes physiques ou physico-chimiques. La masse atomique globale

déterminée comme ci-dessus n'est donc toujours qu'une approximation, prenant en compte les abondances isotopiques **moyennes** dans la nature. Cette approximation est suffisante pour la plupart des applications de la chimie habituelle, mais peut être incorrecte dans certains domaines. C'est le cas entre autres de la géochimie qui utilise précisément les variations de compositions isotopiques pour révéler et quantifier les processus physiques et chimiques qui régissent le fonctionnement du globe.

En conclusion de cette introduction, on peut faire quelques remarques :

- L'énergie mise en jeu au cours des réactions nucléaires est considérable, sans commune mesure avec celle mise en jeu au cours des réactions chimiques (quelques eV). Les réactions propres au noyau atomique, telles que la désintégration radioactive, sont donc indépendantes de l'environnement chimique (combinaisons chimiques) et physique (température et pression) de l'atome, dans les processus de faible niveau énergétique tels que ceux qui régissent le fonctionnement des corps planétaires.
- La variation de l'énergie de liaison d'un nucléide à l'autre a quelques conséquences importantes.
- Pour qu'une réaction nucléaire soit exoergique, il faut que le noyau produit possède une énergie de liaison par nucléon supérieure à celle du noyau de départ. De façon grossière, on constate dans la figure 1 que cette condition est réalisée pour des transformations à Z croissant jusqu'au nucléide $^{56}_{26}\text{Fe}$, puis au delà, par des transformations à Z décroissant. Ces deux types de réactions nucléaires exoergiques assurent respectivement le fonctionnement des étoiles où sont synthétisés des noyaux plus lourds à partir de noyaux plus légers (fusion nucléaire) et celui des réacteurs nucléaires où le noyau lourd de $^{235}_{92}\text{U}$ se scinde en noyaux plus légers (fission nucléaire).
- La stabilité du noyau est fonction de la valeur de l'énergie de liaison par nucléon. Pour différents isotopes d'un élément donné, le degré de stabilité dépend de ce paramètre et ceci est l'un des facteurs conditionnant les abondances isotopiques naturelles.

2.2 Abondances isotopiques naturelles

Selon le modèle standard du « Big Bang », dans la brève période suivant la création de l'univers, énergie et matière se sont organisées et plusieurs types de noyaux ont été créés : ^1_1H (très dominant), ^4_2He (abondant) et ^3_2He , ^2_1H , ainsi que des traces de ^7_3Li et $^{10}_4\text{Be}$. L'hydrogène contenu dans l'univers est issu de cette phase de **nucléosynthèse** primitive. Tous les autres éléments dérivent de ces noyaux initiaux (principalement ^1_1H), par un ensemble de mécanismes nucléosynthétiques qui se sont déroulés et se déroulent encore dans les corps stellaires, de façon « tranquille » et continue comme c'est le cas dans le soleil ou dans des étoiles plus évoluées, ou de façon explosive comme c'est le cas dans les étoiles de type supernova. Une fraction des nucléides est aussi produite dans le milieu interstellaire par interaction entre les nucléides déjà formés dans des stades antérieurs et des particules ou noyaux variés, parfois de très grande énergie. Une

fraction des matériaux synthétisés dans les étoiles est réinjectée dans l'espace interstellaire au cours de la vie ou de la destruction des étoiles et susceptible de subir de nouveaux processus de condensation conduisant à la formation d'étoiles de nouvelle génération, et éventuellement, de corps planétaires.

Les nucléides présents dans le système solaire dérivent de stades nucléosynthétiques antérieurs à sa formation (4,55 Ga) nécessitant la participation de plusieurs types différents d'étoiles. Par exemple, la présence de fer dans les matériaux du système solaire atteste de la contribution d'étoiles massives, terminant leur activité par un stade explosif (*supernovae*) car c'est le seul milieu stellaire où les réactions de fusion peuvent progresser jusqu'au nombre de masse 56 (énergie de liaison par nucléon maximum). On possède une connaissance assez précise des abondances relatives des différents nucléides dans le système solaire grâce en particulier à l'analyse spectroscopique. Les abondances élémentaires solaires relatives au silicium illustrées schématiquement en figure 2 pour les éléments possédant des nucléides stables. Sans commenter en détail cette distribution, on peut faire quelques constatations de premier ordre :

- Les abondances décroissent de façon grossièrement exponentielle lorsque le numéro atomique Z augmente.
- Les éléments à Z pair sont plus abondants que ceux à Z impair.
- Par rapport à cette tendance générale, des comportements particuliers existent : Li, Be et B ont des abondances très faibles, Fe et les éléments voisins sont surabondants. Cette tendance à la surabondance se retrouve aussi de façon moins marquée de $Z = 50$ (Sn) à 59 (Pr) et de $Z = 76$ (Os) à 83 (Bi).

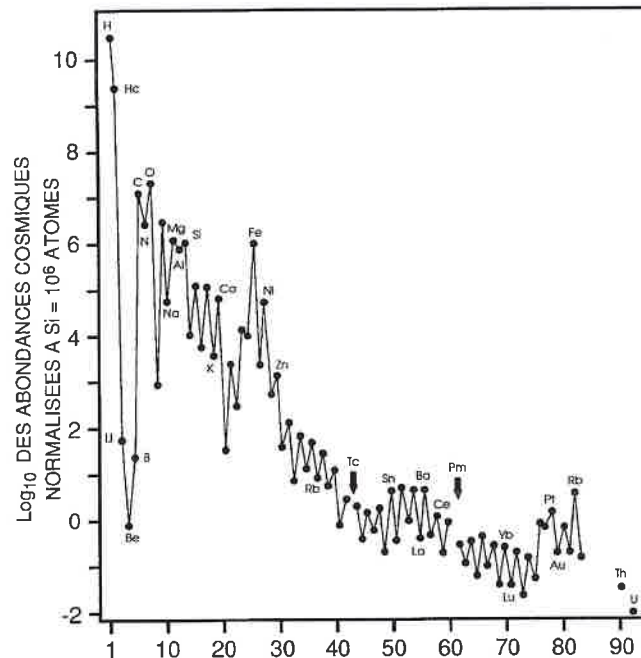


Figure 2 : Abondances relatives des éléments (normalisées à Si = 10^6 atomes) dans le système solaire (d'après Anders et Ebihara, 1982).

La physique nucléaire explique de façon remarquablement cohérente ces grandes tendances ainsi que des variations plus fines non mentionnées ici. Sur ce sujet, on peut citer l'ouvrage de D.D. Clayton (1983).

La décroissance générale des teneurs à Z croissant exprime le fait que les réactions nucléaires conduisant aux éléments lourds intègrent un nombre croissant de stades intermédiaires, et sont des réactions statistiquement plus rares dans l'espace. La surabondance du fer et des éléments voisins est en relation avec les hautes valeurs de l'énergie de liaison par nucléon observées pour ces éléments (figure 1).

Une grande partie de la distribution des éléments et de leurs proportions isotopiques s'explique bien par le degré de stabilité de leur configuration nucléaire. Les physiciens ont établi en effet des modèles théoriques des noyaux atomiques permettant d'expliquer leurs propriétés, un peu comme les modèles électroniques de l'atome expliquent les propriétés chimiques des éléments. De ces modèles et des observations expérimentales telles que la mesure des constantes de désintégration, des sections efficaces pour différentes réactions nucléaires, il ressort que certaines configurations nucléaires sont plus stables que d'autres : les configurations les plus stables seront représentées dans la nature par des nucléides stables, avec des abondances prédominantes. Pour des configurations de moins en moins stables, on observera des isotopes stables de faibles proportions naturelles, puis des isotopes de plus en plus instables, c'est à dire se détruisant de plus en plus vite par unité de temps en vue de retrouver la configuration plus stable d'un ou plusieurs noyaux fils (désintégration radioactive ou fission spontanée).

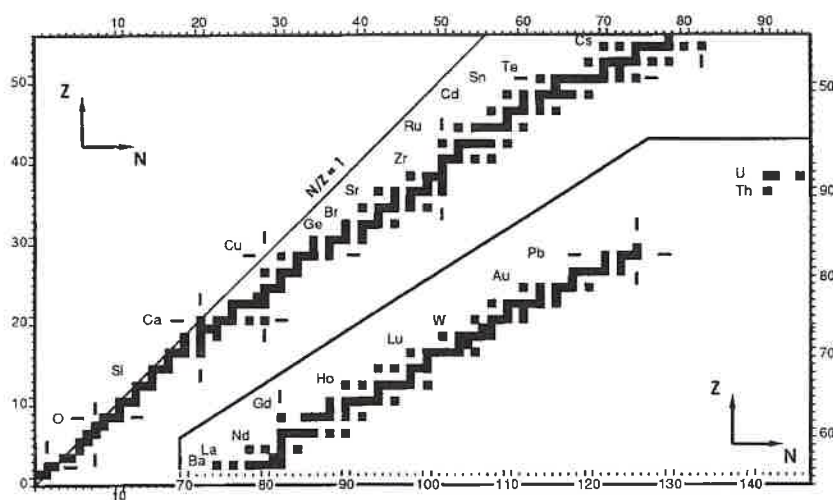


Figure 3 : Table des nucléides simplifiée montrant la distribution des nucléides stables dans un diagramme Z - N (d'après Holden et Walker, 1972). A partir de Z = 20 environ, le maximum de stabilité nucléaire s'écarte sensiblement du rapport $N/Z = 1$, et s'observe pour des configurations possédant un excès de neutrons sur les protons. La position des nombres magiques 2, 20, 28, 50, 82, 126 est indiquée.

Le maximum de stabilité nucléaire s'observe jusqu'à $Z \approx 20$ (Ca) pour un rapport neutrons/protons proche de 1. Pour des numéros atomiques croissants, ce maximum de stabilité s'observe pour des configurations comprenant un excès croissant de neutrons sur les protons. Cette tendance est illustrée de façon schématisée en figure 3, par la distribution des nucléides stables dans un diagramme de coordonnées Z et N . Lorsque l'on s'éloigne de la zone de stabilité, les nucléides deviennent instables (non représentés en figure 3) et leur période de désintégration (demi-vie) diminue. Dans une représentation géométrique naïve, ils se trouvent de plus en plus haut sur les flancs d'une vallée dont le fond représente la zone de stabilité maximale. Spontanément, ces nucléides ont tendance à évoluer vers le fond de la vallée (configuration plus stable) par un ou plusieurs stades de désintégration radioactive.

Les configurations possédant un nombre pair de protons, de neutrons, de neutrons + protons sont plus stables que les autres. Le tableau 1 dénombre les nucléides stables en fonction de la parité et non parité de Z et N : sur 264 nucléides stables, 157 correspondent au type de configuration stable privilégiée : Z pair, N pair et donc A pair (Holden et Walker, 1972).

Z pair	Z pair	Z impair	Z impair
N pair	N impair	N pair	N impair
157	53	50	4

Tableau 1 : Nombre de nucléides stables selon la parité ou l'imparité de Z et N

Enfin certaines configurations nucléaires sont particulièrement stables. Il s'agit des noyaux contenant les « **nombre magiques** » de nucléons : 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126. Les nucléides comportant ces nombres magiques de nucléons sont plus souvent des nucléides stables ou faiblement instables. Il est significatif de noter à cet égard le cas de l'élément plomb auquel se terminent les trois chaînes de désintégration des actinides ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U . À l'élément Pb, caractérisé par le nombre magique $Z = 82$, correspond un puits local de stabilité nucléaire qui se traduit par l'existence de 3 isotopes stables (^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb) et d'un isotope très faiblement instable (^{204}Pb), alors que les éléments adjacents ont moins d'isotopes stables : $Z = 81$ (Ti) : 2 ; $Z = 83$ (Bi) : 1. En reprenant la figuration géométrique précédente, on peut dire que le fond de la vallée de stabilité est accidenté, de façon périodique (effet pair/impair), et présente de profondes dépressions (nombres magiques).

La figure 4 représente le cas de l'élément calcium et illustre bien l'ensemble de ces propriétés de stabilité nucléaire : On constate que l'élément Ca ($Z = 20$; nombre magique) possède 6 isotopes stables, alors que l'élément 19 (K) n'en possède que 2 et l'élément 21 (Sc) qu'un seul. L'effet pair/impair s'observe clairement de l'isotope 41 à l'isotope 47 (stabilité/instabilité, abondance relative des nucléides stables, période des nucléides instables). L'effet « nombre magique » est spectaculaire au niveau de ^{40}Ca qui est stable et représente 96,94% du calcium naturel (double nombre magique) et au

niveau de ^{48}Ca , nucléide encore stable (double nombre magique) malgré la grande distance à l'axe de la vallée de stabilité, situé au voisinage des isotopes 43-44 dans le diagramme Z/N (figure 3).

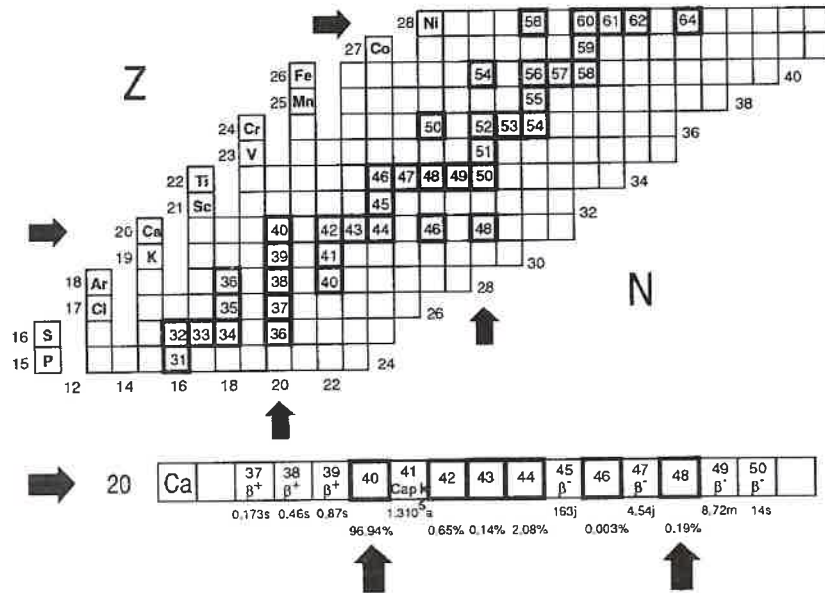


Figure 4 : Fragment simplifié de la table des nucléides (Holden et Walker, 1972), illustrant l'effet parité/impairité et l'effet «nombre magique» de nucléons (flèches) sur les abondances isotopiques et le degré d'instabilité des radionucléides. Les nucléides stables sont indiqués en figuré gras. Dans le cas du calcium, les types de désintégration (β^+ , β^- , capture K) et les périodes (années, jours, minutes, secondes) sont indiqués pour les nucléides instables, ainsi que les abondances naturelles moyennes pour les nucléides stables.

3. GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE

3.1 Introduction : rapport isotopique, fractionnement isotopique, isotopes radiogéniques, cosmogéniques et stables

Pour un élément comportant au moins 2 isotopes, le **rapport isotopique** est défini comme le rapport en **nombre d'atomes** (ou en atomes-gramme, ce qui est équivalent) des différents nucléides.

On le note en général R avec :

$$R = n_A / n_B$$

où A et B sont les deux nucléides, n_A et n_B les nombres d'atomes de ces nucléides. En géochimie, A se rapporte généralement à l'isotope lourd de l'élément. Si l'on considère par exemple l'élément 38 (Sr) qui comprend 4 isotopes stables : ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr ,

^{88}Sr , les abondances isotopiques dans une substance contenant cet élément sont totalement définies par 3 rapports isotopiques :

$$^{88}\text{Sr}/^{84}\text{Sr} \quad ^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr} \quad ^{86}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$$

On peut évidemment utiliser au dénominateur un autre isotope de l'élément. Pour l'élément Sr, par exemple, le dénominateur utilisé est généralement ^{86}Sr pour des raisons de précision de mesure, ^{86}Sr étant beaucoup plus abondant (environ 9,9 % en moyenne dans la nature) que ^{84}Sr (environ 0,54 %).

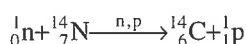
On ne doit pas confondre les rapports isotopiques avec les proportions massiques de chaque isotope, puisque ces isotopes ont des masses différentes. Cette conversion intervient en particulier lorsqu'on vise à déterminer une concentration à partir de la mesure des rapports isotopiques au spectromètre de masse ou pour passer d'un rapport élémentaire exprimé en concentrations à un rapport élémentaire isotopique, ou vice versa, par exemple :

- $[\text{Rb}]/[\text{Sr}]$ Rapport en concentrations et
- $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ Rapport en nombre d'atomes

La conversion ne correspond pas à un facteur de proportionnalité constant parce que les rapports isotopiques peuvent être variables.

Lorsque l'on mesure avec précision les rapports isotopiques des éléments dans les matériaux terrestres, il apparaît, en effet, que certains de ces rapports sont variables. Ces différences sont appelées **fractionnements isotopiques**. Lorsque plus de 2 isotopes sont présents par élément, on distingue deux groupes d'éléments obéissant à des fractionnements isotopiques de type différent :

- Pour un premier groupe d'éléments, la variation du rapport isotopique ne s'observe que vis à vis de certains isotopes. C'est le cas de Sr par exemple, pour lequel seuls les rapports faisant intervenir l'isotope 87 sont variables (exemple : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Tous les autres rapports sont constants (exemple $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et représentent les rapports issus de l'histoire nucléosynthétique antérieurement à l'accrétion du globe terrestre. La cause des fractionnements isotopiques est dans ce cas une réaction nucléaire intéressant uniquement le ou les isotopes d'abondance variable. Ces réactions nucléaires sont nombreuses. Dans les processus de désintégration radioactive et de fission spontanée, l'abondance du nucléide radioactif ou fissile (père) décroît au cours du temps alors que celle du nucléide produit (fils) croît (nucléide radiogénique et fissiogénique, respectivement). L'interaction entre les noyaux cibles de la matière avec des particules ou noyaux énergétiques variés est aussi capable de produire des nucléides variés. C'est le cas par exemple des réactions qui mettent en jeu le rayonnement cosmique et ses particules ou noyaux secondaires, principalement dans la haute atmosphère. Les nucléides ainsi produits sont dits cosmogéniques (spallogéniques s'il s'agit d'une réaction de spallation). L'isotope radioactif du carbone ^{14}C est un exemple de nucléide cosmogénique, produit dans la haute atmosphère aux dépens de plusieurs cibles dont la principale est ^{14}N par la réaction :



n = neutron lent

p = proton

- Dans un deuxième groupe d'éléments, tous les rapports isotopiques sont variables. Si l'on considère l'exemple de l'oxygène qui comporte les 3 isotopes stables ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , on observe que les deux rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ varient dans la nature. Les fractionnements isotopiques ne résultent pas cette fois de réactions nucléaires, mais de mécanismes physico-chimiques. Ce type de fractionnement s'observe pour les isotopes des éléments légers. La géochimie qui étudie ces fractionnements est donc dite géochimie des isotopes stables des éléments légers.

En toute rigueur, on doit noter que ce dernier type de fractionnement affecte **tous les isotopes**, y compris ceux des éléments lourds. Cependant, l'amplitude des variations observées dans la nature décroît très vite avec le numéro atomique, si bien que dans l'état actuel des techniques analytiques, ils ne sont généralement plus observables à partir de $Z \approx 20$. Par ailleurs, pour quelques éléments légers (ex : H, Be, C), comprenant des nucléides radioactifs, les effets des deux types de fractionnement peuvent se combiner : par exemple, pour l'élément C qui, dans la nature, est composé de deux isotopes stables (^{13}C et ^{12}C) et d'un isotope radioactif (^{14}C), le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est affecté de fractionnements d'origine physico-chimique, tout comme le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, mais il varie aussi en raison de la désintégration radioactive de ^{14}C .

Examinons de façon succincte les lois de variations des rapports isotopiques se rapportant aux trois types d'outils isotopiques utilisés en géochimie, c'est-à-dire :

- la désintégration radioactive : radiochronologie et traceurs isotopiques radiogéniques.
- la production des isotopes cosmogéniques.
- le fractionnement des isotopes stables des éléments légers.

3.2 Désintégration radioactive, radiochronologie et isotopes radiogéniques

3.2.a CAS GÉNÉRAL DES SYSTÈMES PÈRE/FILS

Le taux de désintégration ($-dP/dt$) d'un radionucléide donné est proportionnel au nombre P d'atomes présents à un instant t donné, cette propriété découlant de la nature aléatoire du processus de désintégration radioactive, soit :

$$dP/dt = -\lambda P \quad (1)$$

λ est dite « constante de désintégration ». C'est une propriété spécifique d'un radionucléide donné, liée à la probabilité que possède un atome de ce radionucléide de se désintégrer par unité de temps. Cette propriété probabiliste ne peut être déterminée qu'à partir d'un ensemble d'événements statistiquement significatif, c'est-à-dire à partir de l'étude d'un très grand nombre d'atomes. λ n'a de signification que vis à vis d'un système macroscopique et la durée de vie d'un unique atome de radionucléide

donné n'est pas prédictible. À titre d'exemple, la constante de désintégration de ^{87}Rb est $1,42 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$, ce qui signifie que $1,42 \cdot 10^{-9} \%$ d'une quantité macroscopique de ^{87}Rb se désintègre par an.

L'activité d'un système contenant un radionucléide représente le nombre d'événements de désintégration par unité de temps dans le système, soit $A = \lambda P$. L'unité d'activité anciennement utilisée était le **Curie** ($1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ d s}^{-1}$) et ses sous-multiples, remplacé depuis par le **Becquerel** ($1 \text{ Bq} = 1 \text{ d s}^{-1}$).

Par intégration :

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

où P_0 représente le nombre d'atomes initial à $t = 0$.

Le nombre d'atomes du nucléide radioactif est une fonction exponentielle décroissante du temps (figure 5).

La moitié des atomes initialement présents a disparu par désintégration ($P = P_0/2$) pour $t = T$. T est la **période** (ou demi-vie) du radionucléide, grandeur liée à la constante de désintégration. De l'équation (2), on tire :

$$T = \text{Ln}2/\lambda \quad (3)$$

La période des différents radionucléides peut varier d'une très petite fraction de seconde à plusieurs milliards d'années et caractérise le degré d'instabilité du noyau correspondant.

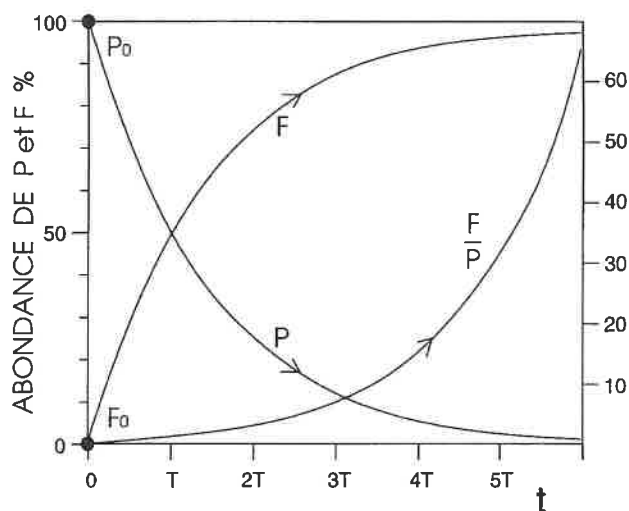


Figure 5 : Evolution en pourcentage du nombre d'atomes du radionucléide père ($P = P_0 e^{-\lambda t}$) et du nucléide radiogénique fils ($F = P_0 (1 - e^{-\lambda t})$) en fonction du temps (exprimé en multiples de la période T). P_0 et F_0 représentent les abondances initiales de P et F à $t = 0$ ($F_0 = 0$, système riche). Evolution du rapport F/P ($= e^{\lambda t} - 1$) en fonction du temps.

Au temps t , le nombre d'atomes F du nucléide radiogénique (fils) est égal au nombre d'atomes du père qui a disparu depuis l'instant $t = 0$, soit :

$$F = P_0 - P \quad (4)$$

En combinant (2) et (4) :

$$F = P_0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5)$$

Dans nombre de problèmes géochimiques, on n'a pas accès directement à P_0 , mais on peut l'exprimer en fonction de P (nombre d'atomes restant du père, accessible à la mesure) et du temps écoulé t : $P = P_0 e^{-\lambda t}$, donc :

$$F = P (e^{\lambda t} - 1) \quad (6)$$

Cependant, le système peut déjà contenir une certaine quantité de nucléide radiogénique au temps initial. Dans ce cas :

$$F = F_0 + P (e^{\lambda t} - 1) \quad (7)$$

En fait, il est difficile de mesurer avec une très grande précision les quantités absolues d'isotopes, alors que la mesure précise des rapports isotopiques est possible grâce à la spectrométrie de masse. On divise donc les deux membres de l'équation par une quantité non nulle, en l'occurrence par le nombre d'atomes (F') d'un autre isotope stable de l'élément fils, nombre qui est invariant au cours du temps pour un système fermé ($F' = F'_0$). On aboutit donc à l'équation générale :

$$F/F' = (F/F')_0 + P/F' (e^{\lambda t} - 1) \quad (8)$$

On dispose ainsi (équations (6) et (7)) de deux types de chronomètres basés sur le phénomène de désintégration radioactive et notons qu'une **datation** consiste à mesurer l'intervalle de temps (t) écoulé entre l'instant initial de fermeture du système (t_0) et l'instant où l'on détermine les rapports F/F' et P/F' (généralement, le temps présent). Considérons un système (minéral ou roche) dans lequel une quantité P_0 de radionucléide initial est incorporée à l'instant t_0 . Ce système est supposé rester parfaitement fermé à partir de cet instant jusqu'à l'analyse, c'est-à-dire ne subir ni perte ni apport du radionucléide père et du nucléide radiogénique :

- Pour les systèmes « riches », il n'existe pas de nucléide radiogénique à l'instant initial ($F_0 = 0$), ou bien cette quantité est très négligeable devant la quantité d'atomes radiogéniques accumulée par désintégration dans le système depuis l'instant t_0 ($F_0 \ll F$). Dans ce cas, la mesure du rapport F/P (équation (6)) sur un seul système est suffisante pour dater l'événement, si et seulement si, on peut démontrer que le système est resté clos depuis l'instant t_0 . Les chronomètres fonctionnant sur ce principe sont par exemple, les couples père/fils suivants : $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$, $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$, les

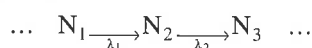
couples U/Pb ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$) sur minéraux à très haut rapport U/Pb ou Th/Pb tels que zircon, monazite, minerais d'uranium, le couple $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ sur un minéral très riche en Re, la molybdénite.

- Pour les systèmes « pauvres », F_0 n'est pas négligeable devant F . On se trouve alors dans le cas de l'équation (8), qui renferme les 2 inconnues t et $(F/F')_0$. On travaille alors sur au moins deux systèmes cogénétiques c'est à dire possédant le même rapport isotopique initial $(F/F')_0$ et s'étant fermés simultanément à tout échange de matière avec l'extérieur impliquant l'élément père et l'élément fils. La résolution de ce système de deux ou plusieurs équations fournit à la fois $(F/F')_0$ et t . C'est la méthode isochrone. Nous verrons par la suite que la détermination du rapport isotopique initial $(F/F')_0$ constitue un outil fondamental pour caractériser la nature et l'histoire des grands réservoirs du système solaire et terrestre. Les systèmes obéissant à ce principe de fonctionnement sont les couples père/fils suivants : $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ca}$, $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$, $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$, $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$. On trouvera un exposé général de ces méthodes de datation dans les ouvrages édités par Jäger et Hunziker (1979), par Roth et Poty (1985) ou l'ouvrage de Faure (1986).

3.2.b CAS DES CHAÎNES DE DÉSINTÉGRATION NATURELLES

Les trois radionucléides naturels ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th se désintègrent pour aboutir respectivement aux isotopes 206, 207 et 208 du plomb, par des cascades de désintégrations β^- et α mettant en jeu des nucléides radioactifs intermédiaires. Les constantes de désintégration (et donc les périodes) de ces nucléides intermédiaires peuvent être très différentes. C'est une **chaîne de désintégration**.

Considérons une portion de l'une de ces chaînes, comportant les nucléides radioactifs mais aussi radiogéniques 1, 2 et 3 :



où N_1 , N_2 , N_3 sont les nombres d'atomes se rapportant à ces nucléides et λ_1 , λ_2 les constantes de désintégration correspondantes.

Le nombre d'atomes N_2 de nucléide 2 à l'instant t est contrôlé par son taux de production en amont à partir du nucléide 1, et par son taux de destruction en aval pour former le nucléide 3, soit :

$$dN_2/dt = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (9)$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à :

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1 \left(1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \right) + N_{2_0} e^{-\lambda_2 t}$$

où N_{2_0} est le nombre d'atomes du nucléide 2 à $t = 0$.

On peut écrire cette équation en activités :

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1 \left(1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \right) + A_{2_0} e^{-\lambda_2 t}$$

puisque l'activité $A = |\lambda N|$

Si la période du nucléide 1 est très supérieure à celle du nucléide 2 ($T_1 \gg T_2$, soit $\lambda_1 \ll \lambda_2$), l'expression peut être approximée à :

$$A_2 = A_1(1 - e^{-\lambda_2 t}) + A_{2_0} e^{-\lambda_2 t} \quad (10)$$

si t est grand devant λ_2 , le terme $e^{-\lambda_2 t}$ devient négligeable, et l'expression se réduit à :

$$A_2 = A_1$$

Ce résultat exprime que les activités des deux radionucléides tendent à devenir égales au bout d'un temps suffisamment long devant T_2 . C'est l'**équilibre séculaire**.

Si l'on considère le cas général d'une chaîne à n composants, la solution est plus laborieuse. On peut poser pour le radionucléide 3 une équation similaire à l'équation (9), puisque la variation de N_1 et N_2 en fonction du temps est précédemment établie, soit :

$$dN_3/dt = \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3$$

À partir de la solution, une nouvelle équation différentielle similaire pour le radionucléide 4 est posée et ainsi de suite. Bateman (1910) a proposé une solution générale pour une chaîne à n composants dans le cas où, à l'instant initial ($t = 0$), seul le premier membre de la chaîne est présent ($N_{2_0} = N_{3_0} = \dots = N_{n_0} = 0$) :

$$N_n = N_{1_0} (C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + C_n e^{-\lambda_n t})$$

où les coefficients C sont des fonctions sans dimension des constantes de désintégration :

$$C_1 = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} / (\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)$$

$$C_2 = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} / (\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2)$$

$$C_n = \lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_{n-1} / (\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)$$

et la somme $C_1 + C_2 + \dots + C_n = 0$, puisque à $t = 0$, $N_{n_0} = 0$ mais $N_{1_0} > 0$.

La solution du cas le plus général où $N_{2_0}, N_{3_0}, \dots, N_{n_0} \neq 0$, passe par l'addition à la solution précédente de type Bateman pour N_n (chaîne à n composants), d'une solution de Bateman pour N_n dans une chaîne à $(n-1)$ composants où le père est le composant 2 (pour $t = 0$: $N_{2_0} > 0$, $N_{3_0} = N_{4_0} = \dots = N_{n_0} = 0$, puis d'une solution de Bateman pour N_n dans une chaîne à $(n-2)$ composants, et ainsi de suite.

L'équilibre séculaire ($A_1 = A_2 = \dots \equiv A_n$) peut être réalisé dans l'ensemble d'une chaîne au bout d'un temps suffisamment long, fonction de la plus longue période parmi les éléments présents dans cette chaîne. Dans ces conditions, les abondances relatives des différents nucléides sont très différentes et raison inverse de leurs constantes de désintégration puisque :

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots \lambda_n N_n$$

L'équilibre séculaire peut être réalisé localement dans la chaîne au bout d'un temps plus court, parmi des nucléides adjacents de plus courte période.

L'état d'équilibre de la chaîne peut être rompu : l'un des radionucléides peut être un élément gazeux (radon) et s'échapper du système. Plus généralement, lors d'une réaction chimique, les différents éléments correspondant aux radionucléides de la chaîne possèdent des coefficients de partage différents (voir chap. II) et sont distribués de façon variable entre les différents réservoirs (fractionnement chimique). Dans les applications géochimiques ou radiochronologiques du déséquilibre radioactif, on utilise un couple de radionucléides dont le composant amont est celui qui possède la plus longue période ($T_1 > T_2$). Cette portion de la chaîne revient à l'équilibre à l'issue de la « crise », selon l'équation chronométrique, et l'on peut ainsi dater l'événement responsable de la production du déséquilibre, à condition que le temps écoulé depuis la « crise » ne soit pas trop grand devant la période T_2 , sans quoi le système est revenu à l'équilibre. On remarque que l'équation (10) renferme encore 2 inconnues (t et A_{2_0}), puisque les deux quantités mesurables sont A_2 et A_1 . Comme dans le cas des systèmes pauvres précédents, on devra utiliser une méthode de type isochrone, en associant plusieurs systèmes cogénétiques (minéraux d'une roche, par exemple).

La gamme de temps couverte par les méthodes du déséquilibre radioactif est fonction de la période T_2 dans le couple de nucléides considéré. Pratiquement, ces méthodes permettent de dater des phénomènes jusqu'à environ 5 fois T_2 . Au delà, le couple est très proche d'un rétablissement de l'équilibre et les incertitudes de mesures se propagent de façon prohibitive sur la détermination des âges.

Parmi les méthodes les plus utilisées en géochimie, on peut citer les couples 1/2 suivants :

- $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$: $T_2 = 2,48.10^5$ ans ;
- $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$: $T_2 = 7,52.10^4$ ans ;
- $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$: $T_2 = 3,43.10^4$ ans ;
- $^{230}\text{Th}/^{226}\text{Ra}$: $T_2 = 1\,622$ ans ;
- $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$: $T_2 = 21,4$ ans.

Les méthodes du déséquilibre radioactif peuvent être utilisées à fin de datation dans des gammes de temps allant de quelques dizaines d'années au million d'années. Les applications les plus significatives concernent la datation et la vitesse de formation ou de dépôt des matériaux en domaine marin ou continental (sédiments, concrétions...), la datation des roches volcaniques récentes. Dans ce dernier cas particulièrement, le traçage de l'origine des matériaux volcaniques (voir chap. XI) est aussi une utilisation puissante du déséquilibre radioactif (traçage isotopique à l'aide du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ dans la méthode $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$).

On trouvera un exposé des méthodes du déséquilibre radioactif et de leur domaine d'application dans les ouvrages édités par Ivanovich et Harmon (1992), par Roth et Poty (1985), et l'ouvrage de Faure (1986).

3.3 Nucléides cosmogéniques et anthropogéniques

Bien que ces deux types de nucléides soient d'origine très différente, leur principe d'utilisation est assez voisin, et ils seront présentés dans le même chapitre.

3.3.a NUCLÉIDES ET RADIONUCLÉIDES COSMOGÉNIQUES

Le rayonnement cosmique en provenance du soleil (R.C. solaire) et de l'ensemble de la galaxie (R.C. galactique) est composé de particules (en majorité protons et particules α), et de rares noyaux plus lourds qui peuvent posséder des énergies considérables. Ce rayonnement cosmique interagit avec la matière en provoquant un grand nombre de réactions nucléaires au cours desquelles des particules et noyaux secondaires sont générés (rayonnement secondaire). Ces sous-produits, entre autres les neutrons, peuvent induire à leur tour de nouvelles réactions nucléaires. Il peut se produire ainsi toute une cascade de réactions aux dépens parfois d'un seul projectile de très haute énergie. Une fraction de ce rayonnement atteint la surface terrestre et contribue à la « radioactivité naturelle », mais la majeure partie de ces processus se déroule dans la haute atmosphère. On conçoit que les réactions nucléaires possibles soient très variées dans ces conditions et qu'une foule de nucléides soit produite. Certains sont radioactifs et leurs périodes sont suffisantes pour permettre une utilisation comme radiochronomètres en Sciences de la Terre. On trouvera dans l'ouvrage édité par Roth et Poty (1985) et l'ouvrage de Faure (1986) une liste des nucléides cosmogéniques les plus utilisés, avec leur domaine d'application.

L'équation chronométrique utilisée est l'équation (2), que l'on peut exprimer en activités :

$$A = A_0 e^{-\lambda t}$$

La mesure de l'activité spécifique résiduelle (A) d'un échantillon contenant le radionucléide permet de mesurer le temps écoulé depuis la fermeture du système (instant auquel le système est soustrait à des apports ou départs du radionucléide), à condition de pouvoir estimer l'activité spécifique initiale A_0 . Cette estimation est parfois problématique. Considérons une réaction nucléaire dans laquelle un radionucléide B est produit par interaction entre une particule incidente et un nucléide cible A : la variation du nombre d'atomes N_B avec le temps t est fonction du taux de production ($dN/dt = \Phi \sigma_A N_A$) et du taux de destruction ($-dN/dt = \lambda N$) par désintégration radioactive :

$$dN_B/dt = \Phi \sigma_A N_A - \lambda N_B \quad (11)$$

où λ est la constante de désintégration du radionucléide B , Φ le flux de particules responsables de la réaction nucléaire (en particules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) et σ_A la section efficace de la réaction nucléaire intervenant sur le nucléide A . σ mesure la probabilité de la réaction nucléaire et s'exprime en barns et ses sous-multiples. Le barn a la dimension d'une surface ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) et est en rapport avec les dimensions des noyaux atomiques (ordre de grandeur: 10^{-12} cm pour les noyaux les plus lourds).

De façon naïvement imagée, la section efficace représente la surface cible fictive qu'offre le noyau à la particule incidente pour que la réaction nucléaire se produise, cette surface fictive pouvant être considérablement plus élevée ou plus faible que la dimension du noyau (forte ou faible affinité du noyau pour la particule dans la réaction mise en jeu). σ se rapporte à une réaction nucléaire déterminée et dépend donc de la nature du noyau cible et de la particule incidente, mais aussi de l'énergie de cette particule. Par exemple, pour une réaction de **capture neutronique** intervenant avec des neutrons de faible énergie cinétique (neutrons lents), la section efficace d'une réaction de type (n, γ) est une fonction complexe de l'énergie des neutrons appelée fonction d'excitation: σ décroît avec l'énergie des neutrons mais présente de fortes augmentations pour des valeurs particulières de cette énergie. Ces pics dits « de résonance » traduisent le fait que ces valeurs particulières de l'énergie des neutrons correspondent à des transitions discrètes dans les niveaux d'énergie d'excitation du noyau. N_A est le nombre de noyaux cibles par unité de surface (cm^2) du matériau irradié (cas d'une cible en couche mince). Pour le cas de l'irradiation d'une quantité finie de matière, N_A est plus difficile à définir. En effet, en considérant N_A comme le nombre de noyaux cibles par cm^3 , il faut prendre en compte l'atténuation du flux avec la profondeur (effet d'écran), du fait même des réactions nucléaires qui interviennent, mais aussi de la diminution d'énergie des particules au cours de leurs interactions avec la matière, variation d'énergie qui influe sur σ .

En faisant l'approximation que N_A est une constante, l'intégration de (11) donne :

$$N_B = \frac{N_A \Phi \sigma_A}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t})$$

que l'on peut écrire en fonction de l'activité A_B du radionucléide B :

$$A_B = N_A \Phi \sigma_A (1 - e^{-\lambda t}) \quad (12)$$

De façon rigoureuse, N_A n'est pas une constante, et l'approximation à une constante n'est plus acceptable si t (durée d'irradiation) et s sont élevées. L'équation (11) doit prendre alors en compte la décroissance de N_A au cours de l'irradiation :

$$N_A = N_{A_0} e^{-\Phi \sigma t}$$

Pour une durée de réaction très longue devant la période du radionucléide B ($t \gg 1/\lambda$), $e^{-\lambda t} \rightarrow 0$ et l'activité tend vers une limite. L'expression (12) peut être alors approximée à :

$$A_s = N_A \Phi \sigma_A \quad (13)$$

qui est l'**activité à saturation**, pour laquelle il y a équilibre entre la production du radionucléide et sa destruction par désintégration radioactive. À ce stade, l'activité du radionucléide tend vers une constante indépendante du temps, toutes choses égales par ailleurs (figure 6). Les paramètres capables de modifier A_s sont alors Φ et σ .

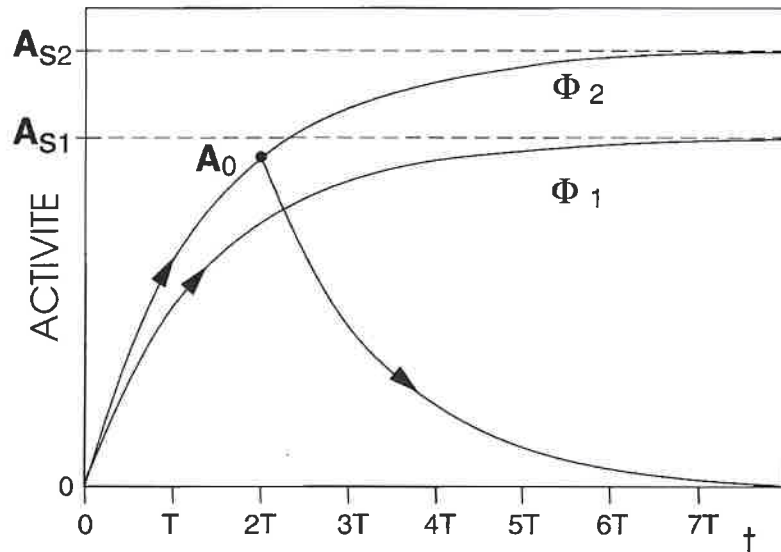


Figure 6 : Evolution de l'activité d'un radionucléide cosmogénique en fonction de la durée d'irradiation exprimée en multiples de sa période T . Pour une durée d'irradiation théoriquement infinie, l'activité tend vers une limite : l'activité à saturation A_s (atteinte à mieux de 1% à $t = 7T$). Avec un flux de particules plus élevé ($F_2 > F_1$), l'activité à saturation augmente : $A_{s2} > A_{s1}$ (voir texte). Pour un arrêt de l'irradiation intervenu à $t = 2T$, l'activité décroît exponentiellement avec t à partir de l'activité initiale A_0 .

Dans la haute atmosphère où sont produits de nombreux radionucléides cosmogéniques, Φ et σ sont susceptibles de varier. En effet, le soleil, principale source de rayons cosmiques, connaît des variations d'activité plus ou moins cycliques, à court, moyen et long terme. Le rayonnement cosmique solaire subit donc des fluctuations à la fois en intensité et dans la distribution énergétique des particules. Des variations de l'intensité du champ magnétique terrestre peuvent aussi influencer sur le flux de particules cosmiques et modifier les taux de production. Le flux de particules Φ peut donc varier, ainsi que la section efficace σ , puisque celle-ci est fonction, pour une réaction nucléaire déterminée, de l'énergie de la particule incidente.

Que l'on soit dans le cas d'une activité à saturation ou non, l'utilisation des radionucléides cosmogéniques à fins de radiochronologie suppose une activité initiale constante dans le milieu considéré. Si l'on considère les radionucléides produits dans l'atmosphère, cela implique :

- un taux de production constant dans la zone de production,
- une répartition rapide et homogène du radio-isotope dans l'atmosphère,
- une incorporation à taux constant dans le milieu que l'on cherche à dater.

Les deux premières conditions sont en général assez bien satisfaites pour les radionucléides cosmogéniques gazeux ou à comportement de type aérosol. Les phénomènes de circulation atmosphérique permettent une assez bonne homogénéisation dans l'atmosphère. Cependant, une incorporation à taux constant dans les milieux de la surface terrestre (océan, lacs, sédiments marins et lacustres, glaciers et calottes glaciaires...)

est une condition plus difficilement réalisée et la mise en oeuvre de ces méthodes de datation nécessite la connaissance du comportement des différents radionucléides cosmogéniques dans l'environnement depuis leur production jusqu'à leur incorporation dans le système étudié.

À titre d'exemple, dès sa formation, le radionucléide cosmogénique ^{14}C est rapidement oxydé en $^{14}\text{CO}_2$. À cause d'une homogénéisation rapide du CO_2 dans l'atmosphère, on peut considérer que le rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ est homogène dans ce milieu. Par contre, l'incorporation de ^{14}C dans les milieux de la surface terrestre peut être lente vis à vis du processus de désintégration de ce nucléide. Les eaux profondes océaniques ne sont pas en contact assez permanent avec le réservoir atmosphérique pour maintenir l'équilibre avec celui-ci et elles possèdent donc une teneur en ^{14}C variable, inférieure à celle de l'atmosphère. En conséquence, les organismes marins actuels, particulièrement ceux qui vivent au niveau des remontées d'eaux profondes (upwellings) fournissent des âges au ^{14}C de l'ordre de grandeur de la centaine, voire du millier d'années parce qu'ils incorporent durant leur activité vitale un carbone possédant une activité spécifique initiale ^{14}C inférieure à celle de l'atmosphère. Ce phénomène est gênant en radiochronologie, parce que nécessitant l'introduction d'une correction d'âge dont l'amplitude est difficile à estimer précisément. Il est par contre utilisable pour déterminer les temps de résidence du CO_2 atmosphérique dans les différentes portions du réservoir marin et les bilans des circulations océaniques.

Dans les milieux lacustres, on rencontre un autre problème, lui aussi conférant des âges ^{14}C initiaux parfois considérables aux organismes et sédiments actuels. Il résulte de l'apport de C fossile (donc ne contenant plus de ^{14}C), par les eaux continentales qui contiennent les ions CO_3^{2-} et CO_3H^- issus du lessivage des roches carbonatées, lequel joue le rôle de diluant vis à vis de la teneur en ^{14}C du milieu lacustre. Là encore, bien que gênant du point de vue radiochronologique, cet effet permet d'estimer le bilan des sources du C dans le milieu confiné lacustre.

Enfin, les organismes vivants incorporent le ^{14}C dans des proportions variables, toutes choses égales par ailleurs. À activité ^{14}C constante dans le milieu vital, la matière organique synthétisée par les plantes contient moins de ^{14}C que les sécrétions carbonatées des organismes marins. Entre différents groupes de plantes (plantes en C3 et en C4), il existe aussi des différences d'activité spécifique initiale en ^{14}C , ainsi que dans les organismes animaux qui s'en nourrissent au premier degré (herbivores) ou à des degrés supérieurs (carnivores). La cause en est l'intervention de fractionnements isotopiques de type physico-chimique. La correction d'activité spécifique initiale passe alors par la mesure du rapport isotopique des deux isotopes stables du carbone ^{13}C et ^{12}C , le fractionnement du rapport $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ étant sensiblement double de celui du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$.

Une façon de s'affranchir de la variation générale des taux de production des radionucléides cosmogéniques consiste à travailler sur un couple de ces éléments ayant des périodes de désintégration différentes comme ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{10}Be . Les rapports isotopiques sont alors indépendants du taux de production (lié à l'intensité du rayonnement cosmique), si la distribution énergétique de ce rayonnement reste constante.

Après incorporation dans le milieu étudié, le rapport isotopique (ex : $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$) est alors une fonction du temps, utilisable en radiochronologie. Il faut là encore connaître précisément le comportement de ces éléments depuis leur production, pour évaluer l'amplitude des fractionnements géochimiques qui peuvent affecter ce rapport préalablement à une incorporation et évolution en système clos dans le milieu que l'on cherche à dater.

Des nucléides cosmogéniques radioactifs et stables sont aussi produits dans les roches situées à la surface de la terre et soumises au rayonnement cosmique. Si l'on connaît le taux de production de ces nucléides, et si l'on suppose ce taux constant au cours du temps, la mesure de l'activité des radionucléides cosmogéniques ou de la concentration des nucléides cosmogéniques stables dans une roche permet de déterminer le temps depuis lequel elle réside à la surface, c'est à dire sa durée d'irradiation par le rayonnement cosmique. C'est l'**âge d'exposition**. Pour une réaction nucléaire déterminée, le taux de production est accessible à l'aide de la mesure du flux des différents composants du rayonnement cosmique au niveau du sol et de sa distribution énergétique en fonction de la profondeur (effet d'écran), en connaissant les sections efficaces de production en fonction de l'énergie des particules réactives. L'équation chronométrique de base utilisée est $N_B = N_A \phi \sigma_A t$ pour les nucléides cosmogéniques stables et l'expression (12) pour les radionucléides cosmogéniques. Pour ces derniers, une datation est théoriquement possible si le minéral n'a pas atteint l'activité à saturation (équation (13)). Comme dans les autres méthodes utilisant les nucléides cosmogéniques, la mise en œuvre de cette méthode est limitée par l'incertitude concernant la valeur du flux du rayonnement cosmique dans le passé ainsi que sa distribution en énergie. Par ailleurs, ce flux varie sur terre avec la latitude.

En dehors des âges d'exposition, cette méthode peut permettre de déterminer des **vitesses d'érosion**. Son principe repose sur le fait que l'érosion de la partie superficielle d'une formation rocheuse ramène continuellement à la surface des niveaux plus profonds, dont le niveau d'irradiation est plus faible qu'en surface, car le rayonnement cosmique s'atténue avec la profondeur (effet d'écran).

En résumé :

- Les nucléides cosmogéniques produits dans la haute atmosphère et injectés dans les réservoirs de la surface terrestre sont utilisables :
 - en datation absolue (sédiments, eaux de surface, glaces) et dans la mesure des vitesses d'accumulation (sédiments, glaces...).
 - pour déterminer les temps de résidence des éléments correspondants dans ces réservoirs ainsi que les taux de transfert entre réservoirs.
- Les nucléides produits directement dans les roches donnent accès à des âges d'exposition et à des vitesses d'érosion.

3.3.b ISOTOPES D'ORIGINE ANTHROPOGÉNIQUE

Dans le dernier siècle, l'accroissement des activités industrielles a introduit des perturbations significatives dans la distribution de certains nucléides stables ou radioactifs dans l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Avec le développement

des industries nucléaires depuis les années 50, de nombreux radionucléides artificiels ont été injectés dans ces systèmes en quantités non négligeables. Certains de ces radionucléides sont aussi cosmogéniques. C'est le cas par exemple de ^{14}C , de ^{36}Cl et de ^3H , produits au cours des essais nucléaires aériens. D'autres radionucléides artificiels (de fission) peuvent être rejetés au cours des essais aériens de bombes à fission, d'accidents de fonctionnement de réacteurs nucléaires, ou au cours du retraitement des « combustibles » nucléaires usagés. Ce sont par exemple, ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs .

Globalement, ces radionucléides artificiels possèdent les mêmes capacités que les radionucléides cosmogéniques à déterminer les temps de résidence des éléments dans les grands réservoirs de la surface terrestre et les mécanismes d'interaction entre ces réservoirs. Leur principe d'utilisation est donc similaire à celui des radionucléides cosmogéniques, avec une différence importante : on peut dans certains cas avoir accès à la date d'incorporation dans l'environnement. C'est ainsi que lors de l'accident du réacteur de Tchernobyl, ^{134}Cs et ^{137}Cs ont été libérés simultanément avec un rapport d'activité connu, qui est fonction du taux respectif de production au cours du fonctionnement du réacteur (fission de ^{235}U et ^{239}Pu). Comme on le verra par la suite, il n'existe pas de fractionnement significatif entre isotopes d'un élément lourd au cours des processus physiques et chimiques et, par conséquent, ce rapport initial est invariant. Ces deux isotopes du Cs possédant des périodes de désintégration différentes (30,1 ans pour ^{137}Cs contre 2,06 ans pour ^{134}Cs), le rapport isotopique $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (qu'on décrit généralement en rapport d'activités) est une fonction décroissante du temps et constitue un excellent chronomètre absolu au niveau des systèmes susceptibles d'incorporer cet élément, comme les sédiments et glaces récentes. On a pu mesurer ainsi de façon précise des vitesses de sédimentation ou les taux d'extraction de cet élément dans les réservoirs marins et lacustres. On trouvera dans l'ouvrage édité par Guary *et al.*, (1988) quelques unes des applications de ces radionucléides artificiels.

Une autre conséquence des activités humaines est le rejet dans l'atmosphère de quantités importantes de carbone (CO_2) issu de l'utilisation des combustibles fossiles. Ce carbone ne contient pas l'isotope ^{14}C (éteint par décroissance radioactive) et contribue à diminuer la teneur en ^{14}C de l'atmosphère et des réservoirs qui interagissent avec elle. Cet effet (**effet Suess**) est d'origine récente (environ un siècle) et actuellement négligeable devant la perturbation des teneurs en ^{14}C due aux essais nucléaires aériens. Par contre, ce carbone d'origine organique est significativement appauvri en l'isotope stable ^{13}C . En conséquence, on observe une diminution du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ qui est corrélée à une augmentation de la teneur en CO_2 de l'atmosphère. Les réactions des grands réservoirs de la surface terrestre à cette évolution isotopique (océan, sédiments, atmosphère, biosphère) sont encore des outils potentiels pour la connaissance des processus globaux régissant le système terrestre, via la connaissance du cycle géochimique du carbone.

3.4 Fractionnements des isotopes stables des éléments légers

3.4.a GÉNÉRALITÉS

Les rapports isotopiques des éléments légers (grossièrement $Z < 20$) varient dans la nature suivant des mécanismes physico-chimiques. Ces fractionnements résultent du fait que les différentes **molécules isotopiques** (molécules ne différant que par la nature isotopique de leurs composants) possèdent des propriétés thermodynamiques différentes en raison de leurs différences de masse. En thermodynamique statistique, l'énergie d'une molécule est en première approximation la somme de tous les types d'énergie qu'elle contient, c'est-à-dire : l'énergie électronique (liaison chimique), l'énergie de spin nucléaire, l'énergie de translation, l'énergie de vibration et l'énergie de rotation :

$$E = E_{el} + E_{sp} + E_{tr} + E_{vib} + E_{rot}$$

Lorsque l'on remplace un isotope par un autre dans la molécule, la charge des noyaux et la configuration électronique de la molécule restent identiques. Les termes énergétiques qui sont donc significativement affectés par la substitution isotopique sont ceux qui dépendent de la masse : E_{tr} , E_{vib} et E_{rot} . En effet :

$$E_{tr} = 1/2 mv^2$$

$$E_{vib} = (n + 1/2) hn \quad (14)$$

(ex : pour une molécule diatomique linéaire, modèle de l'oscillateur harmonique) où n est la fréquence, h la constante de Planck et n un entier qui peut prendre les valeurs 0, 1, 2, ..., avec :

$$v = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (15)$$

où k est la constante de force et m la masse réduite de la molécule, telle que :

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

où m_1 et m_2 sont les masses des deux atomes liés.

$$E_{rot} = hcBJ (J+1)$$

(ex : pour une molécule à symétrie sphérique)

où B , la constante de rotation, et J , le nombre quantique de rotation, qui peut prendre les valeurs quantifiées 0, 1, 2, ..., sont des fonctions du moment d'inertie I de la molécule, lequel est fonction de la masse :

$$\begin{aligned} J &= I\omega & (\omega &= \text{vitesse angulaire}) \\ I &\propto mR^2 & (m &= \text{masse, } R = \text{rayon}) \end{aligned}$$

Considérons une molécule diatomique simple telle que H_2 et trois molécules isotopiques possibles pour cet élément (HH, HD, DD). La figure 7 illustre schématiquement comment varie l'énergie potentielle des deux atomes en fonction de la distance inter-atomique, ainsi que la courbe obtenue pour un modèle descriptif approché de la

vibration moléculaire (modèle de l'oscillateur harmonique). Pour les distances interatomiques où l'énergie potentielle est négative, il existe une liaison chimique entre les atomes, et c'est cette énergie qui doit être fournie à la molécule pour la scinder en ses deux composants atomiques. La courbe d'énergie potentielle est identique pour les trois molécules isotopiques puisque la structure électronique est identique pour les différents isotopes d'un élément donné et l'énergie spectroscopique de dissociation (minimum de potentiel) pour les trois types de molécules DD, DH, HH est identique : 457,3 kJ/mole d'hydrogène moléculaire, soit 4,75 eV pour une molécule.

Les molécules possèdent des énergies de vibration (équation (14)) qui varient de façon discrète (par quanta d'énergie). Ces niveaux d'énergie vibrationnelle ($n = 0, 1, 2, \dots$) sont figurés par des segments horizontaux en figure 7. Lorsque la température augmente, un nombre croissant de molécules atteint des niveaux d'énergie (quantifiés) de plus en plus élevés jusqu'à la valeur pour laquelle s'effectue la dissociation. Plus le niveau d'énergie augmente, plus les variations entre deux niveaux énergétiques contigus deviennent faibles et plus les vibrations deviennent anharmoniques. Si le modèle descriptif de l'oscillateur harmonique est satisfaisant à basse température, il devient de moins en moins valide pour des températures croissantes et doit intégrer des corrections d'anharmonicité.

Une conséquence de la mécanique quantique est qu'aucune molécule ne peut se trouver au niveau du potentiel minimum. Pour $n = 0$ dans l'équation (14), la molécule se trouve alors à l'état fondamental, et possède une énergie de vibration non nulle appelée énergie de zéro (E_0), à laquelle correspond une fréquence de vibration fondamentale ν_0 :

$$E_0 = 1/2 h\nu_0$$

À la température du zéro absolu, toutes les molécules se trouvent dans cet état fondamental, et la majorité d'entre elles s'y trouve encore à des températures de l'ordre de 25°C.

La figure 7 illustre le fait que les différentes molécules isotopiques ne possèdent pas la même valeur de l'énergie de zéro, puisque celle-ci est fonction de la masse des atomes liés (relation (15)). Ce phénomène, d'origine quantique, est à l'origine des fractionnements isotopiques. En effet, la molécule lourde DD possède une énergie de dissociation chimique de 4,57 eV, contre 4,48 eV pour la molécule légère HH. Ce fait est général à toutes les molécules isotopiques et exprime que les liaisons faisant intervenir un isotope lourd sont, toutes choses égales par ailleurs, plus solides - il faut fournir davantage d'énergie pour les rompre - et moins réactives que les liaisons où intervient un isotope léger. On peut remarquer que pour un type de molécules isotopiques, les différences dans la valeur de l'énergie de point zéro sont faibles devant la valeur de l'énergie totale de dissociation : 0,09 eV entre DD et HH (à comparer à 4,75 eV). La variation d'enthalpie libre associée à la substitution isotopique est faible devant celle associée à une réaction chimique : de l'ordre de grandeur de la centaine de J mole⁻¹ contre quelques centaines de kJ mole⁻¹. De ce qui précède, on conçoit :

- que l'amplitude des fractionnements isotopiques va décroître avec la température ;
- que les réactions isotopiques ne peuvent constituer le moteur des réactions

chimiques. Le corollaire à ce deuxième point est moins évident : une réaction chimique s'accompagne certainement d'une réaction isotopique et l'établissement de l'équilibre chimique implique vraisemblablement l'établissement simultané de l'équilibre isotopique. À l'inverse, il n'est pas certain que l'existence d'un équilibre isotopique implique obligatoirement l'existence d'un équilibre chimique.

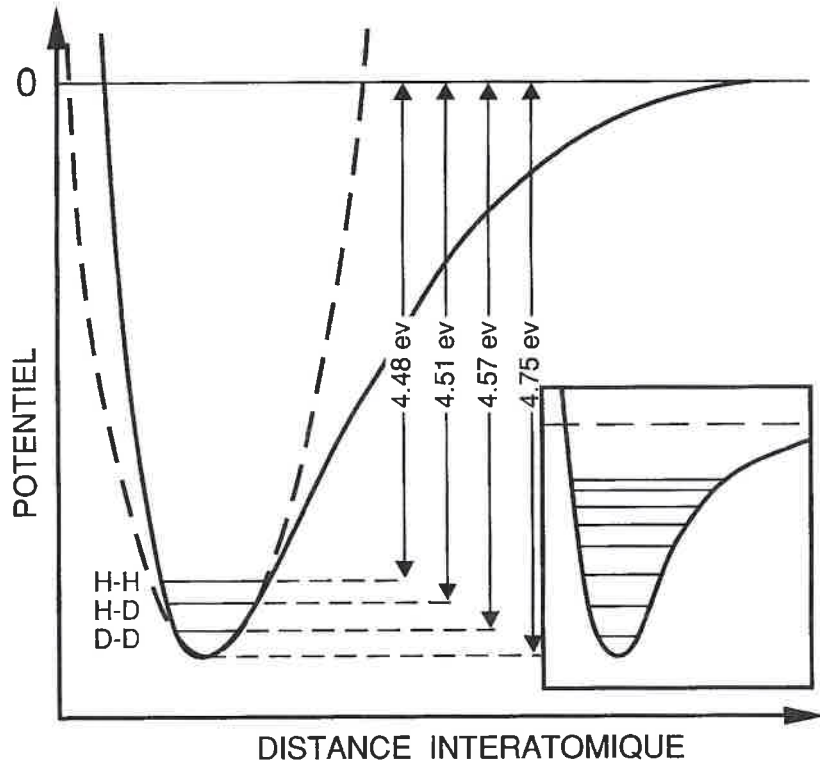


Figure 7 : Diagramme schématisant l'énergie potentielle de l'hydrogène diatomique en fonction de la distance interatomique : potentiel réel (trait continu) et modèle de l'oscillateur harmonique (tiretés). Pour $E < 0$, il existe une liaison chimique entre les atomes. Lorsque la température augmente, une proportion croissante de molécules se trouve à des niveaux énergétiques vibrationnels de plus en plus élevés ($E = (n+1/2) h\nu$) lesquels varient de façon discrète en se rapprochant de plus en plus les uns des autres (niveaux non représentés). Pour $n = 0$, la molécule possède une énergie résiduelle de vibration dite énergie de zéro, telle que $E_0 = 1/2 h\nu_0$, où ν_0 est la fréquence de vibration fondamentale. Les différentes molécules isotopiques possèdent la même énergie spectroscopique de dissociation (4.75 eV) mais des énergies de zéro différentes (traits gras, échelle dilatée en énergie au voisinage du puits de potentiel), qui sont la cause des fractionnements isotopiques : les molécules isotopiques légères, ayant une énergie de dissociation chimique plus faible (E_0 plus élevée), sont plus réactives.

• *Remarque concernant les isotopes des éléments lourds*

Contrairement aux apparences, le phénomène d'homogénéisation isotopique, principe fondamental gouvernant le comportement isotopique des éléments lourds, obéit aux lois générales précédentes. À l'équilibre, les rapports isotopiques des élé-

ments lourds sont considérés égaux dans toutes les phases en présence. Par exemple, à une exception près (les réacteurs nucléaires naturels d'Oklo au Gabon), le rapport isotopique actuel de l'uranium naturel est invariant quelle que soit la combinaison chimique où se trouve cet élément : $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1/137,88$. Cette propriété communément admise pour les isotopes des éléments lourds est fondamentale pour leur utilisation en radiochronologie. Elle permet d'attribuer toutes les variations du rapport isotopique au seul processus de désintégration radioactive (ou de fission spontanée). En fait, en toute rigueur, un fractionnement isotopique de type physico-chimique existe aussi pour ces éléments, mais comme l'amplitude de ce type de fractionnement décroît très rapidement avec la masse atomique, on ne peut en mesurer les effets pour les isotopes des éléments lourds. **Le postulat d'un rapport isotopique identique pour les phases à l'équilibre est une approximation tout à fait justifiée pour les éléments lourds, dans la plupart des cas.**

3.4.b TERMINOLOGIE

• Notation δ

Pour des raisons analytiques (problèmes de discrimination de masse en spectrométrie de masse à source gazeuse ; cf. Chap. V), il est difficile de mesurer avec une très grande précision le rapport isotopique absolu des éléments légers. La spectrométrie de masse permet, par contre, de mesurer très précisément en routine les différences de composition isotopique entre un échantillon et un standard. La notation δ est donc usuellement utilisée, définie comme la variation relative pour mille du rapport isotopique par rapport à celui d'un standard :

$$\delta_E = 10^3 (R_E/R_S - 1)$$

où R est le rapport isotopique, les indices E et S se rapportant à l'échantillon et au standard, respectivement.

Pour être comparables d'un laboratoire à l'autre, les analyses sont exprimées par rapport à un standard international. Une certaine confusion régnait jusqu'à l'année 85, quant à la définition des standards internationaux, en raison d'un accroissement des performances analytiques, et du fait que certains standards utilisés aux temps héroïques de la géochimie sont devenus obsolètes ou matériellement épuisés. En 1985, une réunion internationale à l'AIEA de Vienne a permis de réactualiser la définition des standards internationaux. Ce sont :

- le VSMOW : réactualisation du SMOW, moyenne de la composition isotopique des eaux marines : notation des rapports isotopiques D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, et le SLAP représentatif des teneurs naturelles les plus faibles en D et ^{18}O . Les δD et $\delta^{18}\text{O}$ de VSMOW sont proches des valeurs extrêmes supérieures rencontrées dans la nature. En adoptant également les δD et $\delta^{18}\text{O}$ d'un standard proches des valeurs extrêmes inférieures naturelles, l'AIEA a proposé de normaliser les échelles isotopiques utilisées en particulier pour le deutérium avec :

$$\delta\text{D}_{\text{SLAP/VSMOW}} = -428\text{‰} \text{ (Hagemann } et al., 1970 \text{ ; De Witt } et al., 1980) \text{ et}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SLAP/VSMOW}} = -55,5\text{‰} \text{ (Gonfiantini, 1978).}$$

- le VPDB : réactualisation du PDB, rostre carbonaté de bélemnite extrait de la formation Peedee (Caroline du Nord), lequel constituait le standard de l'Université de Chicago dans le passé et est présentement épuisé : notation du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Beaucoup d'auteurs utilisent aussi ce standard pour noter les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les carbonates et phosphates.
- la troïlite (FeS) de la météorite de Casphates. ce standard pour noter $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.
- l'azote atmosphérique, purifié de tout argon : notation du rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

D'autres standards internationaux sont disponibles sous la forme de composés chimiques variés (entre autres, série des NBS). Il ne sont pas utilisés pour la notation δ mais servent à intercalibrer, par rapport aux standards de référence précédents, les mesures des différents laboratoires ainsi que les différentes procédures analytiques. On peut trouver les relations reliant les valeurs relatives entre ces standards dans l'ouvrage édité par Valley, Taylor, et O'Neil (1986) et la documentation fournie par l'AIEA Vienne (1987), constamment tenue à jour

On peut obtenir le δ exprimé par rapport à un standard 2 ($\delta_{E/2}$), à partir du δ exprimé par rapport à un standard 1 ($\delta_{E/1}$) selon l'expression :

$$\delta_{E/2} = \delta_{1/2} + \delta_{E/1} (1 + 10^{-3} \delta_{1/2})$$

• *Fractionnement isotopique, coefficient de fractionnement isotopique*

Le **fractionnement isotopique** (noté Δ) est défini comme la différence de composition isotopique exprimée en unités d, soit pour deux phases A et B :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B \quad (16)$$

Il peut correspondre à un état d'équilibre ou de déséquilibre entre les phases A et B.

Le **coefficient de fractionnement isotopique** est défini à l'équilibre comme :

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B \quad (17)$$

Dans sa signification et dans le formalisme mathématique décrivant les processus géochimiques, α est assimilable au coefficient de distribution K_D défini pour les éléments en traces (cf. **Chap. II**).

À l'équilibre, α et Δ sont reliés par une relation simple, valide lorsque les δ sont petits (approximation logarithmique : $(1+\epsilon) \approx \epsilon$) :

$$\Delta_{A-B} \approx 10^3 (\alpha_{A-B} - 1) \quad (18)$$

Cette approximation commode n'est pas toujours justifiée pour les systèmes présentant une grande gamme de compositions isotopiques : c'est le cas très souvent pour les isotopes de l'hydrogène.

3.4.c TYPES DE FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES

Plusieurs types de fractionnements isotopiques affectent les isotopes des éléments légers. Deux d'entre eux sont dépendants de la masse : fractionnement cinétique et fractionnement d'équilibre. Le troisième, dont le mécanisme est moins bien connu, n'est pas dépendant de la masse.

• *Le fractionnement isotopique cinétique*

Il résulte du fait que les vitesses de réaction des molécules isotopiques légères sont plus élevées que celles des molécules isotopiques lourdes. La théorie de ces fractionnements a été exposée par Bigeleisen (1949). On les observe lors de réactions unidirectionnelles où les produits de réaction n'ont pas la possibilité de se rééquilibrer avec les produits réactants. C'est fréquemment le cas de processus physiques tels que changement de phase, dissociation ou diffusion. On observe aussi fréquemment les effets de fractionnements cinétiques dans les processus biologiques où interviennent des réactions enzymatiques.

À titre d'exemple, l'un des procédés utilisés pour enrichir l'uranium naturel en isotope ^{235}U est basé sur un fractionnement cinétique associé à la diffusion de la molécule gazeuse UF_6 . La vitesse de diffusion d'un gaz à travers une paroi poreuse est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa masse molaire (loi de Graham). En effet, les molécules d'un gaz possèdent, à une température donnée, une énergie cinétique de translation moyenne :

$$E = 3/2 kT = 1/2 mv^2$$

(k : constante de Boltzmann, T : température absolue).

La vitesse quadratique moyenne de translation des molécules légères $^{235}\text{UF}_6$ est donc plus élevée que celle de $^{238}\text{UF}_6$: statistiquement, les premières sont plus nombreuses à traverser la paroi poreuse. Le facteur d'enrichissement instantané du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ pour un stade de diffusion est donc $\alpha = (m_2/m_1)^{1/2} = (352/349)^{1/2}$, soit 1,0043. L'évaporation de l'eau est un autre exemple de processus accompagné de fractionnements cinétiques (voir chap. XVIII). En considérant le cas de l'élément O, la vitesse quadratique moyenne plus élevée des molécules isotopiques H_2^{16}O à une température donnée, explique que, statistiquement, elles sont plus nombreuses à briser les liaisons qui les maintiennent à la surface du milieu liquide : la phase vapeur est donc enrichie en molécules H_2^{16}O au cours de l'évaporation ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{vap}} < ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{liq}}$). Cependant, si les phases vapeur et liquide restent en contact, il y a possibilité de rééquilibration et le système évolue alors vers un état d'équilibre. En reprenant le cas de l'élément O, le fractionnement d'équilibre correspondant résulte de la différence entre les tensions de vapeur saturante des molécules H_2^{18}O et H_2^{16}O à la température considérée. Il correspond aussi à un enrichissement de la vapeur en molécules isotopiques H_2^{16}O , mais d'amplitude différente de celui qui accompagne un fractionnement de type cinétique. Notons que les processus d'évaporation océanique s'accompagnent de fractionnements

complexes de type cinétique, alors que les processus globaux de condensation (précipitations) sont régis par des fractionnements d'équilibre (cf. Chap. XVIII).

Le fractionnement cinétique intervient assez peu en Sciences de la Terre. Les processus géologiques ayant généralement des constantes de temps élevées, les effets éventuels d'un fractionnement de type cinétique sont souvent effacés par l'établissement subséquent d'un fractionnement d'équilibre. Les effets des fractionnements de type cinétique s'observent cependant, lorsque les produits de réaction sont soustraits continuellement d'un système réactionnel, ou lorsque la cinétique d'établissement d'un fractionnement d'équilibre postérieur est très lente (cas de la rééquilibration isotopique sulfates/sulfures par exemple). On les rencontre dans les produits de l'activité biologique, par exemple dans la réduction bactérienne des sulfates ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) ou des nitrates ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), l'activité photosynthétique ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), la sécrétion de carbonates ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) ou de phosphates ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) par certaines espèces vivantes, ainsi que dans des processus physiques tels que l'évaporation océanique ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

Notons que les fractionnements observés dans les processus irréversibles naturels sont souvent inférieurs à ceux que l'on peut déduire de la valeur théorique du coefficient de fractionnement cinétique. C'est la conséquence de l'effet de bilan affectant un réservoir isotopique limité. Par exemple, on conçoit que dans un système soumis à une réaction totale, les produits de réaction posséderont la composition isotopique des réactants initiaux (fractionnement nul). Le coefficient de fractionnement global (entre produits et réactants) pour un taux de réaction fini, dépend du degré d'avancement de la réaction, et est compris entre α (coefficient de fractionnement instantané) et 1 (réaction totale, fractionnement nul) (voir ce chapitre : processus de distillation de Rayleigh).

On ne doit pas confondre les effets isotopiques issus d'un fractionnement de type cinétique avec ceux qui résultent de différences dans les cinétiques d'échange isotopique au cours de l'établissement d'un état d'équilibre isotopique : c'est le cas d'un système polyphasé, évoluant vers un état d'équilibre sans l'atteindre. Les réactions d'échange isotopique incomplètes pour des raisons cinétiques (taux d'échange différents d'une phase à l'autre), conduisent alors à un état de déséquilibre isotopique.

• *Le fractionnement isotopique d'équilibre*

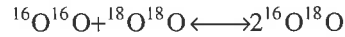
Le fractionnement isotopique d'équilibre est relié à l'influence de la masse des atomes liés sur l'énergie de la liaison chimique. Il correspond à l'état d'équilibre isotopique et se traduit par une redistribution des isotopes d'un élément entre les différentes molécules en présence contenant cet élément : il est le produit d'une **réaction d'échange isotopique**.

On distingue deux types de réactions d'échange isotopique impliquant soit des molécules isotopiques, soit des espèces chimiques différentes.

Équilibre isotopique interne

Si l'on met en présence des molécules $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, l'équilibration isotopique va s'établir au cours des interactions entre ces molécules pour conduire à un système composé des espèces isotopiques $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$.

À cette réaction d'échange isotopique :



il correspond une constante d'équilibre K, telle que : (loi d'action de masse)

$$K = \frac{[^{18}\text{O}^{16}\text{O}]^2}{[^{16}\text{O}^{16}\text{O}][^{18}\text{O}^{18}\text{O}]}$$

où les crochets [] se rapportent à des concentrations (nombres de densité).

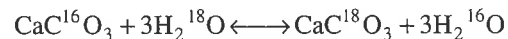
Si la probabilité d'une substitution isotopique dans une molécule ne dépend pas de la position et proportion des isotopes qu'elle renferme, on montre que cette constante vaut théoriquement 4 pour la réaction précédente (règle de la moyenne géométrique ; Bigeleisen, 1955), ce qui est vérifié expérimentalement. Les isotopes se répartissent alors de façon aléatoire entre les différentes molécules isotopiques. Cela ne peut intervenir que pour des molécules où les atomes échangeables occupent des positions équivalentes, telles que CO_2 , SO_3 pour l'oxygène. Cette condition nécessaire n'est pas toujours suffisante et, pour certaines molécules possédant plusieurs positions identiques pour les isotopes échangeables, la règle de la moyenne géométrique n'est pas suivie, par exemple pour les réactions d'échange isotopique de l'hydrogène :



Dans les autres molécules où les isotopes échangeables n'occupent pas des positions équivalentes, la règle de la moyenne géométrique n'est pas suivie.

Réaction d'échange isotopique

Il y a établissement de l'équilibre isotopique entre des molécules de nature différente, par exemple entre calcite et eau :



avec une constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{CaC}^{18}\text{O}_3][\text{H}_2^{16}\text{O}]^3}{[\text{CaC}^{16}\text{O}_3][\text{H}_2^{18}\text{O}]^3}$$

Le coefficient de fractionnement calcite/eau est lui, défini comme :

$$\alpha_{\text{ca}/\text{H}_2\text{O}} = R_{\text{ca}}/R_{\text{H}_2\text{O}}$$

Lorsque la règle de la moyenne géométrique est suivie, mais fréquemment aussi lorsqu'elle est mal suivie, α et K sont reliés simplement par la relation :

$\alpha = K^{1/n}$
où n est le nombre maximum d'atomes échangeables dans la réaction (3 dans le cas de l'équilibre calcite - eau).

La constante d'équilibre K s'écrit classiquement :

$$\text{Ln}K = - \Delta G_0/RT$$

où ΔG_0 est la variation d'enthalpie libre standard associée à la réaction d'échange isotopique, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue. ΔG_0 est calculé par les méthodes de la thermodynamique statistique.

Influence de la pression, de la température, de la composition chimique et de la structure cristalline sur α

- Pression :

L'énergie d'interaction électronique est sensiblement identique pour les molécules isotopiques puisque la substitution isotopique n'affecte pas la charge du noyau atomique. La substitution isotopique n'introduit donc que des variations de volume très petites au niveau des différentes molécules isotopiques et la variation de volume molaire dans les systèmes cristallins est aussi extrêmement faible. Par conséquent le fractionnement isotopique doit être très peu dépendant de la pression :

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = -RT (\partial \ln K / \partial P)_T = \Delta V \approx 0$$

Toutes les observations directes et indirectes vont dans ce sens et aucune évidence d'un effet de fractionnement associé à la pression n'a pu être apportée pour les systèmes géochimiques où n'interviennent que des variations de pression de l'ordre de grandeur du GPa. Cette indépendance du fractionnement des isotopes stables à la pression est une propriété précieuse en géothermométrie que ne possèdent pas en général les géothermomètres des pétrologues.

- Température :

Les énergies de translation, vibration et rotation des molécules étant fonction de la masse, le fractionnement isotopique est fonction de la température. Les calculs utilisant les méthodes de la thermodynamique statistique permettent d'aboutir à une expression générale du type :

$$\ln K = a + b/T + c/T^2 \dots$$

Suivant la gamme de température considérée, certains termes du polynôme peuvent devenir négligeables, ceci en raison des variations parfois antagonistes des contributions correspondant aux différents types d'énergie moléculaire. En général, $\ln K$ $1/T$ dans le domaine des basses températures est proportionnel à $1/T^2$ à haute température. Il est important de noter que des lois de variations de K (ou α) établies pour une gamme restreinte de température ne peuvent sans danger d'erreurs considérables être extrapolées en dehors de cette gamme. La variation de K n'est souvent pas une fonction monotone de la température et des inversions (*crossovers*) de fractionnement sont possibles (figure 8).

Dans tous les cas, le fractionnement tend vers 0 ($\ln K \rightarrow 0$) lorsque la température $\rightarrow \infty$ (figure 8). En pratique, à température suffisamment élevée, variable selon la nature des phases à l'équilibre, le fractionnement devient inférieur aux limites de détection: K et $\alpha \rightarrow 1$, soit $\Delta \rightarrow 0$.

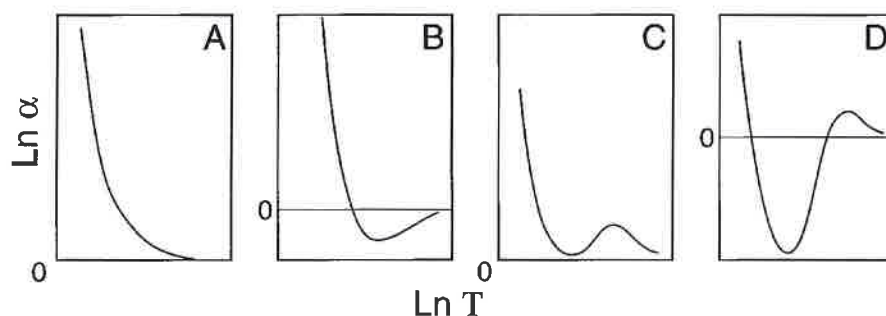


Figure 8 : Types de décroissance de la constante d'équilibre isotopique avec la température (d'après Richet, 1976).

• Composition chimique et structure cristalline :

Les phases naturelles peuvent contenir plusieurs types de liaisons différentes qui sont susceptibles de s'organiser selon un grand nombre de configurations spatiales. Selon ces configurations, particulièrement dans les assemblages cristallins, la coordination d'un atome donné et la longueur des liaisons sont susceptibles de varier. C'est pourquoi le coefficient de fractionnement isotopique est aussi potentiellement fonction de la composition chimique et de la structure cristalline. On peut citer deux exemples illustrant ces effets de structure et de composition chimique sur le fractionnement isotopique d'équilibre :

- il existe un fractionnement isotopique significatif, bien que faible, des rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ entre les deux polymorphes de CaCO_3 : calcite (système rhomboédrique) et aragonite (système orthorhombique) ;
- il existe un fractionnement isotopique significatif entre les membres du groupe des feldspaths sodi-calciques (plagioclases), fonction de la proportion molaire des deux composants extrêmes de la solution solide continue ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ et $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$).

• *Fractionnement isotopique non dépendant de la masse*

Les fractionnements isotopiques cinétique et d'équilibre présentés ci-dessus sont tous deux dépendants de la masse des atomes liés. Pour être complet, ce chapitre doit mentionner l'existence, récemment mise en évidence, d'un second type de fractionnement isotopique -non dépendant de la masse-, qui n'obéit donc pas aux principes précédents. Ce fractionnement n'est clairement reconnu que dans la réaction de conversion de l'oxygène moléculaire en ozone (photodissociation U.V. ou sous l'effet de décharges électriques).

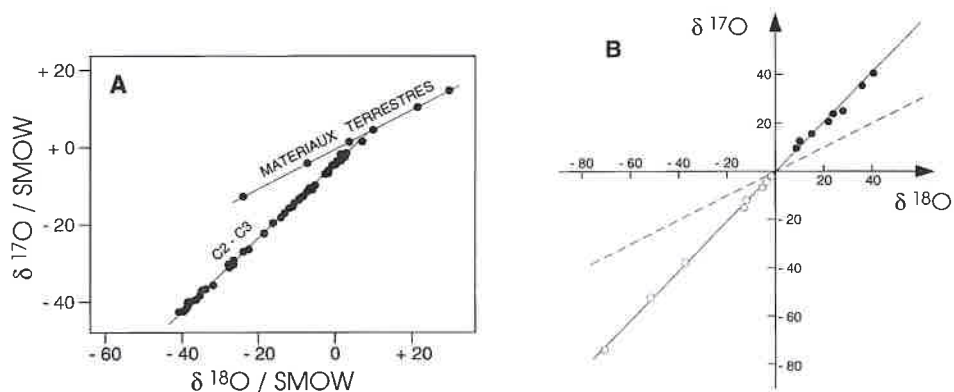


Figure 9A : Diagramme combinant les trois isotopes de l'oxygène ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Les systèmes terrestres se distribuent selon une droite de pente proche de $1/2$ dans l'espace $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$. Les fractionnements correspondants sont du type « dépendant de la masse » et la relation $\delta^{18}\text{O} \approx 2 \delta^{17}\text{O}$ est prédite par la théorie descriptive des effets isotopiques. Les minéraux anhydres et les inclusions réfractaires, riches en Ca et Al, de certaines chondrites carbonées (types C2 - C3) se distribuent selon une droite de pente proche de 1 dans l'espace $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$. Cette distribution est interprétée en termes de mélange (échange isotopique) dans certaines portions de la nébuleuse solaire, entre l'oxygène des minéraux et un oxygène exotique très riche en isotope ^{16}O (possiblement issu d'un environnement nucléosynthétique de type supernova) (D'après Clayton *et al.*, 1973).

Figure 9B : Effets isotopiques de type « non dépendant de la masse » au cours de la synthèse de l'ozone à partir d'oxygène moléculaire. Les produits de la réaction de conversion se distribuent linéairement avec une pente de 1 dans l'espace $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$ (O_3 : cercles pleins, O_2 résiduel : cercles ouverts). La droite correspondant aux fractionnements dépendants de la masse (pente $\approx 1/2$) est reportée en tiretés (d'après Thiemens et Heidenreich, 1983).

Au cours d'un fractionnement dépendant de la masse affectant l'élément O, on peut montrer théoriquement que les variations du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sont sensiblement le double des variations du rapport $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$. Ceci résulte du fait que la variation relative de masse pour le couple $^{18}\text{O} - ^{16}\text{O}$ est double de celle du couple $^{17}\text{O} - ^{16}\text{O}$. Par conséquent, tout processus physique ou chimique affectant le $\delta^{18}\text{O}$ d'un système s'accompagne de variations sensiblement deux fois plus faibles du $\delta^{17}\text{O}$. Cette relation est très bien vérifiée dans les matériaux terrestres qui se disposent selon une droite de pente proche de $1/2$ (0,516) dans un diagramme de compositions isotopiques $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$. Pour cette raison, on ne mesure généralement dans les matériaux terrestres que le $\delta^{18}\text{O}$ qui est plus facile à obtenir expérimentalement.

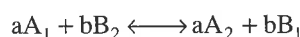
Avant les années 80, les physiciens avaient mis en évidence des compositions isotopiques singulières dans l'ozone de la haute atmosphère. En 1983, Thiemens et Heidenreich mettent en évidence expérimentalement un fractionnement non dépendant de la masse durant la synthèse de O_3 : dans la figure 9, leurs points expérimentaux se distribuent sur une droite de pente 1 dans un diagramme $\delta^{17}\text{O} - \delta^{18}\text{O}$. Une telle distribution n'avait jusqu'alors été observée que dans certaines météorites carbonées et était expliquée par une injection de matériaux oxygénés riches en isotope 16 (issus de l'environnement nucléosynthétique d'étoiles de type supernova) dans le nuage interstellaire à l'origine du système solaire (Clayton *et al.*, 1973).

Jusqu'à présent, ce type d'effets n'a pu être observé dans des réactions autres que la synthèse $O_2 \rightarrow O_3$ ou les réactions intégrant cette étape. À l'heure actuelle, malgré une recherche active, aucune théorie n'est unanimement reconnue par la communauté scientifique comme satisfaisante pour expliquer le mécanisme intime de ce type de fractionnement (Wen et Thiemens, 1991, et références internes).

3.4.d DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE FRACTIONNEMENT D'ÉQUILIBRE

• Calcul de α

Les méthodes de la thermodynamique statistique permettent depuis Urey (1947) le calcul de la constante d'équilibre des réactions isotopiques et de sa variation avec la température. Pour l'aspect théorique de ces calculs et leur mise en pratique dans des cas précis, le lecteur peut se référer aux articles initiaux de Urey (1947) et Bigeleisen et Mayer (1947), ainsi qu'à Richet *et al.* (1977). Pour une réaction d'échange isotopique quelconque :



où A et B sont deux espèces chimiques, a et b les coefficients stoechiométriques et les indices 1 et 2 se rapportent aux isotopes d'un élément, la constante d'équilibre s'exprime :

$$K = \left(\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \right)^a \left(\frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}} \right)^b$$

où Q est la fonction de partition d'une molécule isotopique et décrit l'état énergétique de celle-ci. C'est la somme de tous les états quantiques (i) accessibles de la molécule et de niveau énergétique E_i , g_i représentant la proportion statistique de chaque état énergétique (y compris les niveaux dégénérés de l'état E_i), k la constante de Boltzmann et T la température absolue :

$$Q = \sum_i g_i e^{(-E_i / kT)}$$

La fonction Q peut être écrite comme le produit de ses composantes de translation, vibration et rotation :

$$Q = Q_{\text{trans}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{rot}}$$

Le dénombrement (nombre et symétrie) des mouvements possibles pour une molécule est possible (ex : McMillan et Hess, 1988) en connaissant sa structure (symétrie et nombre d'atomes). Les données de spectroscopie infrarouge, Raman et spectre de phonon, diffusion inélastique de neutrons et vitesse de propagation du son donnent accès aux niveaux énergétiques des molécules. Pour une espèce chimique donnée, le rapport des fonctions de partition peut s'écrire (exemple d'une molécule diatomique) :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \frac{I_2}{I_1} \frac{e^{-U_2/2}}{e^{-U_1/2}} \left(\frac{1 - e^{-U_1}}{1 - e^{-U_2}} \right)$$

où les indices 1 et 2 se rapportent aux deux espèces isotopiques, σ et I représentent respectivement le nombre de symétrie et le moment d'inertie de la molécule, M sa masse, et où U représente la quantité hn/kT , accessible grâce aux techniques spectroscopiques. Cette expression n'est valide que pour une molécule idéale, se comportant comme un oscillateur harmonique et un rotateur rigide. Elle peut être simplifiée de façon à faire disparaître le terme I_2/I_1 (exprimé en fonction de U ; théorème de Teller-Redlich) et permettre le calcul à partir du seul terme d'énergie vibrationnelle U .

Dans les gaz où interviennent les composantes de translation, vibration, rotation, le calcul de K a pu être effectué pour un grand nombre de réactions isotopiques d'intérêt géochimique avec un grand degré de sophistication prenant en compte, par exemple, des corrections d'anharmonicité, les interactions rotation - vibration (Richet *et al.*, 1977). De telles données calculées sont précieuses parce qu'elles permettent d'éviter les problèmes inhérents aux déterminations expérimentales. Elles n'ont pu être menées à ce niveau de précision que sur des espèces gazeuses, car les molécules d'un gaz sont relativement isolées les unes des autres et l'on peut négliger les interactions molécules - molécules.

Dans les solides cristallins, les composantes de translation et rotation disparaissent et tous les états énergétiques correspondent à des vibrations. Cependant, le fait que tous les atomes soient liés à leurs voisins et qu'un cristal contienne souvent un grand nombre d'atomes différents, complique le calcul des fonctions de partition. De multiples interactions régissent la dynamique du réseau cristallin (énergie de réseau) et on ne possède pas de modèles énergétiques quantitatifs des systèmes cristallins qui soient suffisamment précis pour mener les calculs avec une précision compatible avec les besoins de la géochimie isotopique. En conséquence, des données précises de fractionnement n'ont pu être calculées que sur de rares espèces minérales à structure simple. Différents auteurs se sont livrés à des calculs de coefficients de fractionnement isotopique sur des phases solides, pour différentes espèces isotopiques, en particulier pour les isotopes de l'oxygène qui sont d'intérêt primordial, étant donnée l'ubiquité de cet élément dans les systèmes géochimiques. Bien que ces déterminations ne représentent pas toujours des données de précision suffisante pour les besoins de la géochimie isotopique, certaines sont compatibles avec les mesures que l'on peut faire sur des systèmes naturels. On peut citer entre autres travaux significatifs pour le fractionnement $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des minéraux silicatés : Bottinga et Javoy (1973) et Javoy (1977) (déterminations théoriques + empiriques), Kieffer (1982) (déterminations théoriques). Le lecteur pourra trouver dans les ouvrages édités par Valley, Taylor et O'Neil (1986) et par Kyser (1987) les références correspondant à ces déterminations pour une variété d'espèces isotopiques pour des systèmes gazeux, liquides et solides variés.

Il est souhaitable que la progression des connaissances dans le domaine de la dynamique de l'état cristallin, ainsi que l'amélioration des techniques de mesure spectroscopiques, permette d'obtenir dans le futur, des courbes de fractionnement précises

pour différents isotopes d'intérêt géologique, en particulier pour l'oxygène des silicates. Les données obtenues expérimentalement posent en effet un certain nombre de problèmes comme on va le voir.

• *Détermination expérimentale de α*

En l'absence de données précises calculées, on s'est tourné, pour la majorité des espèces minérales, vers une mesure du fractionnement isotopique en laboratoire dans diverses gammes de température. Le principe consiste à introduire dans une « bombe » (container étanche) les deux phases entre lesquelles on désire mesurer le fractionnement isotopique pour une température donnée. L'ensemble est porté à la température désirée et au bout d'une durée variable, le système est trempé (refroidissement rapide), et les deux phases qu'il contient analysées. En menant des expérimentations de ce type dans des conditions rigoureusement identiques, mais en faisant varier le paramètre temps, on constate que les deux phases, initialement hors d'équilibre, évoluent vers l'état d'équilibre (réaction d'échange isotopique). On considère que la valeur de Δ vers laquelle tend le système lorsqu'il n'évolue plus au cours du temps représente le fractionnement d'équilibre pour la température d'expérimentation T (figure 10). En répétant l'ensemble de cette procédure pour différentes valeurs de T , on peut dériver la loi de variation du fractionnement avec la température $\Delta = f(T)$, dans la gamme de température explorée.

Les conditions idéales consistent à approcher l'équilibre dans des directions opposées (figure 10) et atteindre un taux de réaction de 100% pour l'échange isotopique. Malheureusement, la dernière condition est rarement réalisée car la cinétique de l'échange peut être lente, surtout à basse température. C'est là une des causes principales des problèmes de détermination expérimentale des fractionnements isotopiques. Pour parer à cette difficulté, les expérimentateurs ont plusieurs possibilités :

- Utilisation de minéraux broyés très finement. Des tailles de grain de l'ordre de grandeur de quelques microns sont utilisées. Cependant, l'état structural des minéraux peut être modifié par un broyage intense (défauts).
- Augmentation des vitesses d'échange isotopique. On peut y parvenir :
 - en augmentant la pression dans la bombe : des conditions fréquemment utilisées sont comprises entre 0,1 et 2 GPa. Cependant, le système peut ne plus être stable dans une certaine gamme de P et T (apparition de nouvelles phases) ;
 - en travaillant sur des systèmes minéral/fluide, dans lesquels le fluide peut être une solution saline. Beaucoup d'expérimentations concernant les $D^{18}O$ et DD ont été menées sur des systèmes minéral - H_2O ou solutions salines aqueuses. Là encore, le minéral peut se déstabiliser dans une certaine gamme de températures et pressions. Par ailleurs, l'introduction de sels peut modifier, dans certains cas, l'activité de l'isotope rare (ex: ^{18}O) dans la solution aqueuse ;
 - en travaillant sur des pseudo-réactions d'échange isotopique. Dans ce cas, un polymorphe instable du minéral à étudier est amené à recristalliser rapidement en présence de la phase fluide. Alternativement, on peut syn-

thétiser le minéral en question en introduisant ses composants dans la solution (ex : silicagel pour synthétiser du quartz). Dans les deux cas, on suppose que lors de la cristallisation ou la recristallisation du minéral, il existe une interaction complète de ses composants avec la solution et que l'équilibre est atteint. Ces approches unidirectionnelles sont dangereuses parce que l'on ne peut pas vérifier l'état d'équilibre isotopique et que des fractionnements de type cinétique peuvent intervenir.

- Extrapolation d'échanges isotopiques partiels. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour extrapoler les fractionnements mesurés dans des expériences d'échange incomplètes aux valeurs correspondant à un taux de réaction de 100%. Elles présentent toutes des possibilités de biais expérimentaux parce que la réaction isotopique peut être un processus complexe, contrôlé par plusieurs mécanismes d'échange, et que la procédure d'extrapolation vers un taux de réaction de 100% est souvent discutable.

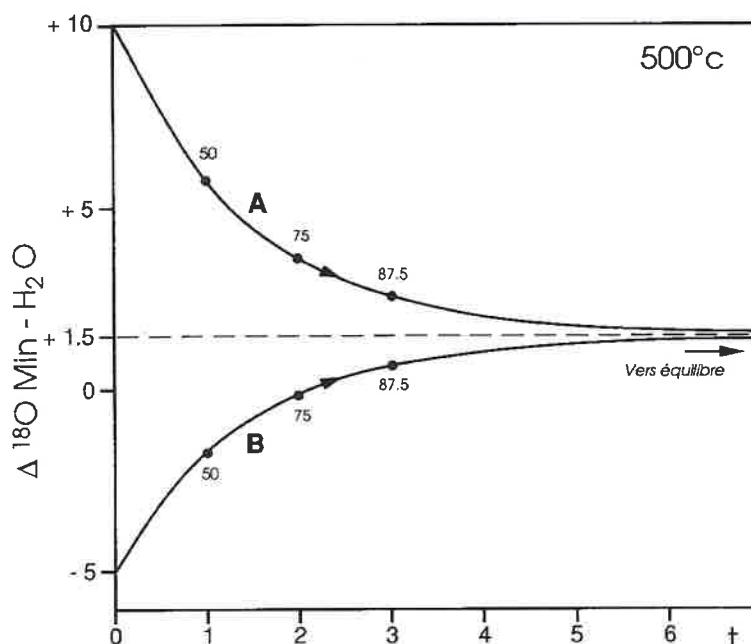


Figure 10 : Principe de la détermination expérimentale du fractionnement isotopique entre un minéral et l'eau. Le système eau-minéral hors d'équilibre est porté à la température d'intérêt (ici 500 °C) dans une enceinte étanche («bombe») et la composition isotopique des deux composants mesurée au cours du temps. Le système évolue vers un état d'équilibre par réaction d'échange isotopique (taux d'avancement de la réaction indiqué sur les courbes).

La valeur du fractionnement $\Delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{(\text{Min})} - \delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})}$ est obtenue par extrapolation vers un taux de réaction de 100%, de préférence en approchant l'équilibre dans des directions opposées (courbes A et B).

En dehors de la difficulté d'approcher un équilibre isotopique complet, d'autres problèmes peuvent entacher d'incertitudes la mesure des fractionnements isotopiques : incertitudes sur la mesure des températures, possibilité de gradients de température dans l'enceinte à réaction, diffusion d'un composant du fluide à travers les parois de l'enceinte au cours de l'expérience (ex : mesure des fractionnements D/H), variations de $f(\text{O}_2)$ qui peuvent modifier l'état d'oxydation et donc les propriétés isotopiques d'un minéral, présence de l'élément en question dans plusieurs sites cristallographiques différents d'un minéral (O des groupements OH pour les minéraux hydroxylés).

• *Calibrations empiriques*

Certains coefficients de fractionnement sont directement déduits de l'étude de systèmes naturels. Ces déterminations sont possibles si l'on peut estimer les températures de formation de tels systèmes, soit par des mesures directes (cas d'une lave, d'un fluide géothermal par exemple), soit par des méthodes indirectes, telles que la mise en œuvre de thermomètres indépendants (ex: inclusions fluides, partage élémentaire entre phases coexistantes, thermomètres isotopiques). Cette température de formation une fois connue, on mesure le fractionnement entre phases coexistantes. Le danger de telles déterminations réside dans le fait que l'on n'est pas toujours certain que l'équilibre isotopique ait été atteint à la température de formation du système. Même dans ce cas, les déterminations peuvent être erronées, si l'équilibre isotopique initial est modifié (ex : rééquilibration isotopique au cours d'un refroidissement lent d'un système).

La figure 11 donne le principe d'une calibration isotopique empirique : dans un système polyphasé où coexistent dans une large gamme de températures les phases A, B et C (A et B calibrées), on peut relier le fractionnement Δ_{A-C} (ou Δ_{B-C}) au fractionnement Δ_{A-B} . Si la variation du fractionnement avec la température obéit à une loi du même ordre pour les paires A-B, A-C et B-C (ex : en $1/T^2$), les mesures se distribuent linéairement dans un diagramme du type $\Delta_{A-B} - \Delta_{A-C}$ et permettent une détermination empirique du fractionnement pour la paire A-C dans la gamme de température où l'association A-B-C reste stable (figure 11). Le défaut majeur de cette méthode repose sur la supposition d'un équilibre isotopique global entre A, B et C, ce qui est parfois difficile à contraindre

• *Conclusion*

La difficulté d'obtenir des données de fractionnement calculées pour les phases solides a pour conséquence que, pour la plupart des espèces minérales, les coefficients de fractionnement utilisables sont dérivés de calibrations en laboratoire ou de calibrations empiriques. Ces coefficients sont donc entachés d'incertitudes et ne sont souvent obtenus que pour une certaine gamme de températures. Malgré ces limitations, les données de fractionnement disponibles sont généralement assez précises pour permettre de résoudre de nombreuses questions dans le domaine des géosciences. Le lecteur pourra trouver une compilation des principales données de fractionnement isotopique dans les ouvrages édités par Valley, Taylor et O'Neil (1986), et par Kyser (1987).

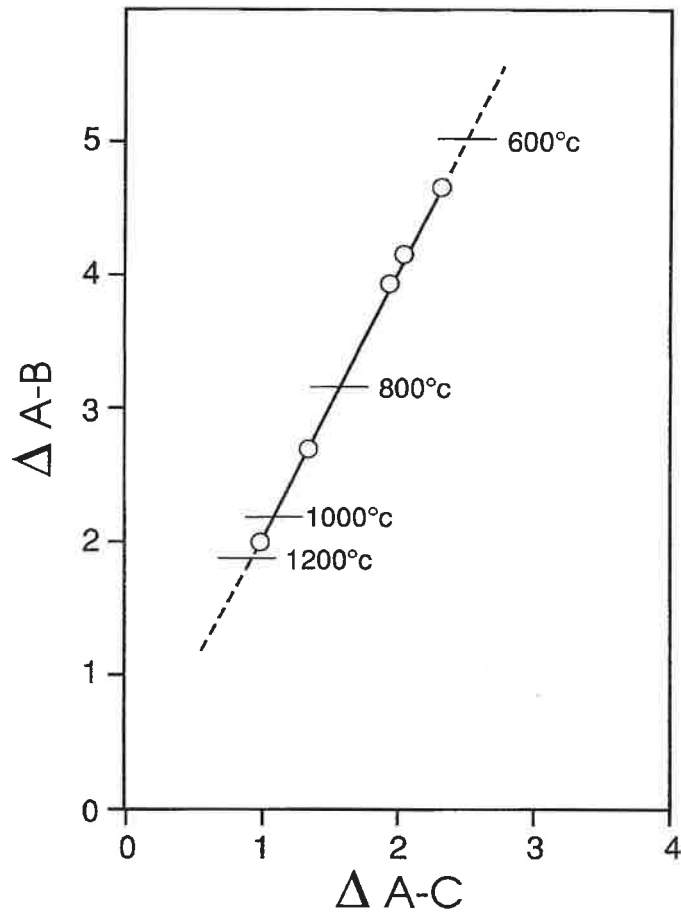


Figure 11 : Principe de calibration empirique du fractionnement isotopique sur des systèmes naturels. On mesure la composition isotopique des phases A, B, C dans différents systèmes où ces phases sont stables sur un grand intervalle de température. L'évolution linéaire observée dans le diagramme $\Delta_{A-B} - \Delta_{A-C}$ signifie que le fractionnement isotopique des deux paires A-B et A-C varie avec la température selon une loi commune (par exemple: $\Delta \propto 1/T^2$). Si la variation du fractionnement isotopique en fonction de la température est connue pour la paire A-B, on peut déduire de cette relation la variation du fractionnement Δ_{A-C} avec la température. Cette calibration empirique du fractionnement A-C suppose que dans tous les systèmes étudiés, l'ensemble A-B-C est en équilibre isotopique.

4. PRINCIPES D'UTILISATION DES TRACEURS ISOTOPIQUES

4.1 Traceurs radiogéniques

Retournons à l'exemple d'un système pauvre, illustré par le couple radionucléide (père) ^{87}Rb , nucléide radiogénique (fils) ^{87}Sr . L'équation chronométrique (8) s'écrit pour ce couple :

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + ^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} (e^{\lambda t} - 1) \quad (19)$$

Au bout d'un temps t , des systèmes possédant un rapport initial du Sr identique et évoluant en système clos, vont acquérir des rapports isotopiques du Sr différents s'ils possèdent des **rapports chimiques** Rb/Sr différents. En effet, le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ représente le rapport en concentrations $\text{Rb}_{\text{total}}/\text{Sr}_{\text{total}}$, à un facteur de proportionnalité près (proche d'une constante sauf si l'abondance isotopique de ^{87}Sr est très différente de la valeur naturelle moyenne). Le rapport isotopique du Sr (au temps actuel, par exemple) traduit donc l'existence d'un fractionnement de type chimique, concernant deux éléments de propriétés chimiques différentes (Rb et Sr) entre les différents systèmes. Au cours du temps, l'amplitude des variations du rapport isotopique entre ces différents systèmes augmente. Le rapport isotopique du Sr est donc le **traceur isotopique du fractionnement chimique Rb-Sr** : c'est un **traceur isotopique radiogénique**. La figure 12 en illustre le principe de fonctionnement.

Étudier un traceur isotopique radiogénique revient donc à étudier un rapport chimique (en concentrations) dans un milieu. On peut penser qu'il serait plus simple de mesurer directement les concentrations des éléments en question dans le milieu. En fait, bien des systèmes géologiques sont inaccessibles à un échantillonnage direct. Considérons, par exemple, le domaine de recherche visant à déterminer les propriétés chimiques du manteau terrestre : il est clair que les sites possibles d'échantillonnage direct sont très limités. On doit donc généralement étudier les échantillonnages indirects du manteau, issus de sa fusion partielle, que représentent les magmas basaltiques et roches dérivées. Si l'on travaille à partir des compositions chimiques, une complication survient alors : la composition chimique de ces témoins indirects ne peut témoigner de celle du manteau qu'à travers une connaissance précise des fractionnements chimiques intervenus depuis la source jusqu'à l'échantillon de roche étudié au laboratoire. Les opérateurs pétrogénétiques susceptibles de brouiller le message chimique sont potentiellement nombreux (différentes modalités de fusion partielle, de cristallisation, d'interaction avec des fluides...), et leurs effets ne peuvent pas toujours être bien contraints. À l'inverse, les traceurs radiogéniques des éléments lourds possèdent la propriété fondamentale de ne pas être fractionnés au cours des processus de fusion partielle ou de cristallisation. Par conséquent, la composition isotopique de ces témoins indirects du manteau fournit une image fidèle de la composition chimique du manteau source. Par ailleurs, du fait de l'évolution temporelle du rapport isotopique liée à la désintégration radioactive, l'étude des traceurs isotopiques radiogé-

niques peut fournir des renseignements sur la **durée d'existence** des caractéristiques chimiques d'un milieu. Ces traceurs isotopiques constituent ainsi des outils d'investigation très puissants en géosciences.

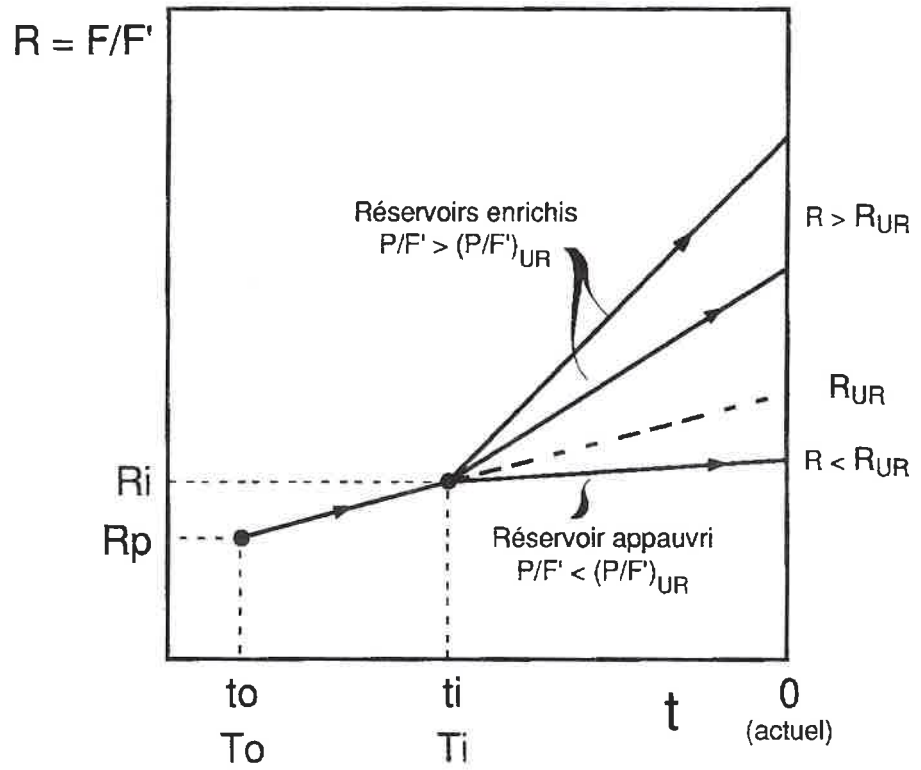


Figure 12 : Evolution du rapport isotopique d'un système pauvre au cours du temps (ex: système Rb-Sr). En abscisse, t représente le temps au sens physique, et T l'âge (temps «géologique» compté à partir de l'actuel). Le rapport isotopique F/F' ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) primordial est R_p à l'instant de formation (t_0 , âge T) de la terre silicatée globale (uniform reservoir UR), réservoir caractérisé par le rapport chimique père/fils $P/F'_{(UR)}$ ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$). Le rapport isotopique augmente avec t jusqu'à la valeur actuelle R_{UR} . Des réservoirs secondaires «enrichis» ($P/F' > P/F'_{(UR)}$) ou «appauvris» ($P/F' < P/F'_{(UR)}$), individualisés à l'âge T_i aux dépens de ce réservoir primaire, possèdent un rapport isotopique initial R_i à l'âge T_i , et un rapport isotopique actuel respectivement supérieur et inférieur à R_{UR} . La gamme des rapports isotopiques actuels traduit donc un fractionnement chimique ancien du rapport P/F' , d'âge T_i .

Les équations utilisées pour décrire ces évolutions sont les rapports isotopiques du réservoir primaire à l'âge T_i :

$$R_i = R_p + P/F'_{UR \text{ actuel}} (e^{\lambda T} - e^{\lambda T_i}) \quad \text{ou} \quad R_i = R_{\text{actuel}} - P/F'_{\text{actuel}} (e^{\lambda T_i} - 1)$$

À chaque couple élément père - élément fils susceptible de subir des fractionnements au cours de l'histoire du globe est associé un traceur isotopique impliquant l'élément fils. Le tableau 2 reporte quelques outils fréquemment utilisés en géosciences, avec de la première à la dernière colonne, le fractionnement chimique mis en jeu, le couple radionucléide père/isotope radiogénique, les types de désintégration et le traceur isotopique correspondant.

Rb/Sr	$^{87}\text{Rb} \rightarrow ^{87}\text{Sr}$	(β)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Sm/Nd	$^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$	(α)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
U/Pb	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$	($\alpha + \beta$)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$	($\alpha + \beta$)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Th/Pb	$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$	($\alpha + \beta$)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Lu/Hf	$^{176}\text{Lu} \rightarrow ^{176}\text{Hf}$	(β)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
Re/Os	$^{187}\text{Re} \rightarrow ^{187}\text{Os}$	(β)	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$

Tableau 2 : Les principaux traceurs isotopiques radiogéniques de longues périodes utilisés en Sciences de la Terre.

4.1.a TRAÇAGE ISOTOPIQUE

Dans tous les systèmes où règne l'équilibre isotopique, le rapport isotopique des éléments lourds est identique pour toutes les phases en présence. Dans ces conditions, tous les systèmes secondaires issus simultanément de la différenciation d'un système primaire commun possèdent, à l'instant de cette différenciation, le rapport isotopique de ce dernier. C'est le principe de base du traçage isotopique utilisant les isotopes radiogéniques des éléments lourds. Considérons quelques exemples classiques d'utilisation.

• *Identification de la source des matériaux ignés*

Examinons, en reprenant l'exemple du couple Rb - Sr, comment l'on peut identifier la source d'un matériau igné, une roche magmatique par exemple. La figure 13 illustre schématiquement le principe d'utilisation du traceur radiogénique. À l'issue de la période d'accrétion, la terre possède un rapport isotopique initial du Sr hérité des processus nucléosynthétiques. Ce rapport, appelé **rapport primordial** ne peut être déterminé directement à partir des matériaux terrestres. En effet, depuis sa formation, la Terre a subi de nombreux processus de différenciation, et aucun système terrestre n'a subsisté intact et capable de témoigner de cette composition isotopique initiale. On approxime donc le rapport primordial de la Terre à celui de certaines météorites. Cette approximation est justifiée par le fait que les études radiochronologiques indiquent que les météorites, la Lune et la Terre (et selon toute vraisemblance les autres composants du système solaire), se sont formés en un court intervalle de temps (quelques dizaines de millions d'années) à partir d'une nébuleuse solaire ayant un rapport isotopique du Sr relativement homogène. Les **achondrites** basaltiques sont des météorites silicatées de compositions assez semblables à celles de gabbros et basaltes terrestres. Elles sont issues de corps parents qui se sont parfois très rapidement différenciés après leur accrétion

(ex : Allègre *et al.*, 1975). Les achondrites basaltiques présentent des rapports initiaux du strontium remarquablement bas parmi les différents types de météorites, et le **BABI** (basaltic achondrites best initial), déterminé à partir de ces objets (Papanastassiou et Wasserburg, 1969) est considéré comme une bonne approximation du rapport primordial du Sr terrestre. La valeur actuellement admise du BABI est $0,69897 \pm 0,00003$, valeur établie par rapport à une référence internationale de calibration inter-laboratoires (standard N.B.S. SRM 987 : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71014$).

En fait, il existe de petites différences de rapport isotopique initial entre différents types de météorites. Ces différences pourraient correspondre à une formation aux dépens de différentes parties d'une nébuleuse légèrement hétérogène, mais on les explique actuellement mieux par des époques de formation différentes aux dépens d'une nébuleuse initialement homogène : selon le caractère plus ou moins «précoce» de l'accrétion et de la différenciation des corps parents, les météorites qui en sont issues possèdent un rapport isotopique plus ou moins «primitif» (augmentation de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ au cours du temps). Les météorites Angra dos Reis et Pueblito de Allende sont, pour l'instant, les objets possédant le plus faible rapport isotopique initial du Sr connu, rapport très légèrement inférieur au BABI.

Les modèles établis pour reconstituer la composition chimique globale de la Terre convergent vers un modèle chondritique. Les **chondrites** sont un vaste groupe de météorites dont la composition est assez représentative de celle des matériaux accrétés à partir de la nébuleuse solaire, à l'exclusion de certains éléments très volatils. Cependant le rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de la Terre globale, bien qu'estimé de façon imprécise, n'est clairement pas celui des chondrites, mais bien inférieur. Le rapport isotopique actuel du Sr de la Terre globale est assez mal défini et se situe entre 0,7045 et 0,705, valeur déduite de la corrélation grossière existant entre les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du manteau terrestre. On calcule donc une valeur approchée du rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de la Terre globale à partir de la valeur estimée de son rapport isotopique actuel du Sr et de celle du BABI, pour une évolution de 4,55 Ga (en prenant un rapport actuel de 0,70478, on obtient par exemple $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} \approx 0,087$). Cette estimation n'est pas une donnée objective mais le résultat d'un modèle. Une perte de Rb par volatilisation au cours des processus d'accrétion terrestre peut expliquer le caractère non chondritique de la Terre pour le système Rb-Sr. L'évolution du rapport isotopique du Sr de la Terre globale (**UR** : *uniform reservoir*) au cours du temps démarre donc au BABI, mais n'est pas chondritique (figure 13).

À l'instant t_1 (âge T_1) au cours de cette évolution, supposons qu'une partie du réservoir UR se différencie en deux sous-systèmes ayant un rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ respectivement supérieur (**réservoir enrichi**) et inférieur (**réservoir appauvri**) à celui de la Terre globale. À partir de ce stade, les deux réservoirs peuvent évoluer en systèmes clos pour aboutir à un rapport isotopique actuel du Sr respectivement **supérieur** et **inférieur** à celui de la référence UR (figure 13). Très grossièrement, le principal réservoir enrichi est représenté sur terre par la croûte continentale, et le principal réservoir appauvri par une portion du manteau : le **DM** (= *depleted mantle*) (figure 13). Supposons maintenant qu'à l'instant t_2 (âge T_2), se forment deux magmas granitiques, le premier (m_1) aux dépens d'une source de type DM, le second (m_2) par

refusion d'un protolithe crustal continental. Les rapports initiaux de ces deux magmas sont donc ceux de leurs sources respectives au temps t_2 , puisqu'il n'existe pas de fractionnement isotopique physico-chimique pour les isotopes des éléments lourds. À partir de la mesure des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ actuels (notés en général R_0) des deux granites, il est possible de déterminer leurs rapports initiaux à l'instant de formation, si l'on connaît leur âge, en utilisant l'équation (19). Dans la littérature, ce rapport initial est souvent noté $R_{(T)}$.

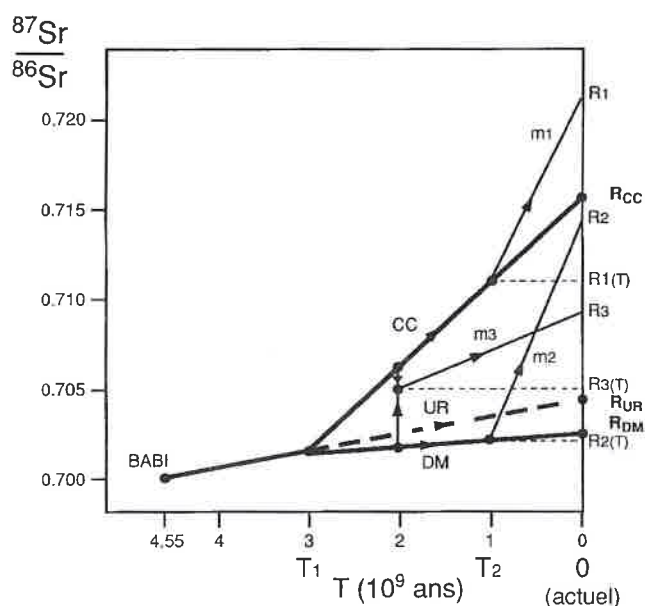


Figure 13 : Principe du traçage isotopique de la source des matériaux ignés, schématiquement illustré sur l'exemple du système Rb - Sr. A 4,55 Ga dans le passé, la terre silicatée globale (UR = uniform reservoir) possède le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ primordial BABI. A 3 Ga dans le passé, un épisode de différenciation majeur produit un réservoir enrichi (croûte continentale CC) et un réservoir complémentaire appauvri (manteau appauvri = depleted mantle DM), dont les rapports isotopiques actuels sont respectivement R_{CC} et R_{DM} . A 1 Ga dans le passé, se forment deux magmas granitiques m1 et m2 aux dépens de CC et DM, respectivement. À partir des rapports actuels de ces granites R1 et R2, on peut calculer leurs rapports isotopiques initiaux $R_{1(T)}$ et $R_{2(T)}$, en connaissant leur âge et leur rapport Rb/Sr actuel (pente des évolutions isotopiques dans le diagramme). L'identité entre ces rapports et ceux des réservoirs CC et DM à l'âge de formation des magmas peut constituer un argument de filiation génétique. Le cas du granite m3 (rapport isotopique actuel R3) illustre schématiquement un cas d'hybridation : le rapport initial $R_{3(T)}$ de ce système à son instant de formation (âge 2 Ga), est intermédiaire entre celui des deux réservoirs CC et DM dont il provient par un mécanisme de mélange.

Le **traçage isotopique** basé sur les isotopes radiogéniques consiste donc à comparer le rapport isotopique d'un système (magma dans le cas présent) au moment de sa formation à celui de ses sources potentielles. L'adéquation entre le rapport initial du magma et celui d'une source potentielle donnée n'est pas une preuve absolue de relation génétique, mais ouvre cette possibilité. À l'opposé, si la source potentielle testée possède un rapport isotopique différent de celui du magma à l'instant de sa formation,

on peut exclure un lien de parenté direct et simple entre source testée et magma. Il est utile de noter qu'un lien de parenté est d'autant mieux contraint que l'on utilise plusieurs traceurs isotopiques pouvant fournir des indications redondantes. Ceci est encore plus vrai si l'on associe des traceurs isotopiques radiogéniques et stables dont les principes de fonctionnement sont totalement différents.

- *Test de cogénéisme*

Des systèmes cogénétiques, c'est-à-dire formés à l'équilibre isotopique et simultanément aux dépens d'un réservoir commun supposé homogène, possèdent des rapports isotopiques initiaux identiques. Dans le cadre du magmatisme, de tels systèmes peuvent correspondre à un ensemble de roches générées dans un intervalle de temps bref par différents taux de fusion partielle d'une source commune, ou par la cristallisation fractionnée d'un magma parent commun.

- *Mise en évidence d'une hétérogénéité des sources*

Des matériaux d'âge identique présentant des rapports isotopiques initiaux différents sont obligatoirement issus de sources différentes. Ces sources se sont différenciées par suite de fractionnements chimiques anciens du rapport père/fils qui se sont traduits, avec le temps, en variations du rapport isotopique. Les basaltes océaniques actuels, par exemple, présentent des variations significatives des rapports isotopiques du Sr, Nd, Pb, He qui reflètent des sources mantéliques d'histoire différente. Compte tenu des rapports père/fils que l'on peut estimer pour les différents réservoirs mantéliques, les variations observées impliquent que ces réservoirs sont individualisés depuis des temps de l'ordre de grandeur du milliard d'années. La géochimie isotopique, combinée à l'étude de la distribution des éléments, principalement les éléments à comportement fortement incompatible (Chap. II), cherche à comprendre les interactions entre les différents réservoirs terrestres. La croûte continentale, contrairement au schéma simpliste illustré figure 13, ne constitue pas un seul réservoir enrichi, mais une multitude de réservoirs enrichis, d'évolution et d'âge différents. On identifie très bien des portions du manteau correspondant au réservoir appauvri de type DM aux dépens duquel s'est formé la croûte continentale, mais il existe aussi des portions du manteau qui sont moins appauvries, voire enrichies par rapport à la Terre globale. Isotopes radiogéniques et éléments en traces incompatibles sont alors des outils puissants pour identifier la nature des composants injectés dans ce type de manteau enrichi.

Les traceurs radiogéniques sont aussi utilisables dans une foule de problèmes intéressant la dynamique des réservoirs de surface. Citons quelques exemples d'utilisation : les différentes masses océaniques possèdent des compositions isotopiques du Nd variables, fonction surtout de celles des apports fluviaux, car le temps de résidence du Nd dans l'océan est court. L'âge des masses continentales situées autour d'un réservoir océanique influe donc sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de celui-ci et il est possible d'utiliser ce rapport comme traceur des circulations ou mélanges d'eaux océaniques. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ peut être aussi utilisé pour tracer la dynamique des bassins fluviaux et des lacs. Par ailleurs, en travaillant sur la variation à longue période du rapport

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates marins anciens, il est possible d'évaluer les bilans de l'érosion et de l'hydrothermalisme océanique, lesquels sont des paramètres de premier ordre conditionnant la composition isotopique du Sr océanique. Enfin, la composition isotopique du plomb peut aussi mettre en évidence les contaminations d'un milieu (sédiments, eaux océaniques, ...) par du plomb d'origine industrielle (plomb tétraéthyle utilisé comme antidétonant dans les carburants automobiles, par exemple).

- *Évolution chimique d'un réservoir*

La détermination des signatures isotopiques initiales de magmas issus d'un même type de réservoir à différentes époques, permet d'avoir accès à l'évolution chimique de ce réservoir (en termes du rapport père/fils) au cours du temps. On peut ainsi déterminer à quelle(s) date(s) et à quelle vitesse des réservoirs tels que le manteau appauvri se sont individualisés : étude des roches magmatiques issues de la fusion du manteau depuis l'Archéen (komatiites et tholéiites) jusqu'aux périodes récentes (ophiolites, basaltes océaniques actuels).

- *Remarque sur le concept de source appauvrie ou enrichie*

Le concept de source appauvrie ou enrichie est défini essentiellement sur la base du comportement des éléments dits **incompatibles** (Chap. II), c'est à dire des éléments qui ont la propriété de s'enrichir préférentiellement dans la phase liquide (magma) au cours des phénomènes de fusion partielle et cristallisation fractionnée. En reprenant l'exemple du système Rb - Sr, le caractère appauvri du manteau résiduel de type DM traduit le fait qu'au cours des processus complexes qui ont permis la production de la croûte continentale à ses dépens, le Rb s'est comporté de façon plus incompatible que le Sr. En d'autres termes, le Rb a été extrait de ce réservoir mantélique préférentiellement au Sr. Ceci étant, un réservoir appauvri peut posséder un rapport père/fils supérieur à celui de la Terre globale si l'élément fils est plus incompatible que l'élément père (ex : les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf).

4.1.b QUELQUES COMPORTEMENTS PARTICULIERS DE TRACEURS RADIOGÉNIQUES

Tous les systèmes radionucléide père / isotope radiogénique fils fonctionnent sur le principe exposé pour le couple ^{87}Rb - ^{87}Sr . Cependant, quelques systèmes possèdent des propriétés originales qu'il convient de résumer :

- *Cas du système Sm-Nd*

Le samarium et le néodyme appartiennent tous deux au groupe chimique des lanthanides. Ils possèdent donc des propriétés chimiques très voisines.

À l'opposé du système Rb-Sr, la Terre est caractérisée par une composition chondritique pour le système Sm-Nd. Le réservoir Terre globale est appelé **CHUR** (*chondritic uniform reservoir*).

Le manteau résiduel appauvri possède le rapport Sm/Nd le plus élevé. Ce type de manteau et les réservoirs de type croûte continentale (CC) possèdent donc des rap-

ports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ respectivement plus (DM) et moins (CC) radiogéniques que le CHUR. La figure 14 représente l'évolution du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ au cours du temps pour ces grands types de réservoirs en fonction de leur rapport Sm/Nd illustré par la distribution des lanthanides normalisée aux chondrites (Chap. II).

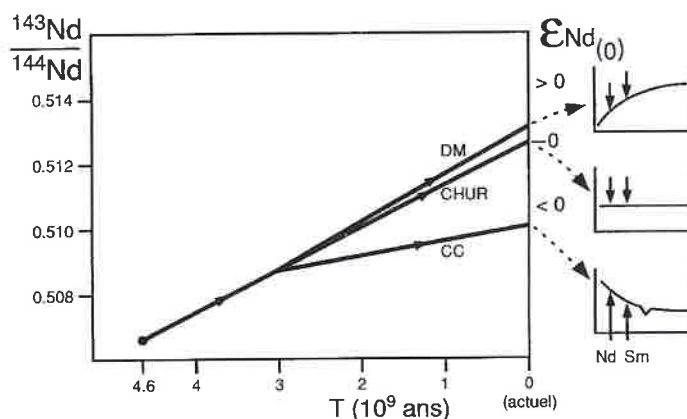


Figure 14 : Schéma de l'évolution du rapport isotopique du néodyme au cours du temps, pour la terre silicatée globale (chondritique uniform reservoir CHUR), un réservoir de type appauvri (manteau DM), un réservoir de type enrichi (croûte continentale CC). On remarque que contrairement au système Rb - Sr, le réservoir DM possède un rapport isotopique actuel plus radiogénique que le réservoir CC. Ceci résulte des abondances relatives de l'élément père (Sm) et de l'élément fils (Nd) qui sont indiquées schématiquement sur des diagrammes normalisés aux chondrites pour les trois types de réservoirs (diagrammes de Coryell-Masuda, cf. Chap. II). La notation $\epsilon_{\text{Nd}}(0)$ représente l'écart relatif pour 10000 entre le rapport isotopique actuel et celui d'un réservoir de type chondritique (CHUR).

Le système Sm/Nd possède une particularité précieuse en géochronologie. Le rapport père/fils n'est fractionné de façon importante qu'au cours des processus d'extraction de la croûte continentale à partir du manteau. Contrairement au système Rb/Sr par exemple, le rapport Sm/Nd n'est pas sensiblement fractionné au cours des processus intéressant le recyclage de la croûte continentale (érosion, métamorphisme, fusion partielle, cristallisation fractionnée). Cette relative constance du rapport Sm/Nd dans les matériaux de la croûte continentale, une fois celle-ci extraite du manteau, permet d'évaluer l'âge de cette extraction par la méthode dite des âges modèles (voir ouvrage de la collection CEA (1985), et Faure (1986)).

• Cas des systèmes U-Pb, Th-Pb

Pour ces systèmes, il existe des minéraux qui ne contiennent pas ou très peu d'élément père. Ce sont principalement des sulfures, dont le meilleur exemple est la galène (PbS). De tels minéraux, lorsqu'ils se forment, acquièrent les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ du milieu source, mais ces rapports n'évoluent plus par la suite, du fait de l'absence de l'élément père (U et Th). Ces minéraux contiennent un **plomb gelé**, qui « fossilise » en quelque sorte la composition isotopique du milieu à un instant donné (celui de la formation du sulfure). La composition

isotopique du plomb primordial de la Terre est ainsi estimée à l'aide d'un plomb gelé : c'est la composition isotopique du plomb dans la troilite (FeS) de la météorite du Cañon Diablo. Les feldspaths, dans une moindre mesure, ont aussi un comportement de type plomb gelé, car les rapports U/Pb et Th/Pb y sont généralement très faibles.

• *Cas du système Lu-Hf*

Pour ce système, à l'instar du couple Sm/Nd, c'est le DM qui présente les plus hauts rapports père/fils (Lu/Hf) et donc les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ les plus élevés. Par ailleurs, il existe un minéral, le zircon ($\text{Zr}(\text{Hf})\text{SiO}_4$), qui du fait de son faible rapport père/fils exhibe, pour les isotopes du Hf, un comportement voisin de celui du plomb gelé.

4.1.c SYSTÈMES ISOTOPIQUES COUPLÉS

De nombreux mécanismes géologiques fractionnent simultanément plusieurs rapports père/fils. Il est alors intéressant d'étudier simultanément les variations de composition isotopique de plusieurs systèmes isotopiques, parce que d'un processus géologique à l'autre, les variations isotopiques introduites peuvent être d'amplitude relative variable. Les deux espaces le plus souvent utilisés pour cette approche sont les espaces Nd-Sr et Pb-Pb.

• *Diagramme Nd-Sr*

Les compositions isotopiques du Nd et du Sr sont portées en ordonnée et abscisse, respectivement. On utilise fréquemment pour ces rapports isotopiques, la notation ϵ calquée sur la notation δ utilisée pour les isotopes stables des éléments légers :

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{Nd}} &= 10^4 (R_{\text{Ech}}/R_{\text{CHUR}} - 1) & \text{et} \\ \epsilon_{\text{Sr}} &= 10^4 (R_{\text{Ech}}/R_{\text{UR}} - 1)\end{aligned}$$

qui mesurent l'écart relatif de composition isotopique pour dix mille par rapport à celle de la Terre globale. Les ϵ_{T} sont calculés à l'instant initial de formation d'un système et leur utilisation comme traceur est identique à celle des rapports isotopiques absolus. La Terre globale est donc caractérisée dans ce diagramme par les coordonnées (0,0) et se trouve à la jonction de quatre quadrants (I à IV, figure 15), dans lesquels peuvent se retrouver des matériaux d'histoire différente, selon l'amplitude relative des fractionnements affectant les deux rapports père/fils Sm/Nd et Rb/Sr :

Quadrant I ($\epsilon_{\text{Nd}} > 0$, $\epsilon_{\text{Sr}} < 0$) : il caractérise, pour les deux systèmes isotopiques, les réservoirs de type appauvri et les matériaux qui en sont issus, typiquement le DM et les basaltes des dorsales océaniques (MORBs = *Mid Ocean Ridge Basalts*). Les processus qui produisent ce type de réservoir appauvri affectent de façon couplée les rapports Sm/Nd et Rb/Sr. Il en résulte que les réservoirs de type manteau appauvri ont tendance à se disposer selon une grossière corrélation linéaire (*mantle array*) entre un pôle extrêmement appauvri et la Terre globale.

Quadrant II ($\epsilon_{\text{Nd}} > 0$, $\epsilon_{\text{Sr}} > 0$) : il caractérise un réservoir de type appauvri pour le système Sm/Nd, et de type enrichi pour le système Rb/Sr. Typiquement, l'hydro-

thermalisme sous-marin est susceptible de déplacer la position de matériaux situés initialement dans le quadrant I (roches basaltiques à signature de type MORB) vers le quadrant II, par un mécanisme d'échange isotopique avec l'eau de mer.

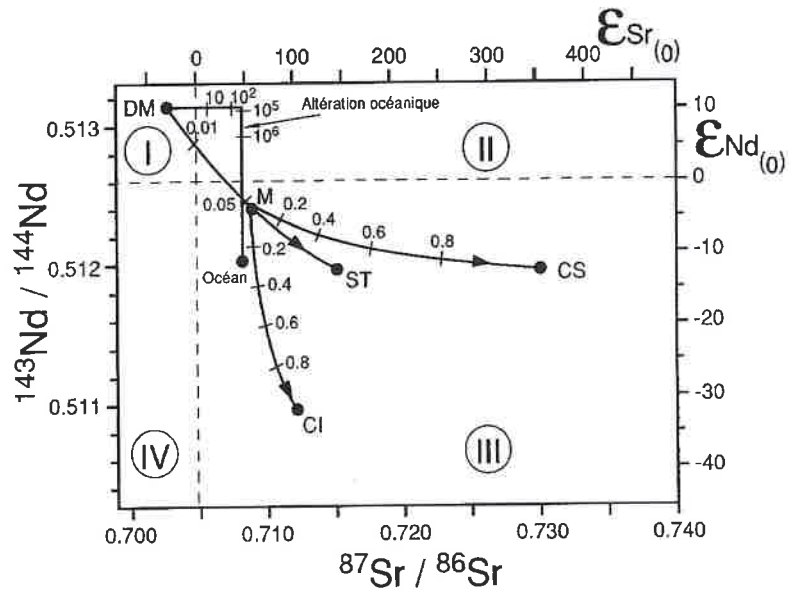


Figure 15 : Fonctionnement du diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (ϵ_{Sr}) - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (ϵ_{Nd}). Le point de coordonnées $\epsilon_{\text{Sr}} - \epsilon_{\text{Nd}}$ (0, 0) (0,70478, 0,512638 pour les rapports isotopiques) représente la position de la terre silicatée globale (UR et CHUR, respectivement). Les courbes représentées illustrent les phénomènes de mélange qui peuvent intervenir à deux niveaux pour les magmas émis en contexte de marge active.

1. Contamination à la source d'un manteau appauvri (DM) par un composant sédimentaire terrigène subducté (ST). Les magmas issus de la fusion de ce manteau montrent des variations considérables de composition isotopique pour de faibles taux de contamination (indiqués en fractions massiques sur la courbe DM-ST), ceci en raison des très faibles teneurs en Sr et Nd d'une péridotite mantellaire devant celles du contaminant.
2. Contamination crustale (mélange binaire) d'un magma (M) produit par fusion d'un manteau enrichi et deux types de contaminants crustaux : croûte continentale supérieure (CS), croûte continentale inférieure ancienne (CI). Le magma (M) produit par fusion partielle, possède la composition isotopique du manteau enrichi, et des teneurs en Nd et Sr élevées qui résultent :
 - d'un enrichissement par contamination à la source ;
 - d'un enrichissement lié à la fusion partielle et à la différenciation (Nd et Sr incompatibles).
 L'évolution des rapports isotopiques à taux de contamination croissant (indiqués en fractions massiques sur les courbes) est moins rapide que dans le cas précédent (courbes M-CS et M-CI).

L'évolution des rapports isotopiques du Sr et Nd d'un MORB altéré par hydrothermalisme océanique (réaction d'échange isotopique) est aussi figurée pour des rapporteau/roche croissants (nombres figurés sur la courbe).

Quadrant III ($\epsilon_{\text{Nd}} < 0$, $\epsilon_{\text{Sr}} > 0$) : il caractérise, pour les deux systèmes isotopiques, les réservoirs de type enrichi et les matériaux qui en sont issus, typiquement la croûte continentale. La figure 15 représente la position typique de deux variétés de croûte continentale. La croûte continentale profonde peut différer de la croûte supérieure en

ce que, à ϵ_{Nd} identique, son ϵ_{Sr} est beaucoup plus faible. Une extraction sélective de Rb durant un épisode ancien de métamorphisme granulitique ou de fusion partielle est capable d'expliquer un bas rapport Rb/Sr dans ce type de matériel. En sus de la croûte continentale, certains basaltes se trouvent dans le quadrant III, ce qui reflète une origine par fusion de portions de manteau enrichi ou une contamination par des composants issus de la croûte continentale.

Quadrant IV ($\epsilon_{Nd} < 0$, $\epsilon_{Sr} < 0$) : il caractérise un réservoir de type enrichi pour le système Sm/Nd, et de type appauvri pour le système Rb/Sr. De rares matériaux tombent dans ce quadrant dont certaines granulites très anciennes qui traduisent une source enrichie particulière (Chap. VII).

• *Diagrammes Pb-Pb*

On peut combiner les informations couplées fournies par les systèmes ^{238}U - ^{206}Pb , ^{235}U - ^{207}Pb , ^{232}Th - ^{208}Pb et les analyser dans des diagrammes combinant les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Considérons un diagramme $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, par exemple. Dans l'hypothèse où les météorites et la Terre se sont formées simultanément par accréation de matériaux issus d'un réservoir commun (systèmes cogénétiques, mêmes rapports initiaux du plomb), une évolution en système clos doit se traduire au temps actuel par l'existence d'une corrélation linéaire de type isochrone primaire, correspondant à l'âge de cette accréation. La figure 16 illustre l'évolution des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ au cours du temps dans ce cas théorique. Démarrant au rapport isotopique du plomb primordial à l'âge T de formation de la Terre, le rapport isotopique des différents systèmes croît jusqu'au temps actuel selon des courbes caractéristiques du rapport père/fils (U/Pb) actuel de ces systèmes, avec les coordonnées paramétriques :

$$\begin{pmatrix} ^{206}\text{Pb} \\ ^{204}\text{Pb} \end{pmatrix}_{\text{actuel}} = \begin{pmatrix} ^{206}\text{Pb} \\ ^{204}\text{Pb} \end{pmatrix}_{\text{T}} + \mu \left(e^{\lambda_8 T} - 1 \right) \quad (20)$$

$$\begin{pmatrix} ^{207}\text{Pb} \\ ^{204}\text{Pb} \end{pmatrix}_{\text{actuel}} = \begin{pmatrix} ^{207}\text{Pb} \\ ^{204}\text{Pb} \end{pmatrix}_{\text{T}} + \frac{\mu}{137.88} \left(e^{\lambda_5 T} - 1 \right) \quad (21)$$

où $1/137,88$ est le rapport isotopique actuel de l'uranium et μ caractérise le rapport U/Pb actuel :

$$^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}(\text{actuel}) = \mu \quad \text{et} \quad ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}(\text{actuel}) = \mu/137,88$$

La concavité de la courbe s'explique par le fait que ^{206}Pb et ^{207}Pb ne sont pas produits avec la même vitesse, puisque $\lambda^{235}\text{U} > \lambda^{238}\text{U}$ (notation λ_5 et λ_8 dans (20) et (21)).

La droite définie par les points représentatifs de la composition isotopique actuelle du plomb des différentes météorites et de la Terre globale est appelée **géochrone** et indique l'âge d'individualisation de ces systèmes, supposés cogénétiques.

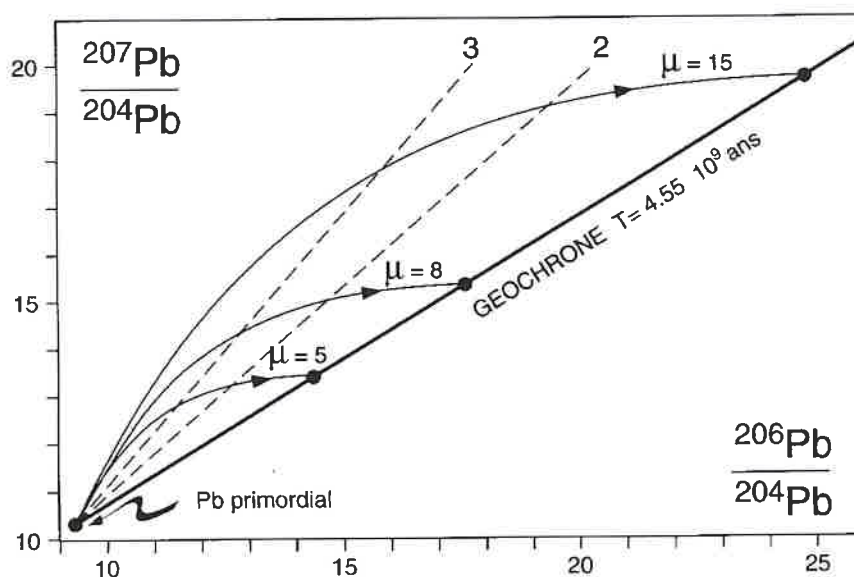


Figure 16 : Évolution théorique en système clos des rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour différents réservoirs (m différents, $m =$ rapport $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ actuel) individualisés au même instant ($T = 4,55$ Ga), à partir d'un milieu commun homogène (rapports isotopiques initiaux du plomb primordial). Dans ce modèle d'évolution, les rapports isotopiques actuels des météorites et de la terre globale doivent définir une isochrone primaire (géochrone) passant par la composition du plomb primordial (position de la géochrone indiquée en tirets aux âges 2 et 3 Ga). Les valeurs mesurées pour les météorites obéissent grossièrement à ce modèle, avec une composition du plomb primordial donnée par la troilite ($\mu = 0$) de la météorite Cañon Diablo ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,294$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,307$). Les estimations de la composition globale de la terre conduisent à la situer à proximité de la géochrone mais son âge exact ($\approx 4,5$ Ga) et son μ global (de l'ordre de 8 à 10, selon les auteurs) sont mal connus (voir texte).

Les données analytiques obéissent grossièrement à ce modèle mais, dans le détail, la situation est moins simple. Les études des météorites ont permis de valider l'approximation du plomb primordial terrestre à celui de Cañon Diablo. Par contre, le rapport μ de la Terre globale est plus difficile à contraindre précisément, aucun échantillon « primitif » de cette Terre globale n'étant a priori disponible. La position exacte de la géochrone est donc très dépendante des valeurs choisies pour μ et l'âge de la Terre. Différents modèles sont avancés pour expliquer les données sur la composition isotopique du plomb terrestre et météoritique et sont d'importance fondamentale pour le budget du système U/Pb terrestre, l'âge d'accrétion et de différenciation générale de la Terre. On peut consulter Roth et Poty (1985), Faure (1986), et le chapitre IX du présent ouvrage pour les références concernant ces approches.

Supposons qu'à l'âge T_i (modèle d'évolution à deux stades), s'individualisent simultanément plusieurs réservoirs secondaires de m différents. À partir de rapports initiaux communs qui sont ceux atteints par le milieu 1 à ce stade, les rapports isotopiques de ces sous-systèmes croissent jusqu'au temps actuel selon des courbes distinctes (figure 17). Si chacun de ces réservoirs secondaires est resté clos, les rapports

isotopiques actuels correspondants s'alignent selon une droite (isochrone secondaire). À partir des équations (20) et (21), on peut écrire dans ce cas :

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{T_i} &= \mu \left(e^{\lambda_8 T_i} - 1 \right) \\ \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{actuel}} - \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{T_i} &= \frac{\mu}{137.88} \left(e^{\lambda_5 T_i} - 1 \right) \end{aligned}$$

La pente de l'isochrone secondaire est donc $1/137,88 (e^{\lambda_5 T_i} - 1)/(e^{\lambda_8 T_i} - 1)$ et permet de calculer l'âge T_i de la différenciation. Notons qu'un plomb gelé (une minéralisation en galène, par exemple) isolé à partir du milieu primaire en même temps que les réservoirs secondaires, représente le rapport initial de ces réservoirs à l'âge T_i . L'isochrone secondaire passe par le point représentatif de cette galène (figure 17).

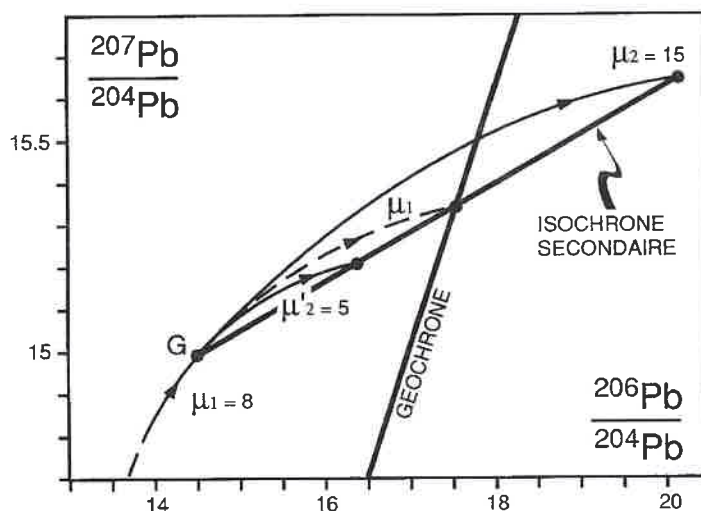


Figure 17 : Evolution théorique des rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour un modèle à deux stades. À l'âge T_i , le réservoir primaire (μ_1) se différencie en deux sous-systèmes ($\mu_2 > \mu_1$ et $\mu'_2 < \mu_1$), possédant des rapports initiaux correspondant aux coordonnées du point G et évoluant en systèmes clos. Les rapports isotopiques actuels de ces sous-systèmes définissent une droite (isochrone secondaire définissant l'âge T_i) et se situent respectivement au delà et en deçà de la géochrone. Les rapports isotopiques initiaux de ces sous-systèmes sont donnés éventuellement par un plomb «gelé» ($\mu = 0$), une galène cogénétique par exemple. Dans ce cas théorique de modèle à deux stades, le point G représente aussi l'intersection entre l'isochrone secondaire et la géochrone construite à l'âge T_i .

Si l'évolution d'un réservoir obéit à un modèle à deux stades, tel que ci-dessus, on peut calculer la valeur de m_1 puisque, à partir de la connaissance du rapport isotopique initial du stade 2, on a :

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{T_i} = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_T + \mu_1 \left(e^{\lambda_8 T} - e^{\lambda_8 T_i} \right)$$

où T est l'âge de la Terre et $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_T$, la composition isotopique du plomb pour $t = T$, c'est à dire le plomb primordial. La composition isotopique du plomb du réservoir mantellique (échantillonné par les minéraux sulfurés qui en sont issus) s'explique assez bien par un modèle d'évolution global du système terrestre à deux stades, à partir d'un réservoir initial commun dont l'évolution isotopique démarre à 4,57 Ga au plomb primordial, et une différenciation de la croûte continentale à 3,7 Ga (modèle dit « de Stacey et Kramers »; voir Roth et Poty, 1985 et Faure, 1986).

Des rapports isotopiques du plomb différents impliquent donc que les réservoirs correspondants ont intégré au cours du temps des évolutions différentes (en termes de μ et de t), en deux stades ou plus. Le traçage isotopique utilisant les isotopes du plomb est un outil extrêmement puissant en géochimie, tout particulièrement en ce qui concerne l'histoire des réservoirs mantéliques. Outre les phénomènes magmatiques qui fractionnent le rapport père/fils, les hétérogénéités du manteau sont aussi créées par des contaminations à la source impliquant des matériaux de nature et d'âge variés (ex : croûte océanique et sédiments subductés). Ces processus peuvent être révélés par les isotopes du plomb même pour des taux de contamination infimes (quelques %), car les rapports de concentration entre contaminant et manteau pour U et Pb peuvent être très élevés. Par ailleurs, l'adjonction du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ permet l'étude du fractionnement entre les deux éléments pères Th et U.

4.1.d PHÉNOMÈNES DE MÉLANGES ET CONTAMINATIONS

Les rapports père/fils ne sont pas fractionnés uniquement par des processus internes à un réservoir (ex : fusion partielle, cristallisation fractionnée, évaporation...). Ils peuvent aussi varier dans les réservoirs (ou les matériaux qui en dérivent), par suite de processus de mélange tels que :

- mélanges binaires
- contamination sélective
- contamination par assimilation-cristallisation fractionnée couplées (AFC : assimilation-fractional crystallization).

Nous ne nous étendrons pas sur ces mécanismes qui sont déjà exposés en **Chap. II et III** Rappelons seulement que les éléments correspondant au père ou au fils d'un système isotope radioactif / isotope radiogénique sont soumis à ces lois de mélange. Considérons la variation de concentration d'un élément (ex : Sr) et la variation du rapport isotopique correspondant (ex : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) au cours d'un processus de mélange binaire. Si les rapports isotopiques des deux composants A et B ne sont pas trop différents, la masse atomique de l'élément Sr et l'abondance isotopique de ^{86}Sr dans A et B peuvent être considérées comme constantes (approximation justifiée dans la plupart des cas naturels). Dans ce cas, les bilans de masse imposent pour un processus de mélange binaire que :

$$R_m = \frac{x_A C_A R_A + x_B C_B R_B}{x_A C_A + x_B C_B} \quad \text{et :} \quad (22)$$

$$C_m = x_A C_A + x_B C_B$$

où x , C , et R représentent respectivement, la fraction massique dans le mélange ($x_A + x_B = 1$), la concentration de l'élément concerné, et le rapport isotopique, et où les indices m , A , et B se rapportent au mélange et à ses composants.

Dans un diagramme $R_m - C_m$, le graphe de la fonction $R_m = f(C_m)$ est une hyperbole. De même, un phénomène de mélange binaire se traduit par une hyperbole dans un diagramme $R_{1m} - R_{2m}$ où les indices 1 et 2 se rapportent à deux éléments différents (ex : Sr et Nd). Un mélange ne peut se traduire par une droite dans ce type de diagramme que pour le cas très improbable où les rapports de concentrations élément 1 et 2 sont identiques dans les deux composants du mélange :

$$\frac{C_{1A}}{C_{1B}} = \frac{C_{2A}}{C_{2B}}$$

4.1.e RÉACTIONS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE

Le rapport isotopique peut aussi varier par suite d'une réaction d'échange isotopique entre deux ou plusieurs phases de rapports isotopiques différents. À l'équilibre, le rapport isotopique final est égal pour toutes les phases en présence et dépend de celui de chacun des composants ainsi que du bilan de masse. Pour un système à deux composants A et B , cette équilibration isotopique est décrite, pour un système fermé par exemple, par l'équation du mélange binaire (22) (avec les mêmes approximations) :

$$R = \frac{x_A C_{0A} R_{0A} + x_B C_{0B} R_{0B}}{x_A C_{0A} + x_B C_{0B}}$$

où C_0 et R_0 se rapportent respectivement à la concentration et au rapport isotopique des composants initiaux (avant l'équilibration). Cette équation reste valable si les concentrations C_A et C_B à l'issue de l'équilibration sont différentes des concentrations initiales. En effet, l'établissement d'un équilibre chimique au cours de l'interaction impose que (Chap. II) :

$$\frac{C_A}{C_B} = K_D \neq \frac{C_{A0}}{C_{B0}}$$

mais la conservation de la masse pour un système fermé implique que :

$$x_A C_A + x_B C_B = x_A C_{0A} + x_B C_{0B}$$

L'interaction entre eau de mer et croûte océanique au cours de l'hydrothermalisme affectant les dorsales océaniques est un exemple de réaction d'échange isotopique (en général en système ouvert). La figure 15 représente les effets isotopiques de ce processus d'échange dans un espace $\epsilon_{Nd} - \epsilon_{Sr}$, où les matériaux altérés se retrouvent déplacés du quadrant I au quadrant II, par augmentation de R_{Sr} à R_{Nd} constant. Ceci résulte d'un effet de bilan très différent pour les éléments Sr et Nd. La contamination de la croûte océanique par du Sr marin de rapport isotopique assez élevé ($^{87}Sr/^{86}Sr$ actuel $\approx 0,709$) est significative pour des rapports eau/roche de l'ordre de quelques unités, car la teneur en Sr de l'eau de mer n'est pas négligeable (≈ 8 ppm). Par contre,

l'eau de mer étant très pauvre en Nd ($\approx 2,6 \cdot 10^{-6}$ ppm) devant les roches de la croûte océanique, le rapport isotopique du Nd de ces dernières ne peut être affecté de façon significative que pour des rapports eau/roche $> 10^5$, valeurs très supérieures à celles qui interviennent dans l'hydrothermalisme océanique. La composition isotopique du Nd de la croûte océanique reste donc insensible à ce processus, lequel contrôle cependant profondément la chimie de l'océan et de la croûte océanique (Chap. XII).

4.2 Traceurs isotopiques stables des éléments légers

Le domaine d'application des isotopes stables est très large, particulièrement en ce qui concerne le traçage isotopique. Ce paragraphe ne constitue donc qu'un résumé des grands types de comportements et d'applications qui seront utiles à la compréhension des chapitres ultérieurs.

Les isotopes stables sont utilisés dans trois grands domaines d'application en Sciences de la Terre :

- Thermométrie absolue
- Traçage de l'origine des matériaux
- Interactions fluides / roches et magmas

4.2.a APPLICATIONS THERMOMÉTRIQUES

Le fractionnement des isotopes stables des éléments légers étant fonction de la température et indépendant de la pression, ces isotopes sont tous potentiellement des paléothermomètres. Il est possible de déterminer la température à laquelle s'est établi un équilibre isotopique à plusieurs conditions :

- le système doit contenir au moins deux phases ;
- l'équilibre isotopique doit avoir été réalisé lors de l'événement dont on recherche la température, et cet état d'équilibre intégralement préservé ;
- la dépendance à la température du fractionnement isotopique entre les phases doit être connue pour les phases considérées, dans la gamme de température d'intérêt ;
 - les phases considérées doivent posséder un fractionnement isotopique dépendant de la température (certains systèmes présentent un fractionnement constant dans une large gamme de température et sont donc inutilisables).

L'existence d'un équilibre isotopique correspondant à l'événement thermique considéré (en général, le pic température) peut être difficile à démontrer. Des arguments indirects peuvent être utilisés. Pour des assemblages minéraux par exemple, ce seront des critères morphologiques ou chimiques, tels que l'absence de bordures réactionnelles ou de variations de composition chimique aux contacts entre minéraux. L'existence de telles zonations chimiques peut signifier, en effet, que le système a pu se rééquilibrer isotopiquement en dessous du pic de température, par exemple au cours de la période de refroidissement (diffusion chimique et isotopique). Il est possible aussi de vérifier l'existence de l'équilibre isotopique dans un système, si les températures dérivées à partir de toutes les paires de phases possibles sont concordantes. Un minimum de trois phases coexistantes et calibrées est donc nécessaire.

Parmi les isotopes stables utilisables comme thermomètres, les isotopes de l'oxygène sont fréquemment utilisés à cause de la présence assez ubiquiste de cet élément dans les matériaux terrestres. Sur les fluides géothermaux, les températures isotopiques mesurées peuvent être supérieures aux températures d'émergence. Elles sont alors de bons indicateurs des températures maximum régnant dans le réservoir, car un refroidissement du fluide peut exister au cours de sa remontée, alors que les thermomètres isotopiques n'ont pas le temps de se rééquilibrer au cours du refroidissement pour des raisons de cinétique d'échange isotopique. Sur des systèmes trempés tels que les matériaux volcaniques, la thermométrie isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fournit en général des résultats cohérents avec ceux d'autres méthodes thermométriques (dont la mesure directe *in situ*). Sur des systèmes plutoniques ou métamorphiques, caractérisés généralement par un refroidissement lent en présence d'une phase fluide, les fractionnements isotopiques entre minéraux coexistants révèlent fréquemment :

- soit un état de déséquilibre général,
- soit des températures d'équilibration inférieures,
 - soit au maximum de température atteint pendant le métamorphisme,
 - soit au solidus du magma.

Ces effets sont attribués à des phénomènes de rééquilibration rétrograde entre minéraux au cours du refroidissement, facilités par la présence d'un fluide oxygéné dont l'eau est souvent un composant important. Ce fluide, mobile ou stationnaire, situé dans l'espace intergranulaire, peut constituer un vecteur d'oxygène permettant l'échange entre minéraux sur des distances bien supérieures aux dimensions propres de ces minéraux. Par ailleurs, la présence de cette phase fluide peut influencer sur la cinétique de l'échange isotopique : les expériences d'échange isotopique en laboratoire mettant en jeu une phase minérale et un fluide chimiquement en déséquilibre avec ce dernier (ex : feldspath potassique - solution aqueuse contenant l'ion Na^+) montrent une cinétique d'échange plus élevée liée à des processus de dissolution/reprécipitation à l'interface cristal-solution.

Les phénomènes de déséquilibre isotopique fournissent la possibilité d'avoir accès à la constante de temps de certains phénomènes géologiques. Considérons, par exemple, l'effet du refroidissement sur la composition isotopique de l'oxygène dans un système igné. La dépendance à la température du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène est de la forme (relation d'Arrhenius) :

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

où D_0 est le facteur pré-exponentiel (terme peu dépendant de T , assimilé à une constante), E l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. On peut déterminer E et D_0 à partir d'expériences de diffusion en laboratoire ($\ln D$ mesuré varie linéairement en fonction de $1/T$). On constate que d'un minéral à l'autre, l'énergie d'activation, et par conséquent la dépendance de D à la température, peuvent être très variables. Dans un système polyminéral en refroidissement lent (système plutonique ou métamorphique), l'ensemble des minéraux se rééquilibre à température décroissante jusqu'au stade où l'un d'entre eux atteint sa « température de fermeture » (**température modèle** à laquelle on peut considérer que le minéral cesse d'échanger avec le reste du système car son coefficient de diffusion est devenu très faible). Ce minéral

conserve alors le $\delta^{18}\text{O}$ qu'il a atteint à ce stade alors que le reste du système poursuit sa rééquilibration isotopique interne jusqu'à la température de fermeture d'un autre minéral, et ainsi de suite. Le résultat est un état de déséquilibre à partir duquel on peut estimer la vitesse de refroidissement, si l'on connaît plusieurs paramètres critiques :

- le mode de la roche,
- la taille et la géométrie des cristaux (D est parfois anisotrope pour certains minéraux),
- la variation de D avec T pour les espèces considérées.

On pourra trouver dans l'ouvrage édité par Valley, Taylor et O'Neil (1986), une discussion de ce type d'effets cinétiques (Cole et Ohmoto, chap. 2).

Une application thermométrique très importante des isotopes de l'oxygène est la paléothermométrie des domaines marins. L'initiateur de cette utilisation fut H. Urey, et sous son impulsion, cette méthode a connu un grand développement, en particulier grâce aux travaux de pionniers du groupe de S. Epstein à Chicago. Son principe repose sur la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates, phosphates ou de la silice précipitée (ou sécrétée par des organismes marins) en équilibre avec le réservoir océanique. Le fractionnement entre ces espèces et l'eau est fonction de la température, et la détermination de ces coefficients de fractionnement ($\alpha = R/R_{\text{H}_2\text{O}}$) a fourni des équations thermométriques de la forme, par exemple pour le système calcite- H_2O :

$$t^\circ\text{C} = A + B(\delta_{\text{Ca}} - \delta_{\text{H}_2\text{O}}) + C(\delta_{\text{Ca}} - \delta_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

où A, B, C sont des constantes.

Dans les cas où l'on peut démontrer que la composition isotopique du réservoir océanique est restée identique à sa valeur actuelle ($\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, par définition (SMOW)), la mesure du seul δ_{Ca} fournit la température de formation dans le milieu océanique. Ces méthodes, souvent appliquées à des carbonates marins, sont d'un grand intérêt pour la climatologie et la dynamique marine, mais assez délicates à mettre en œuvre. Parmi les principales difficultés à prendre en compte, on peut citer dans l'exemple des carbonates :

- le fait que les coefficients thermométriques A, B et C peuvent différer d'une espèce animale à l'autre suivant la nature du carbonate sécrété (associations parfois de calcite et d'aragonite dont les coefficients thermométriques sont différents). Des équations thermométriques spécifiques sont donc établies empiriquement pour certaines de ces espèces.
- le fait que les sécrétions de certaines espèces vivantes ne s'effectuent pas en équilibre avec le réservoir marin mais intègrent des fractionnements variables liés à des processus métaboliques.
- le fait que la composition isotopique initiale du matériau marin a pu être altérée postérieurement (au cours de la diagenèse du sédiment hôte, par exemple).
- le fait que la composition isotopique du réservoir marin a pu différer dans le passé, de la composition actuelle (SMOW). Un résultat particulièrement important de ce type d'approche est le fait que $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates marins archéens est nettement plus faible que celui des carbonates marins modernes. Ceci peut signifier

que l'océan archéen possédait un $\delta^{18}\text{O}$ très nettement inférieur à 0, ou des températures beaucoup plus élevées qu'actuellement.

Les isotopes stables des précipitations atmosphériques sont aussi un outil très puissant en paléoclimatologie. Le δD et le $\delta^{18}\text{O}$ des glaces polaires sont fonction de la température terrestre globale. La connaissance empirique de ces fonctions permet d'apporter des données thermométriques fondamentales sur les climats anciens, grâce à l'étude des carottages effectués dans les calottes polaires (Chap. XVIII).

Pour une base bibliographique de départ concernant les multiples utilisations des isotopes stables en paléothermométrie des milieux de la surface terrestre, le lecteur peut consulter l'ouvrage de Faure (1986), l'ouvrage édité par Taylor, O'Neil et Kaplan (1991) en hommage à S. Epstein, et le chapitre XVIII du présent livre.

4.2.b TRAÇAGE DE L'ORIGINE ET DE L'HISTOIRE DES MATÉRIAUX

Les différents réservoirs terrestres peuvent être caractérisés par leur composition isotopique pour certains éléments légers. La mesure de la composition isotopique d'un matériau géologique peut donc servir à caractériser sa source. Cependant, à la grande différence des traceurs isotopiques radiogéniques, des fractionnements isotopiques accompagnent en général l'individualisation d'un matériau (extrait) à partir d'un réservoir source. Les rapports isotopiques de l'extrait et de sa source sont donc, en général, différents. L'utilisation des traceurs isotopiques stables des éléments légers doit prendre en compte l'histoire isotopique du matériau et tous les fractionnements intervenus au cours de sa formation. Résumons les grands types de comportement auxquels on peut s'attendre.

• *Réservoir isotopique infini*

Vis-à-vis de l'élément considéré, le réservoir est infini (en pratique très grand) devant l'extrait, c'est à dire que le rapport isotopique du réservoir n'est pas modifié par la soustraction d'un extrait de rapport isotopique différent : il n'y a pas d'effet de bilan.

Soient n_2 et n_1 (n_{20} et n_{10} à l'instant initial), n'_2 et n'_1 , les nombres d'atomes de l'isotope 2 et 1 dans le réservoir et l'extrait, respectivement. Les rapports isotopiques sont donc :

$$\begin{aligned} R_0 &= n_{20}/n_{10} \text{ au temps } t = 0, \\ R &= n_2/n_1 \text{ au temps } t \text{ (réservoir), et} \\ R' &= n'_2/n'_1 \text{ au temps } t \text{ (extrait).} \end{aligned}$$

À tout instant de l'évolution du réservoir, on a :

$$\begin{aligned} n'_2/n'_1 &= \alpha n_2/n_1 \\ \text{et : } n_2/n_1 &= n_{20}/n_{10} \\ R' &= \alpha R_0 \end{aligned}$$

où α est le coefficient de fractionnement extrait/réservoir (d'équilibre ou cinétique).

À titre d'exemple, la précipitation d'un carbonate marin s'effectue selon un comportement de type réservoir infini pour l'océan du point de vue de l'élément O. Aux températures régnant dans ce milieu, la calcite précipitant à l'équilibre est enrichie en ^{18}O par rapport à l'eau, mais la proportion d'oxygène soustraite au réservoir océanique est infinitésimale, et incapable d'introduire une variation significative du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de ce dernier.

Réservoir isotopique limité

Dans ce cas, la soustraction de l'extrait modifie continuellement le rapport isotopique du réservoir (effet de bilan). On peut avoir deux cas de figures extrêmes.

Équilibre isotopique global

À tout instant, la totalité du matériau reste en équilibre avec la totalité du réservoir résiduel (mêmes symboles que ci-dessus) :

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \alpha \frac{n_2}{n_1}$$

L'effet de bilan prend en compte la conservation des nombres d'atomes au cours de la réaction, soit :

$$\begin{aligned} n'_2 &= n_{20} - n_2 \text{ et,} \\ n'_1 &= n_{10} - n_1 \end{aligned}$$

donc :

$$\frac{(n_{20} - n_2)}{(n_{10} - n_1)} = \alpha \frac{n_2}{n_1}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{n_{20}}{n_{10}} = \frac{n_1}{n_{10}} \cdot \frac{n_2}{n_1} + \frac{(n_{10} - n_1)}{n_{10}} \cdot \frac{n'_2}{n'_1}$$

Lorsque l'on peut négliger l'isotope 2 devant l'isotope 1 beaucoup plus abondant, on remarque que n_1/n_{10} représente la fraction massique restante du réservoir (F), et $(n_{10} - n_1)/n_{10}$ la fraction massique de l'extrait, autrement dit le degré d'avancement de la réaction (1 - F).

Donc :

$$R' = \frac{(R_0 - FR)}{1 - F}$$

et puisque $R' = \alpha R$,

$$R = \frac{R_0}{F + \alpha(1-F)} \text{ pour le réservoir résiduel}$$

$$R' = \frac{\alpha R_0}{F + \alpha(1-F)} \text{ pour l'extrait}$$

soit en unités δ , et avec l'approximation logarithmique $\alpha \approx 1 + 10^{-3} \Delta$ (18), acceptable tant que les δ sont petits :

$$\delta \approx \frac{10^3 + \delta_0}{1 + 10^{-3} \Delta(1-F)} - 10^3$$

$$\delta' \approx \delta + \Delta$$

Dans les problèmes géochimiques, on utilisera donc ces relations (figure 18) pour déterminer si un matériau de composition isotopique δ' peut constituer l'extrait correspondant à un réservoir de composition isotopique initiale δ_0 , pour un taux d'extraction de $(1 - F)$, extraction accompagnée d'un fractionnement d'équilibre de coefficient α (supposé connu à la température considérée).

À titre d'exemple, la fusion partielle du manteau ou de la croûte continentale, obéit sensiblement à ce type de comportement (voir aussi le chap. II, où des équations similaires décrivent le comportement des éléments en traces dans ces processus).

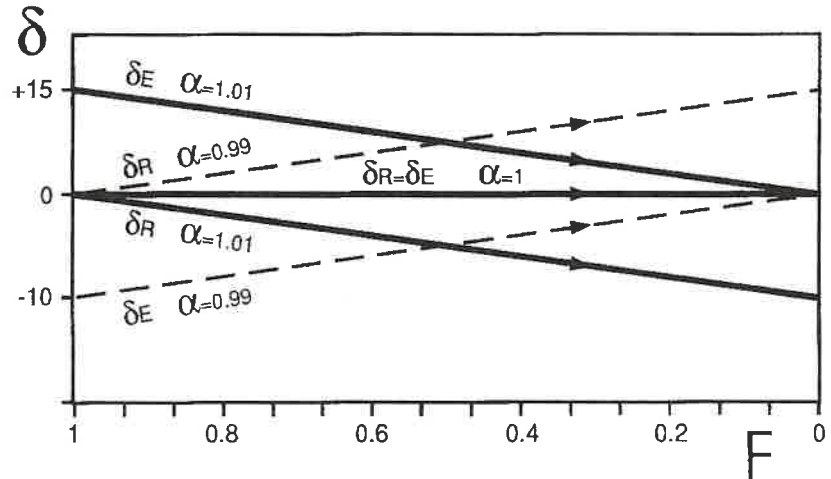


Figure 18 : Evolution de la composition isotopique d'un réservoir (δ_R) et de l'extrait (δ_E) dans le cadre d'un processus d'équilibre global pour : $\alpha_{\text{Ext-Rés}} > 1$, $\alpha_{\text{Ext-Rés}} = 1$, $\alpha_{\text{Ext-Rés}} < 1$, et une composition isotopique initiale du réservoir $\delta_{0R} = 0$ (voir texte). F représente la fraction restante du réservoir et $(1-F)$ le degré d'avancement de la réaction.

Extraction continue du matériau (Loi de distillation de Rayleigh)

À tout instant, la fraction infinitésimale d'extrait formée est soustraite au réservoir et ne peut se rééquilibrer avec lui. Le fractionnement instantané lors de l'extraction peut être du type fractionnement d'équilibre ou plus fréquemment de type cinétique.

On a :

$$dn'_2/dn'_1 = \alpha n_2/n_1$$

or :

$$dn'_2 = -dn_2 \text{ et } dn'_1 = -dn_1$$

d'où :

$$dn_2/dn_1 = \alpha n_2/n_1$$

par intégration (α supposé constant au cours du processus) :

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{n_{20}}{n_{10}} \left(\frac{n_1}{n_{10}} \right)^{\alpha-1}$$

soit :

$$R = R_0 F^{\alpha-1} \text{ pour le réservoir résiduel}$$

où $F = (n_1/n_{10})$ est la fraction restante du réservoir, si l'on peut négliger l'isotope 2 devant l'isotope 1, comme dans le cas précédent.

Rapportée à la notation δ , cette expression devient :

$$\delta = (\delta_0 + 10^3) F^{\alpha-1} - 10^3$$

ou, avec l'approximation logarithmique (18) :

$$\delta \approx \delta_0 + \Delta \ln F$$

L'extrait instantané possède à tout instant la composition isotopique :

$$R' = \alpha R_0 F^{(\alpha-1)}$$

soit en notation δ :

$$\delta' = \alpha (\delta_0 + 10^3) F^{\alpha-1} - 10^3$$

ou :

$$\delta' \approx \delta_0 + \Delta (\ln F + 1) \text{ (avec approximation)}$$

Ce type de comportement est fréquent en géochimie et correspond souvent à un processus d'extraction lié à un changement de phase. La **crystallisation fractionnée** d'un magma est correctement décrite par ce modèle (traceur $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), avec un fractionnement d'équilibre entre solide et liquide. Dans ce cas, ce sont des propriétés de diffusion (diffusion des isotopes beaucoup plus lente dans le solide que dans le liquide) ou des paramètres mécaniques (soustraction continue des cristaux formés, sous l'action de la gravité, par exemple) qui empêchent une rééquilibration continue de l'ensemble extrait/réservoir résiduel et impliquent un comportement de type distillation de Rayleigh. Les processus de **précipitations atmosphériques** H_2O vapeur \rightarrow H_2O liquide (traceurs $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et D/H, voir **Chap. XVIII**) obéissent à ce modèle, accompagnés de fractionnements d'équilibre. Les processus de **dénitrification** chimique ou biologique $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ (traceur $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), la **réduction bactérienne ou chimique des sulfates** $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ (traceur $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) obéissent assez bien à ce modèle, accompagnés par des fractionnements de type cinétique (notons que pour l'élément S, l'isotope ^{34}S possède une abondance isotopique (4,21 %) non négligeable, et que le formalisme de type loi de Rayleigh n'est qu'une approximation grossière, particulièrement quand $F \rightarrow 0$).

Un test graphique d'un comportement de type distillation de Rayleigh est illustré par la figure 19 où l'on reporte le δ mesuré pour un système en fonction de $\ln F$ ((1-F) est le taux d'avancement de la réaction ou du processus). Notons que ce type de comportement est capable d'introduire des **variations considérables de rapport isotopique pour des taux de réaction importants** (théoriquement infinies lorsque $F \rightarrow 0$).

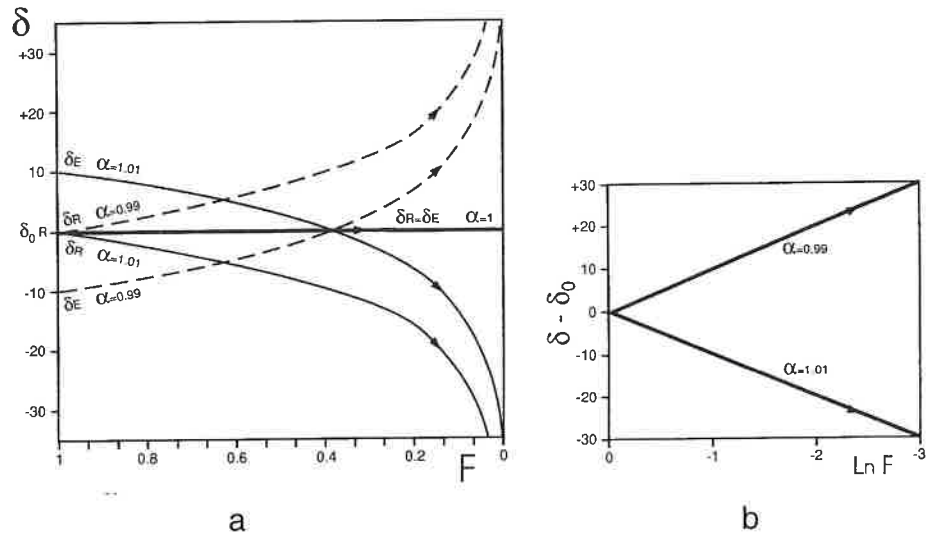


Figure 19a : Évolution de la composition isotopique instantanée d'un réservoir (δ_R) et d'un extrait (δ_E) au cours d'un processus de type distillation de Rayleigh (voir texte) pour $\alpha_{\text{Ext-Rés}} > 1$, $\alpha_{\text{Ext-Rés}} = 1$, $\alpha_{\text{Ext-Rés}} < 1$, et une composition isotopique initiale du réservoir $\delta_{0R} = 0$. F représente la fraction restante du réservoir et $(1-F)$ le degré d'avancement de la réaction. On remarque que pour $\alpha \neq 1$, les variations de composition isotopique deviennent importantes quand $F \rightarrow 0$.

Figure 19b : Evolution de la composition isotopique d de l'extrait ou du réservoir instantanés (δ_0 = composition isotopique initiale) en fonction de $\ln F$. Une telle évolution linéaire est un diagnostic d'une évolution de type distillation de Rayleigh.

En fait, dans beaucoup de processus géochimiques, ce que l'on observe en réalité est souvent l'**extrait cumulé** issu d'un processus réactionnel : accumulation des cristaux d'origine magmatique, de l'azote, des eaux de pluie, des sulfures « instantanés », pour reprendre les exemples précédents. La composition isotopique R'^* de l'extrait cumulé jusqu'au stade F est obtenue en intégrant l'expression :

$$R'^* = \int_1^F \alpha R_0 f^{\alpha-1} df$$

ou en écrivant l'équation de bilan au stade F :

$$R_0 = FR + (1 - F) R'^*$$

soit :

$$R'^* = R_0 \frac{1 - F^\alpha}{1 - F}$$

Le **fractionnement global** est alors respectivement, entre extrait cumulé

• et réservoir résiduel :
$$\theta = \frac{R'^*}{R} = \frac{1 - F^\alpha}{(1 - F)F^{\alpha-1}}$$

- et réservoir initial :

$$\theta = \frac{R'^*}{R_0} = \frac{1-F^\alpha}{1-F}$$

Dans ce dernier cas, on constate que le fractionnement effectif extrait/réservoir initial varie entre les valeurs limites α ($F \rightarrow 1$, coefficient de fractionnement instantané, taux de réaction infinitésimal) et 1 ($F \rightarrow 0$, pas de fractionnement, réaction totale).

• *Remarque sur l'utilisation des isotopes de l'oxygène en magmatologie*

Le rapport isotopique de l'oxygène est un bon outil pour déterminer l'origine mantélique ou crustale d'un magma. En effet, du fait que l'amplitude du fractionnement isotopique d'équilibre décroît avec la température, les phénomènes magmatiques ne fractionnent que très peu le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Dans la fusion partielle (manteau ou croûte), le $\delta^{18}\text{O}$ du magma produit est, en très bonne approximation, celui de sa source. Dans le même ordre d'idées, la cristallisation fractionnée, même gouvernée par la loi de distillation de Rayleigh, ne peut introduire que de faibles variations de $\delta^{18}\text{O}$. Pour des taux de différenciation supérieurs à 80% ($F < 0,2$) les augmentations maxima du $\delta^{18}\text{O}$ ne dépassent pas 1,2 à 1,5‰. Les sources du domaine mantélique sont caractérisées par des $\delta^{18}\text{O}$ bas et relativement homogènes, dans l'intervalle +5 à +6, environ. Des magmas d'origine mantélique, même très différenciés, ne peuvent donc pas posséder des $\delta^{18}\text{O}$ supérieurs à la gamme +7 à +7,5‰. À l'opposé, les matériaux sédimentaires renferment une proportion importante de minéraux néoformés dans le cycle supergène, donc en présence de l'hydrosphère et à basse température. Dans ces conditions, les fractionnements $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ peuvent être considérables et ces minéraux néoformés possèdent généralement des $\delta^{18}\text{O}$ très supérieurs à ceux du manteau. La croûte continentale recycle des quantités importantes de matériaux sédimentaires au cours de son histoire. Elle possède donc généralement une composition $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ nettement plus élevée que le manteau, bien qu'une diminution du $\delta^{18}\text{O}$ soit constatée au cours de la maturation de la croûte, par le biais d'interactions avec l'hydrosphère à moyenne ou haute température (diagenèse, hydrothermalisme, métamorphisme). La composition isotopique de l'oxygène dans les magmas discrimine potentiellement sources mantéliques et crustales, tout particulièrement lorsqu'elle est associée aux traceurs radiogéniques qui fonctionnent sur la base de principes totalement différents.

4.2.c INTERACTIONS FLUIDES - ROCHES

De nombreux phénomènes en Sciences de la Terre mettent en jeu des interactions entre phases fluides et roches ou magmas. De par leur nature, ces fluides ont fréquemment disparu des systèmes que l'on peut étudier. Deux grands types d'informations peuvent être tirées des interactions fluides/roches :

- On peut rechercher la nature des fluides grâce à la signature isotopique spécifique qu'ils ont conférée aux systèmes géologiques au cours de l'interaction. En effet, de nombreux types de fluides intervenant dans les processus géologiques ont des compositions isotopiques caractéristiques de leur origine et histoire. Le problème

d'identification de ces fluides va donc consister à retrouver leurs caractéristiques isotopiques initiales à partir de la composition isotopique d'un système géologique (minéral, roche) avec lesquels ils ont réagi.

• On cherche à déterminer le bilan de masse fluide/système au cours de l'interaction.

Pour ce faire, il faut que plusieurs conditions soient réalisées :

- le système analysé doit contenir un ou plusieurs éléments légers constitutifs du fluide, éléments dont on mesure les rapports isotopiques.
- la variation du fractionnement isotopique système/fluide en fonction de la température doit être connue.
- la température (et donc le coefficient de fractionnement isotopique effectif) de l'interaction doit être déterminée, par exemple à l'aide de thermomètres isotopiques.
- suivant les cas (problématique a ou b), on doit connaître, un certain nombre de paramètres tels que le rapport fluide/roche, la composition isotopique initiale du système ou du fluide.

L'interaction correspond classiquement à une réaction d'échange isotopique, avec effet de bilan. Le modèle le plus simple correspond à une interaction en système fermé : des quantités données de roche et de fluide échangent isotopiquement vers l'établissement d'un état d'équilibre isotopique. On écrit la conservation des nombres d'atomes entre l'état initial (avant l'interaction) et l'état final (après l'interaction), ce qui conduit en tenant compte des approximations possibles à :

$$x_R R_{0R} + x_F R_{0F} = x_R R_R + x_F R_F$$

ou en notation δ :

$$x_R \delta_{0R} + x_F \delta_{0F} = x_R \delta_R + x_F \delta_F$$

où R_{0R} (δ_{0R}) et R_{0F} (δ_{0F}), R_R (δ_R) et R_F (δ_F) représentent respectivement les compositions isotopiques initiales et finales de la roche et du fluide, x_R et x_F les fractions massiques ($x_R + x_F = 1$) correspondant à la roche et au fluide rapportées à l'élément considéré. Les concentrations de l'élément dans le fluide et la roche peuvent en effet être très différentes : pour l'élément O, par exemple, un fluide aqueux est presque deux fois plus riche (27,78 mole . kg⁻¹) qu'un granitoïde (≈ 15 mole . kg⁻¹).

Si l'équilibre est réalisé dans l'interaction, $R_F = \alpha R_R$ (α : coefficient de fractionnement fluide-roche) l'on obtient le rapport fluide-roche (rapporté à l'élément) :

$$\frac{x_F}{x_R} = \frac{R_R - R_{0R}}{R_{0F} - \alpha R_R}$$

soit :

$$\frac{x_F}{x_R} = \frac{\delta_R - \delta_{0R}}{\delta_{0F} - \alpha \delta_R - 10^3(\alpha - 1)}$$

ou :

$$\frac{x_F}{x_R} = \frac{\delta_R - \delta_{0R}}{\delta_{0F} - (\delta_R - \Delta)} \quad (\text{avec l'approximation (18)})$$

Toutes choses égales par ailleurs, les deux paramètres qui affectent fondamentalement le résultat (δ_R et δ_F) de l'équilibration sont :

- l'amplitude du fractionnement isotopique fluide/roche (α ou Δ) et donc la température ;
- le rapport fluide/roche (x_F/x_R). Ce dernier peut varier entre 0 et ∞ (en pratique, entre des valeurs proches de ces extrêmes). Dans ces deux cas extrêmes, l'un des composants de la réaction se comporte en réservoir isotopique infini et tamponne la composition isotopique de l'autre composant, au fractionnement près. Dans le cas général, la composition isotopique des deux composants de la réaction est modifiée. Pour illustrer cet effet de bilan, nous allons utiliser l'exemple d'une interaction en conditions subsolidus entre une intrusion granitique hypovolcanique et de l'eau météorique, phénomène bien documenté et spectaculaire.

Le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques est en général beaucoup plus faible que celui des roches et magmas terrestres, d'autant plus bas que les précipitations s'effectuent à haute altitude et latitude. Par ailleurs, le δD et $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques obéissent, à l'échelle mondiale, à la relation (Craig, 1961):

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + A$$

où A est en général très proche de 10.

Considérons une intrusion granitique de $\delta^{18}\text{O}_G$ initial = +10, en interaction avec une eau météorique de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ initial = -5, à la température de 500°C. À cette température, le fractionnement isotopique global granite- H_2O ($\Delta = \delta_G - \delta_{\text{H}_2\text{O}}$) vaut sensiblement +1,5, en considérant les fractionnements minéraux- H_2O ($\Delta_{\text{M-H}_2\text{O}}$) et les proportions d'oxygène (x_M) correspondant à ces minéraux ($\sum_M x_M = 1$) :

$$\Delta = \sum_M x_M \Delta_{\text{M-H}_2\text{O}}$$

Avec l'approximation δ , l'échange isotopique est décrit par :

$$\begin{aligned} x \delta_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - x) \delta_{0G} &= x \delta_{\text{H}_2\text{O}} + (1 - x) \delta_G \\ &= x (\delta_G - \Delta) + (1 - x) \delta_G \end{aligned}$$

avec x, la proportion massique d'oxygène correspondant à l'eau, et (1 - x), celle correspondant au granite.

La figure 20 représente l'évolution de $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ et δ_G en fonction du rapport eau/roche, rapporté à l'élément O ($R = x / (1-x)$) au cours de l'équilibration. Pour $R \rightarrow \infty$, l'eau est un réservoir infini : sa composition isotopique initiale n'est pas modifiée au cours de l'échange (= $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) et elle fixe celle du granite à $\delta_G = \delta_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta$, soit -3,5. À l'autre extrême ($R \rightarrow 0$), c'est le granite qui constitue un réservoir isotopique infini et fixe le $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ à $\delta_{0G} - \Delta$, soit +8,5.

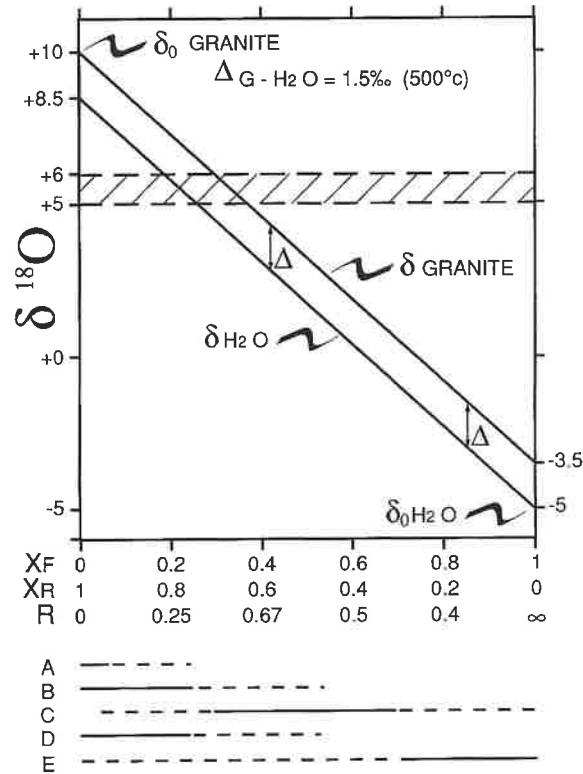


Figure 20 : Évolution du $\delta^{18}\text{O}$ d'un granite (δ initial = +10) et d'une eau météorique (δ initial = -5) au cours d'une équilibration à température constante (soit à $D_{\text{granite-H}_2\text{O}}$ constant), mais rapport eau/roche (R) variable. x_F et x_R ($x_F + x_R = 1$) représentent les fractions massiques d'oxygène dans la roche et le fluide, respectivement. Pour $R > 0,4$, le granite acquiert une composition inférieure à celle des réservoirs mantéliques (zone hachurée), laquelle est révélatrice de l'interaction. En termes de rapport fluides/roches (R), les conditions d'interaction fréquemment observées dans la nature pour les isotopes de l'oxygène sont grossièrement représentées (A : eaux magmatiques, B : métamorphiques, C : géothermales, D : croûte continentale dans son ensemble, E : certains plutons hypovolcaniques).

Dans la nature, tous les cas intermédiaires sont possibles. La figure 20 illustre le fait que le granite acquiert des compositions isotopiques de plus en plus faibles à R croissant. Cette composition peut même descendre au dessous de la composition des matériaux issus du manteau, lequel constitue le grand réservoir silicaté pauvre en ^{18}O du système terrestre ($\delta^{18}\text{O} = +5$ à $+6$ environ). Il va de soi que la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ d'un tel granite met immédiatement en lumière le phénomène d'interaction avec une eau de type météorique. Selon les cas, le paramètre important que l'on va chercher à déterminer à partir de cette mesure est, soit le δ initial du granite, soit celui de l'eau, soit le rapport eau/roche, à condition que l'on connaisse deux de ces paramètres sur trois (ou que l'on puisse faire des hypothèses raisonnables sur la valeur de ceux-ci).

Notons que des comportements de type réservoir isotopique infini peuvent être approchés dans la nature. On connaît des exemples de corps magmatiques, générale-

ment hypovolcaniques, ou minéralisés (ex : porphyres cuprifères) dont les compositions isotopiques sont contrôlées par des interactions hydrothermales à haute ou moyenne température, mettant en jeu des fluides d'origine météorique, dans des conditions de très hauts rapports eau/roche (plusieurs unités, voire la dizaine). Des $\delta^{18}\text{O}$ négatifs ne sont pas dans de tels systèmes. Par ailleurs, l'altération hydrothermale de basse température qui affecte la partie supérieure (laves) de la croûte océanique récente aussi bien que de ses probables équivalents anciens (ophiolites) se produit sous de très hauts rapports eau/roches (jusqu'à quelques dizaines) : le $\delta^{18}\text{O}$ élevé de ces matériaux est acquis dans des conditions de quasi-tamponnage de la composition des minéraux secondaires par équilibration avec l'eau de mer à basse température.

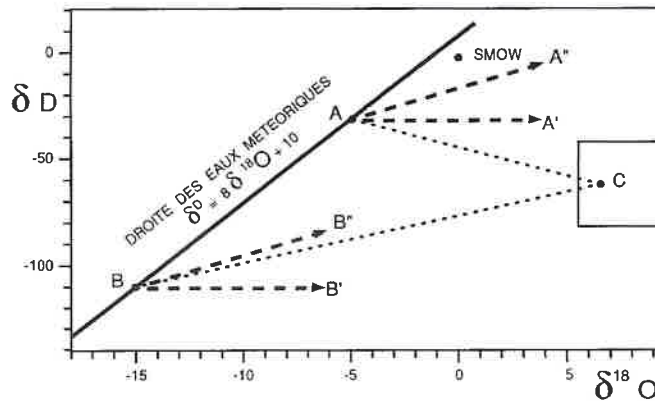


Figure 21 : Diagramme schématisant les relations $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ pour les eaux géothermales neutres (trajectoires de type A-A' et B-B'), et acides (trajectoires de type A-A'' et B-B''). Dans tous les cas, les eaux d'un système géothermal donné se situent sur des trajectoires linéaires recoupant la droite des eaux météoriques au point représentatif des précipitations locales (A et B). Les eaux météoriques locales sont donc la source de ces eaux géothermales. Pour les eaux neutres, les variations de $\delta^{18}\text{O}$ résultent de variations de la température d'échange (donc du fractionnement $\text{DR-H}_2\text{O}$) et du rapport eau/roche au cours de l'interaction. Le δD initial de l'eau n'est pas modifié par l'équilibration car l'eau est un réservoir isotopique pratiquement infini pour l'hydrogène (les roches sont des systèmes pauvres en H devant H_2O). La composition des eaux acides résulte d'un enrichissement en D et ^{18}O lié à la vaporisation ($\alpha_{\text{D}_{\text{vap-Liq}}}$ et $\alpha_{^{18}\text{O}_{\text{vap-Liq}}} < 1$). Les trajectoires AC et BC représentent les compositions hypothétiques d'eaux géothermales qui résulteraient d'un mélange entre eaux météoriques locales et eaux magmatiques (ou juvéniles).

À l'opposé, les roches peuvent constituer un réservoir isotopique pratiquement infini : c'est le cas pour les eaux métamorphiques et magmatiques dont la composition isotopique est en gros tamponnée (au fractionnement Δ près) par celle des roches ou magmas en grand excès avec lesquelles elles sont en équilibre, et ceci quelle que soit l'origine ultime de ces eaux : elles peuvent être initialement météoriques avec un $\delta^{18}\text{O}$ négatif, acquérir un $\delta^{18}\text{O}$ positif de l'ordre de +5 à +8 à l'issue de l'équilibration, et devenir, du point de vue isotopique, des eaux « métamorphiques » ou « magmatiques ». Notons que dans ce cas, la relation $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques est détruite. En effet, la concentration en hydrogène des roches est généralement très faible devant celle de l'eau et le bilan de masse est très favorable à l'eau pour cet élément. Les eaux

hydrothermales, issues de l'échange entre eaux météoriques et roches à température et rapport eau/roche variables illustrent bien ce découplage entre le comportement des éléments H et O (figure 21).

Des modèles d'interaction plus complexes peuvent être utilisés, aptes à décrire l'évolution de la composition isotopique d'un système soumis à la **percolation** d'un fluide de composition isotopique différente (interaction en système ouvert). Des effets de **déséquilibre isotopique** sont souvent introduits par ces processus du fait que les cinétiques d'échange isotopique entre les différents minéraux et le fluide sont, en général, différentes. Ces modèles ne sont pas introduits ici. On en trouvera un exposé synthétique (Gregory et Criss, Criss et Taylor ; chaps. 3 et 11) dans l'ouvrage édité par Valley, Taylor et O'Neil (1986).

L'étude des interactions fluides-roches est un des domaines de prédilection de la géochimie des isotopes stables des éléments légers. Ces outils, couplés avec l'étude des inclusions fluides des minéraux (y compris la mesure de la composition isotopique des composants de ces inclusions fluides) ont fourni des contributions fondamentales à la compréhension des processus magmatiques, hydrothermaux, métamorphiques et de minéralisation.

BIBLIOGRAPHIE

A.I.E.A. (1987), consultants group meeting on table isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations (Sept. 1985), Report (*Hut, G., Sci. Secret.*), 42 P.

ALLÈGRE C.J. (1987). Isotope geodynamics. The 1986 Crafoord lectures, *Earth Planet. Sci. Letters*, 86, 175-203.

ALLÈGRE C.J. et G. MICHARD (1973). Introduction à la géochimie. PUF, Paris, 220p.

ALLÈGRE C.J., J.L. BIRCK, S. FOURCADE et M.P. SEMET (1975). Rubidium-87/Strontium-87 age of Juvinas basaltic achondrite and early igneous activity in the solar system. *Science*, 187, 436-438.

ANDERS E. et M. EBIHARA (1982). Solar-system abundances of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2363-2380.

BATEMAN H. (1910). Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 15, 423.

BIGELEISEN J. (1949), The relative reaction velocities of isotopic molecules. *J. Chem. Phys.*, 17, 675-678.

BIGELEISEN J. (1955). Statistical mechanics of isotopic systems with small quantum corrections. General considerations and the rule of the geometric mean. *J. Chem. Phys.*, **23**, 2264-2267.

BIGELEISEN J. et M.G. MAYER (1947). Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.*, **15**, 261-267.

BOTTINGA Y. et M. JAVOY (1973). Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **20**, 250-265.

BROECKER W.S. et V.M. OVERSBY (1971). Chemical equilibria in the earth. McGraw-Hill, New-York, 318p.

CLAYTON D.D. (1983). Principles of stellar evolution and nucleosynthesis. Univ. of Chicago Press, Chicago & London, 612p.

CLAYTON R.N., L. GROSSMAN et T.K. MAYEDA (1973). A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science*, **182**, 485-488.

CRAIG H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**, 1702-1703.

DE WITT J.C., C.M. van der STRAATEN et W.G. HOOK (1980). Determination of the absolute hydrogen isotopic ratio of V-SMOW and SLAP. *Geostandards Newsletter*, **4**, 33-36.

FAURE G. (1986). Principles of isotope geology. 2^e éd., John Wiley & Sons, New York, 589p.

GONFIANTINI R. (1978). Standards for stable isotope measurements in naturel compounds. *Nature*, **271**, 534-536.

GUARY J.C., P. GUÉGUÉNIAT et R.J. PENTREATH (Eds.) (1988). Radionuclides : a tool for oceanography. Elsevier Applied Science, 461p.

HAGEMANN R., G. NIEF et E. ROTH (1970). Absolute isotopic scale for deuterium analysis of naturel waters. Absolute 2H/1H ratio for SMOW. *Tellus*, **22**, 712-715.

HOEFS J. (1980). Stable isotope geochemistry. 2^e éd., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 208p.

HOLDEN N.E. et F.W. WALKER (1972). Chart of the nuclides (11th ed.). Special Techn. courses Nucl. En. Div., Knolls Atomic Power Laboratory, Gen. Electric Co., Schenectady, N.Y., 48p.

IVANOVICH M. et R.S. HARMON (Eds.) (1992). Uranium series disequilibrium : applications to earth, marine and environmental problems. (2^e édition). Clarendon Press, Oxford, 910p.

JÄGER E. et J.C. HUNZIKER (Eds.) (1979). Lectures in Isotope Geology, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 329p.

JAVOY M. (1977). Stable isotopes and geothermometry. *J. Geol. Soc. London*, **133**, 609-636.

KIEFFER S.W. (1982). Thermodynamics and lattice vibrations of minerals : 5. Applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high pressure thermodynamical properties. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **20**, 827-849.

KYSER T.K. (Ed.) (1987). Short course in stable isotope geochemistry of the low temperature fluids. Saskatoon, *Min. Assoc. of Canada*, Publication spéciale 13, 452p.

McMILLAN P.F. et A.C. HESS (1988). Symmetry, group theory and quantum mechanics. In : "Spectroscopic methods in mineralogy and geology", *Reviews in Mineralogy*, **18** (Hawthorne, F.C., éd.), Min. Soc. of Am., Washington D.C., 11-61.

PAPANASTASSIOU D.A. et G.J. WASSERBURG (1969). Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. *Earth Planet. Sci. Letters*, **5**, 361-376.

RICHET P. (1976), Calcul des fractionnements isotopiques dans les gaz simples d'intérêt géochimique. Applications géochimiques et cosmochimiques. Thèse Univ. Paris VII, 311 p.

RICHET P., Y. BOTTINGA et M. JAVOY (1977). A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **5**, 65-110.

ROTH E. et B. POTY (Eds.) (1985). Méthodes de datations par les phénomènes nucléaires naturels. Collect. CEA, Masson, Paris, 631p.

SHEPPARD S.M.F. (1984). Isotopic geothermometry. In : "Thermométrie et barométrie géologiques" (Lagache M. Ed.), *Soc. Fr. Min. Crist.*, publication spéciale, **2**, 349-412.

TAYLOR H.P. Jr., J.R. O'NEIL et I.R. KAPLAN (Eds.) (1991). Stable isotope geochemistry. A tribute to S. Epstein. *Geochemical Soc., Publication spéciale*, **3**, 65-76.

THIEMENS M.H. et J.E. HEIDENREICH III (1983). The mass-independent fractionation of oxygen : a novel isotope effect and its possible cosmochemical implications. *Science*, 219, 1073-1075.

UREY H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. London*, 562-581.

VALLEY J.W., H.P. TAYLOR Jr. et J.R. O'NEIL (Eds.) (1986). "Stable isotopes in high temperature geological processes". *Reviews in Mineral*, 16, Min. Soc. of Am., 570 p.

WEN J. et M.H. THIEMENS (1991). Experimental and theoretical study of isotope effects on ozone decomposition. *J. Geophys. Res.*, 96, 10911-10921.