Quatrième Chapitre : GEOCHIMIE ISOTOPIQUE

IV.1. ISOTOPES DES ÉLÉMENTS LÉGERS

IV.1.1. Généralités

Un élément chimique est caractérisé par son numéro atomique Z égal au nombre de protons dans son noyau. Deux éléments distincts, de propriétés chimiques distinctes ont deux Z différents. Un même élément chimique possède plusieurs isotopes si son noyau peut incorporer un nombre variable de neutrons et rester stable. *Les isotopes d'un élément auront les mêmes propriétés chimiques mais des masses différentes*. Il en résultera des différences subtiles dans leurs propriétés physiques (diffusivité, densité, volatilité, fusion…).

	$^{1}H_2O$	$^{2}H_2O$
Point de fusion (°C)	0	3,8
Point d'ébullition (°C)	100	101,4
T de densité maximale (°C)	3,98	11,2
Viscosité (mpoise)	8,9	10

Les variations de composition isotopique pour un élément donné peuvent avoir plusieurs origines.

1. Une production radiogénique : par exemple, les rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $^{40}Ar/^{36}Ar$, parmi d'autres, qui dépendent de la désintégration radioactive (de ^{87}Rb et ^{40}K) et seront examinées plus loin, varient en fonction de l'abondance des parents radioactifs.

2. Un fractionnement lié aux différences de masse des isotopes. Ces variations sont toujours faibles et leur mise en évidence nécessite des mesures extrêmement précises. Dans les processus naturels, seuls les éléments légers présentent des fractionnements suffisamment importants pour être mesurables.

En Sciences de la Terre, les éléments pour lesquels l'analyse isotopique est fréquemment mise en œuvre sont : l'hydrogène (^{1}H et ^{2}H ou deutérium), le carbone (^{12}C, ^{13}C), l'azote (^{14}N, ^{15}N), l'oxygène (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O), le soufre (^{32}S, ^{33}S, ^{34}S, ^{36}S). Ce sont des éléments légers, aucun n'a une origine radiogénique. Leur abondance naturelle est donnée dans le tableau ci-dessous. Les variations isotopiques d'autres éléments légers (Li, B, Cl) ont été explorées mais les résultats moins importants ne seront pas abordés dans cet ouvrage. La tradition qualifie souvent ces isotopes légers de stables. Ce terme est mal choisi car les isotopes radiogéniques sont tout aussi stables bien que l'origine de leur variabilité isotopique soit tout autre. Cette appellation historique avait pour but de distinguer ces éléments des isotopes radioactifs, alors que l'étude des isotopes radiogéniques n'était pas encore à l'ordre du jour.

a) Notations

Les compositions isotopiques sont obtenues sous forme de rapport à l'isotope le plus abondant (^{1}H, ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{32}S) par exemple $(^{18}O/^{16}O)_A = R_A$ exprime le rapport d'abondance des deux isotopes ou **rapport isotopique** dans le composé A (A = H_2O, SiO_2, $CaCO_3$, granite…).

Abondances naturelles moyennes en % des principaux isotopes stables.

^{1}H	^{2}H		
99,985	0,0150		
^{12}C	^{13}C		
98,89	**1,11**		
^{14}N	^{15}N		
99,64	0,36		
^{16}O	^{17}O	^{18}O	
99,759	**0,037**	**0,204**	
^{32}S	^{33}S	^{34}S	^{36}S
95,0	0,75	4,23	0,02

L'évaluation des compositions isotopiques se fait par comparaison à un **standard** de rapport connu R_{std}. On définit la variable δ :

$$\delta_A‰ = (R_A/R_{std} - 1) \times 1\,000$$

Ce choix s'explique car les rapports isotopiques varient peu, donc R_A/R_{std} est toujours voisin de l'unité. La multiplication par 1 000 a pour but de supprimer les décimales. Ainsi, le rapport naturel $^{18}O/^{16}O$ est voisin de $2{,}04\ 10^{-3}$. Si le standard a un rapport $^{18}O/^{16}O = 2.040\ 10^{-3}$ et notre échantillon A un rapport $2{,}050\ 10^{-3}$, alors :

$$\delta_A‰ = [(2{,}050/2{,}040) - 1] \times 1\,000 = 4{,}9‰.$$

Le **facteur de fractionnement** entre deux phases A et B : α_{AB} est défini par :

$$\alpha_{AB} = R_A/R_B$$

Par exemple, pour le fractionnement de l'oxygène entre le quartz (SiO_2) et la magnétite (Fe_3O_4) à 600 °C, déterminé au laboratoire :

$$\alpha_{Qz-Mt} = (^{18}O/^{16}O)_{Qz} / (^{18}O/^{16}O)_{Mt} = 1{,}007$$

Pour l'eau et l'équilibre liquide/vapeur à 25 °C : $\alpha\ (^{18}O) = 1{,}0092$. $\alpha\ (^{2}H) = 1{,}074$.

Remarque : Attention, le fractionnement entre vapeur et liquide serait l'inverse. Le fractionnement entre deux espèces A et B peut s'exprimer à l'aide de leur α respectifs ; on définit :

$$\Delta_{AB} = \delta_A - \delta_B \approx 1000\ [\alpha_{AB} — 1]$$

b) Les standards

Pour définir une valeur de **δ**, on a besoin de références appelées standards dont la valeur de **δ** est 0 par définition. Pour H et O, on utilise le **SMOW** *(Standard Mean Ocean Water*) composition d'une eau de mer idéale. Pour C, on utilise un carbonate marin, **PDB** (*Pee Dee Belemnite formation*) et pour S, **CDT** (*Canyon Diablo Troïlite*), sulfure de fer d'une météorite. Pour N, on prend *l'azote atmosphérique*.

En pratique, les laboratoires disposent de standards internes de valeur calibrée **δi** par rapport au standard international. Le passage d'une échelle (**δ-δi**) à l'autre (**δi-δstd**) étant triviale d'après :

$$\delta - \delta std = (\delta - \delta i) + (\delta i - \delta std)$$

Pour l'oxygène des carbonates on utilise parfois le standard **PDB** tel que :

$$\delta_{SMOW} = 1{,}0309 \qquad \delta_{PDB} + 30{,}91$$

IV.1.2. Fractionnements isotopiques

IV.1.2.1. Fractionnement d'équilibre

Dans un solide cristallisé, une partie de l'énergie est emmagasinée sous forme de vibration des atomes. La fréquence de vibration dépend (comme pour une masse suspendue à un ressort) de la racine carrée de la masse. Deux isotopes auront donc des énergies de vibration légèrement différentes. Lors d'un équilibre entre deux phases, les différences d'énergies entre les deux isotopes ne seront pas les mêmes dans les deux phases (liaisons chimiques différentes), ce qui conduit à un fractionnement isotopique (minimisation de l'énergie du système). En règle générale, deux phases en équilibre n'ont pas la même composition isotopique mais cela ne sera mesurable que si la différence est suffisamment importante. Prenons l'exemple des isotopes de l'hydrogène s'échangeant entre l'eau liquide et l'hydrogène sulfuré gazeux :

$$^{1}H_2O_l + {}^{1}H_2HS_g = {}^{1}H_2HO_l + {}^{1}H_2S_g$$

Si p est la fraction de ^{2}H dans l'eau, (1-p) est la fraction de ^{1}H, alors les molécules ont les fractions :

$^{2}H_2O\ p^2$

$^{1}H_2O\ (1-p)^2$

$^{1}H^{2}HO,\ ^{2}H^{1}HO,\ 2\ p\ (1-p)$

On peut écrire le rapport :

$$^{1}H^{2}HO/^{1}H_2O = 2\ p\ (1-p) / (1-p)^2 = 2\ p / (1-p) = 2\ R_{H2O}.$$

De même pour H_2S : $^{1}H^{2}HS/^{1}H_2S = 2\ R_{H2S}$ d'où la constante d'équilibre de la réaction.

$$K = [(^{1}H^{2}HO) / (^{1}H_2O)] / [(^{1}H^{2}HS/^{1}H_2S)]$$

$$K = (R)_{H2O} / (R)_{H2S} = \alpha_{H2O-H2S}$$

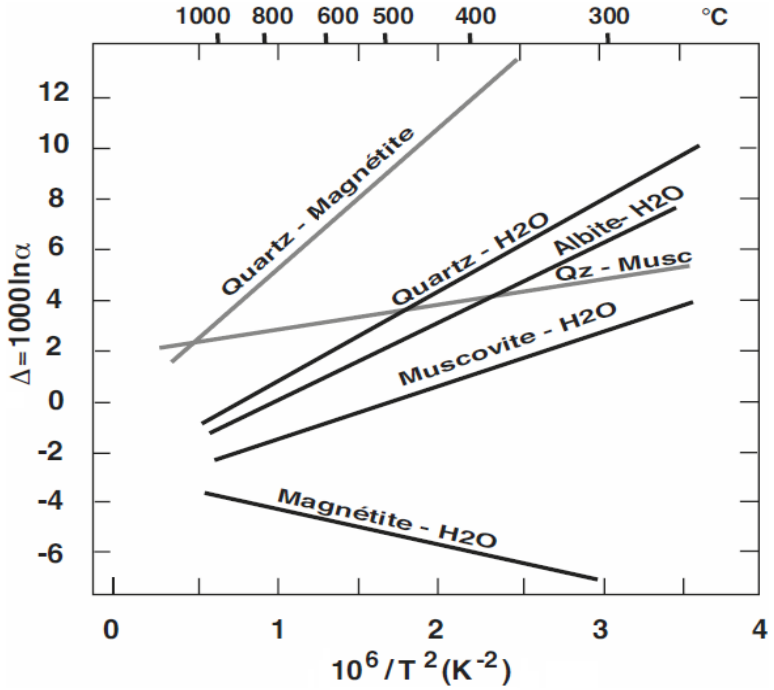
La constante d'équilibre est donc égale au facteur de fractionnement. Elle est égale à 2,35 à 25 °C. Cette valeur élevée s'explique parce qu'il s'agit de l'hydrogène ; pour les autres éléments, elle est toujours voisine de 1. La constante d'équilibre, donc ⟨, dépend de la température. Les volumes molaires associés à deux isotopes sont égaux et donc la constante ⟨ est insensible aux variations de pression, propriété intéressante en géothermométrie.

• Thermométrie isotopique

Comme pour n'importe quelle constante d'équilibre chimique, on peut écrire une relation approchée du type : $\Delta_{AB} = a + b/T + c/T^2$ où a, b, c sont des constantes et T la température (K).

Dans un domaine de température limité, le terme b/T est assimilable à une constante et on peut alors écrire plus simplement : $\Delta_{AB} = a' + c/T^2$.

Par exemple, pour l'équilibre entre la calcite et l'eau : $\Delta_{Calc-H2O} = -3{,}39 + 2{,}78\ 10^6/T^2$.

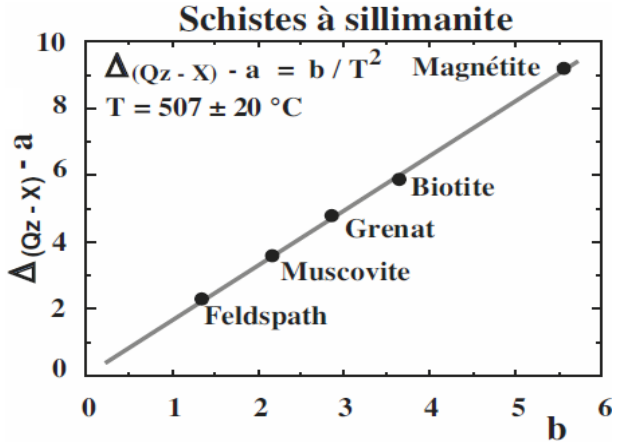


Equilibre de minéraux avec l'eau : *La valeur de* $\Delta_{A\text{-}H2O}$ *est obtenue expérimentalement. Pour l'équilibre de minéraux entre eux il suffit d'utiliser la relation :* $\Delta_{AB} = \Delta_{A\text{-}H2O} - \Delta_{B\text{-}H2O}$*. On note que les fractionnements les plus importants sont obtenus entre quartz et magnétite ; cela s'explique par l'énergie très différente mise en jeu dans les liaisons Si-O et Fe-O. Les fractionnements sont d'autant plus importants que la température est faible. En pratique, aux basses températures l'équilibre n'est pas toujours atteint car la cinétique est trop lente.*

Pour quelques composés gazeux simples, les valeurs des constantes a, b et c peuvent être calculées d'après les mesures spectroscopiques. Plus généralement, pour les composés complexes comme les minéraux, on détermine expérimentalement les valeurs de a, b et c pour des équilibres de minéraux avec l'eau car la réaction directe des minéraux entre eux et leur séparation pour analyse est difficile. On mesure donc le fractionnement isotopique entre l'eau et la phase minérale : la réactivité de l'eau est importante et la séparation des phases (eau-minéral) est relativement facile.

En utilisant la propriété : $\mathbf{\Delta_{AB} = \Delta_{A\text{-}H2O} - \Delta_{B\text{-}H2O}}$ on calcule facilement le fractionnement entre deux minéraux sans avoir besoin de les faire réagir l'un avec l'autre. Dans une roche, on peut faire l'analyse isotopique des minéraux séparés ; d'après la valeur de $\mathbf{\Delta}$ mesurée, on peut déduire la température d'équilibre en utilisant la relation :

$$\Delta_{AB} = a' + c/T^2.$$



Thermométrie isotopique : *Les analyses de plusieurs minéraux X, d'une même roche, s'ils sont en équilibre isotopique donnent une relation simple avec la température et en particulier par rapport au quartz :* $\Delta_{(Qz-X)} = a + b/T^2$*. Dans le diagramme présenté, les points sont alignés si les minéraux sont à l'équilibre et la pente est alors égale à* $1/T^2$*. Exemple des schistes de Dutchess County (SE New York) (d'après Javoy et Bottinga 1977).*

Des thermomètres proposés dans la figure précédente, montrent que ceux faisant intervenir quartz, albite, anorthite ou muscovite avec la magnétite sont les plus sensibles (fortes variations de **Δ** pour une faible variation de **T**). La précision des analyses isotopiques de l'oxygène étant de 0,1 ‰ environ la précision, qui dépend de la température, est de l'ordre de 20 °C à 600 °C et de 10 °C à 400 °C.

On distingue typiquement deux types de processus conduisant à des différences de rapports isotopiques : le premier type correspond au cas d'un équilibre, les deux isotopes n'ayant pas exactement le même coefficient de partage ; le second correspond à une réactivité différente des isotopes.

IV.1.2.2. Fractionnement cinétique

La fréquence de vibration d'un atome est proportionnelle à $m^{-1/2}$. La vitesse de réaction **v** est proportionnelle à la fréquence de vibration et la différence de vitesse **dv** entre deux isotopes de masses **M** et M + dM est donc donnée par : $\mathbf{dv / v = - 1/2\ dM / M}$.

On voit donc que des effets cinétiques peuvent entraîner des fractionnements isotopiques. *Pour un même élément chimique, les isotopes légers réagissent plus vite que les isotopes lourds*. Il s'agit en général d'un processus se produisant hors d'équilibre. C'est le cas, par exemple, des séparations isotopiques faisant intervenir la diffusion.

IV.1.3. Processus hydrothermaux

On observe qu'autour d'un pluton intrusif la roche est en général suffisamment poreuse pour que l'eau y circule et qu'il s'établisse un système hydrothermal convectif. Cela s'observe actuellement dans les champs géothermaux liés à des zones volcaniques diverses : rides océaniques, Islande, rift est-africain, zones de subduction. Les zonations en $\boldsymbol{\delta^{2}H}$ et $\boldsymbol{\delta^{18}O}$ de chambres magmatiques anciennes, aujourd'hui à l'affleurement, ont particulièrement été mises à contribution. L'intrusion de Skaergaard (Groënland) est la plus étudiée.

L'idée initiale était de mettre en évidence l'effet de distillation lors de la cristallisation fractionnée de la chambre magmatique ; on s'est bientôt aperçu que les variations observées n'étaient pas en accord avec un tel modèle, en particulier les zonations isotopiques étaient communes à l'intrusion et à son encaissant. La chaleur dégagée par le magma induit dans l'encaissant, si la porosité est suffisante, des circulations hydrothermales importantes. Cette circulation sera entretenue tant que la source de chaleur sera suffisante, c'est-à-dire longtemps après la fin de la cristallisation.

L'eau réagit avec les minéraux (de l'intrusion solidifiée et de l'encaissant) pour faire varier leur $\boldsymbol{\delta^{18}O}$ et leur $\boldsymbol{\delta^{2}H}$. L'altération et le rééquilibrage conduisent à une baisse des $\boldsymbol{\delta^{18}O}$ parce que les eaux météoriques ont des valeurs négatives et que la réaction a lieu à des températures élevées (plus de 300 °C en général). La croûte océanique est aussi le siège de phénomènes hydrothermaux importants.

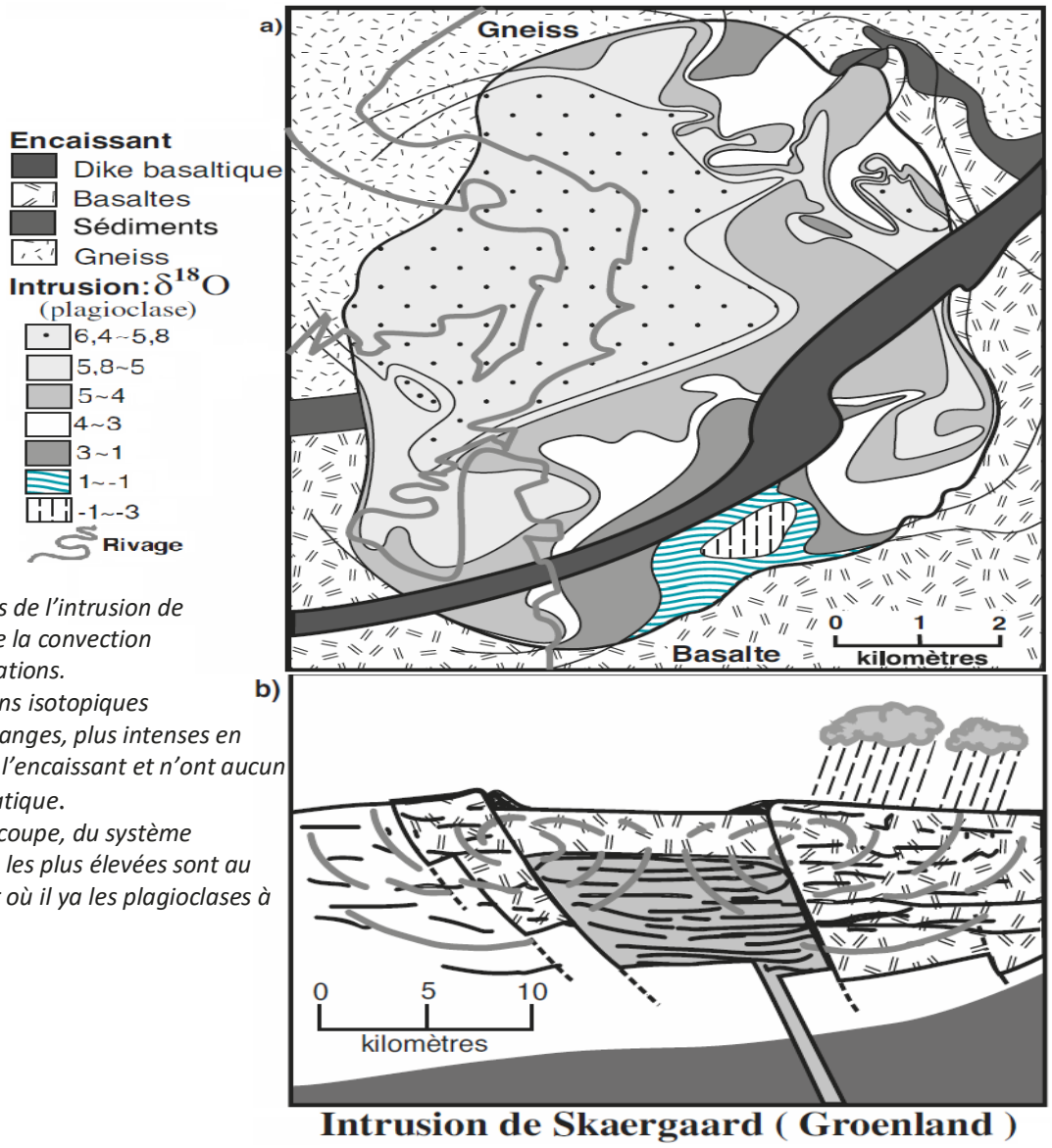
IV.1.4. Paléotempératures

Les minéraux formés dans les conditions de surface vont s'équilibrer avec l'eau locale à une composition isotopique dépendant directement de la température. On peut tirer profit de cette particularité pour estimer des paléotempératures. En général, la difficulté consiste à déterminer dans quelle condition la composition des minéraux résulte-t-elle de la composition de l'eau à l'époque concernée ou de la température.

IV.1.4.1. Glaciologie

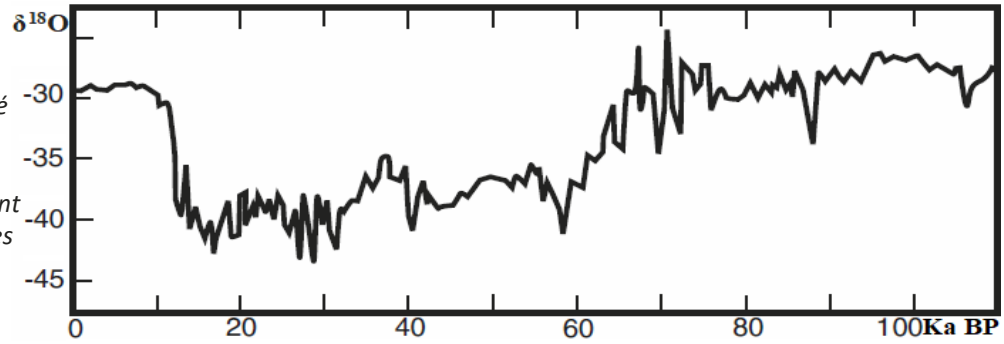
L'étude de carottes de glaces du Groenland *(Camp Century)* et de l'Antarctique *(Byrd Station)* permet d'enregistrer les variations isotopiques de la glace au cours du temps. L'âge de la glace est reconstitué par le comptage des couches annuelles, pour les périodes les plus récentes, et à partir d'un modèle d'écoulement pour la glace ancienne ; on a pu ainsi remonter à environ 100 000 ans.

On note une variation spectaculaire de $\delta^{18}O$ entre 10 000 et 15 000 BP (fin de la dernière glaciation) et une variation en sens inverse vers 65 000 BP. On pourrait penser que la composition isotopique de la glace est directement liée à la température moyenne au moment de sa précipitation.



(a) : *Carte isotopique des plagioclases de l'intrusion de Skaergaard (Groenland) et schéma de la convection Hydrothermale à l'origine de ces variations. (Taylor et Forester 1979). Les zonations isotopiques correspondent à une zonalité des échanges, plus intenses en périphérie ; elles se poursuivent dans l'encaissant et n'ont aucun lien directe avec le processus magmatique.*
(b) *: Représentation schématique en coupe, du système hydrothermal actif. Les températures les plus élevées sont au centre de l'intrusion et en profondeur où il ya les plagioclases à δ les plus élevés.*

Intrusion de Skaergaard (Groenland)



Enregistrement paleothermométrique révélé par la composition isotopique des glaces prélevées dans les calottes polaires. Les variations cycliques observées permettent d'approcher une paléoclimatologie des zones subpolaires (Dansgaard et al. 1971).

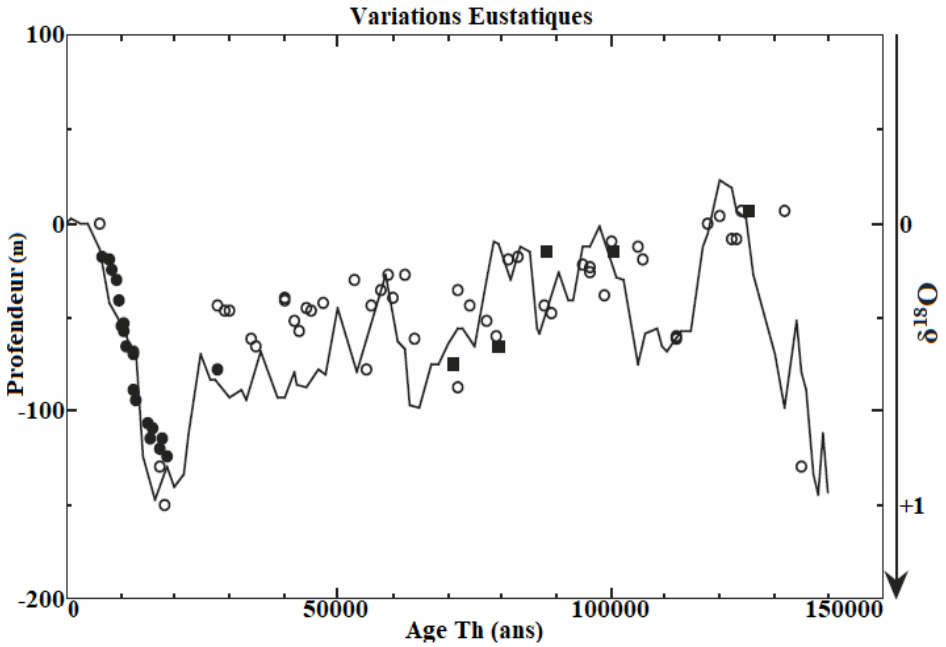
IV.1.4.2. Carbonates marins

Un grand nombre d'organismes marins forme un test ou une coquille carbonatée. La composition isotopique (C et O) de cette enveloppe dépend de la composition isotopique de la source et de la température ($\delta^{18}O$ faible, période chaude comme actuellement). Ainsi, pour la calcite on obtient :

$$T\,(°C) = 0{,}13(\delta_{Calcite} - \delta_{H20})^2 - 4{,}2(\delta_{Calcite} - \delta_{H20}) + 16{,}9$$

Dans cette relation le δ de la calcite est évalué par rapport à **PDB** et celui de l'eau par rapport au **SMOW**. Ainsi, la composition isotopique des fossiles pourrait permettre d'estimer des paléotempératures. Il convient toutefois de prendre un certain nombre de précautions. La température de l'eau dépend de la latitude et de la profondeur ; si l'on veut obtenir une cohérence dans les résultats il convient donc d'étudier une seule espèce (par exemple un foraminifère) dont les exigences écologiques sont bien définies. Il faut choisir des espèces à test calcitique ; en effet, l'aragonite est une forme de carbonate métastable et sa transformation ultérieure, même partielle, en calcite fausserait les résultats. Les possibilités analytiques permettent aujourd'hui d'analyser les tests un par un, après prélèvement dans une carotte de sédiments dont les horizons sont datés aussi précisément que possible.

L'étude des variations de la composition en ^{18}O des tests de foraminifères pélagiques (*Globigerinoïdes sacculifera* par exemple) montre sur le dernier million d'années des variations cycliques dont l'analyse harmonique révèle une période principale de 10^5 ans. Ces variations isotopiques sont dues à des fluctuations de la température à la surface de l'océan, liées aux variations périodiques de l'orbite terrestre (cycles de Milankovitch). Il est toutefois difficile de calibrer cette courbe en température pour les raisons suivantes. Le paramètre Δ (eau de mer-test) dépend de la température ; si la composition de l'eau de mer était constante alors le $\delta^{18}O$ des tests indiquerait directement (pour une espèce donnée) les fluctuations de température.



Paléoclimatologie révélée par la composition Isotopique des tests de foraminifères. L'échelle de temps accessible est beaucoup plus longue que pour les glaces. Les variations isotopiques résultent de la conjonction des variations isotopiques de l'eau de mer et du coefficient de fractionnement avec la température. Ces deux phénomènes sont liés aux variations climatiques. L'analyse harmonique du signal isotopique met en évidence les périodes caractéristiques de l'orbite terrestre ou cycles de Milankovitch.

Les variations du volume des calottes glaciaires peuvent induire une variation de composition de l'eau océanique de l'ordre de ≈ 1 ‰ en oxygène, alors que l'amplitude (maxi-mini) des variations mesurées est de moins de 1,5 ‰. Au maximum glaciaire, l'ensemble des calottes représentait environ trois fois la masse actuelle. Là encore, on conclut donc que, si les variations isotopiques sont évidemment liées aux variations climatiques, la relation entre température et

$\delta^{18}O$ est difficile à établir exactement. Pour s'affranchir de cette difficulté, on peut analyser séparément dans un même sédiment foraminifères pélagiques et benthiques. Les foraminifères pélagiques donnent des indications sur la température moyenne des eaux de surface pour une certaine composition de l'eau de mer. Les foraminifères benthiques vivant à température constante (froide), enregistrent seulement la variation de la composition de l'eau de mer. Par calage aux valeurs actuelles, on obtient alors une échelle absolue de température. Dans cette interprétation, la comparaison des deux valeurs permet d'obtenir les variations de la température des eaux de surface au cours du temps (Emiliani et Shackleton, 1974). On notera deux résultats importants :

1. Le caractère cyclique des variations climatiques, lié aux cycles de Milankovitch ; ce résultat a été confirmé par plusieurs approches complémentaires, en particulier les études palynologiques qui permettent de confirmer la succession d'époques climatiques en relation avec les variations isotopiques.

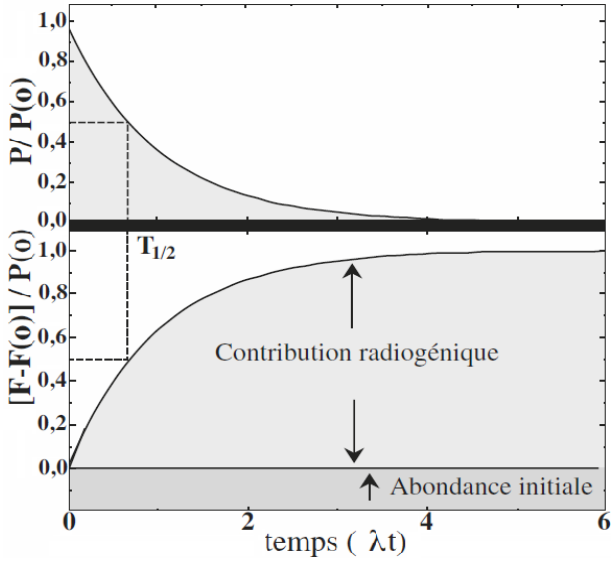
2. Le changement de composition des eaux marines vers 14 Ma correspondant à la formation de la calotte glaciaire antarctique. Le raisonnement précédent a été critiqué car il suppose que les eaux superficielles et les eaux profondes ont la même composition isotopique. Cela n'est pas exactement vrai, en particulier lors des périodes transitoires (déglaciation en particulier) : les eaux de surface ont un temps de séjour relativement court, s'échangent rapidement avec l'atmosphère et sont sensibles aux fluctuations thermiques. Les eaux profondes ont un temps de séjour de l'ordre du millier d'années, s'échangent peu avec les eaux de surface et uniquement dans les zones subpolaires.

IV.2. ISOTOPES RADIOACTIFS ET RADIOACTIVITÉ NATURELLE

IV.2.1. Principes de la désintégration radioactive

Certains éléments naturels sont instables et peuvent se transformer spontanément en libérant une ou plusieurs particules et des rayonnements. Un élément père P (par exemple le ^{14}C) peut se décomposer en un élément fils (ici ^{14}N). Pendant l'unité de temps, chaque atome de P a la même probabilité de se désintégrer. Le nombre de désintégrations par unité de temps, $-dP/dt$ (le signe moins indique qu'il s'agit d'une diminution) est donc le produit de cette probabilité par le nombre d'atomes dans le système. La loi de désintégration s'exprime donc de la façon suivante : $dP/dt = -\lambda P$.

Pour un élément donné, il y a toujours la même fraction du parent P qui se désintègre pendant l'unité de temps, ce qui est équivalent à (2.31) que l'on peut réécrire : $dP/P = -\lambda\, dt$. Le paramètre λ est appelée constante de désintégration radioactive dont la dimension est l'inverse d'un temps. Cette équation s'intègre entre le temps 0 et le temps t et l'on obtient : $P(t) = P(0)\, e^{-\lambda t}$.



Décroissance radioactive et croissance radiogénique.

De préférence à **λ**, on utilise plus communément **T**, période de désintégration (ou demi-vie), qui est le temps au bout duquel la moitié de P(0) a disparu. On obtient la relation entre **λ** et **T**, d'après la définition : **P(T)/P(0) = 1/2** et en appliquant l'équation $\mathbf{P(t) = P(0)\, e^{-\lambda t}}$ à la période **T**, **T = ln (2)/λ**. Au bout de 10 périodes, P(t) a diminué d'un facteur 1000 environ ($\mathbf{2^{10}}$ exactement). Le nombre d'atomes du descendant F, nouvellement formé, est égal au nombre d'atomes du père qui disparaît : **dF + dP = 0**. La quantité totale au temps **t**, **F(t)** est égale à la quantité initiale **F(0)** plus la quantité de parent s'étant désintégrée : **F(t) = F(0) + [P(0) – P(t)]**.

D'après les équations sus citées, nous obtiendrons alors : $\mathbf{F(t) = F(0) + P(t)\,[e^{\lambda t} - 1]}$. Cette écriture se justifie car, en général, **P(0)** est inconnu mais **P(t)**, la valeur actuelle reste mesurable. La désintégration radioactive peut être utilisée pour dater les roches : si l'on peut estimer la variation de la quantité de descendant depuis la formation du système on pourra calculer l'âge du système.

IV.2.2. Isotopes radioactifs de courte période

a) Radioactivités actuelles

Un élément radioactif ne peut exister sur Terre à l'heure actuelle que s'il remplit l'une ou l'autre de ces deux conditions :

1. Il a été formé lors des processus de nucléosynthèse et sa période est suffisamment longue pour qu'il ait subsisté jusqu'à aujourd'hui. C'est le cas de l'uranium, du thorium et du potassium par exemple.
2. Il est formé constamment. Dans ce cas il peut avoir une période extrêmement courte. Sa reconnaissance en tant qu'isotope radioactif intéressant est lié aux possibilités analytiques. Ils peuvent avoir plusieurs origines :

- synthèse dans la haute atmosphère sous l'action des rayons cosmiques, ex. ^{14}**C**, ^{10}**Be**.
- origine solaire (vent solaire), ex. ^{3}**H**.
- origine anthropique, ^{3}**H**, ^{137}**Cs**, …
- chaînes de désintégration de **U** et **Th** (^{230}**Th** en particulier)
- réactions nucléaires, en général sous l'effet du bombardement des isotopes radioactifs de longue période.

Ces isotopes ont des périodes variées et leur intérêt va résider dans la possibilité d'exploration de la dynamique des systèmes de constante de temps proportionnée aux périodes des isotopes en question. Nous n'évoquerons que quelques exemples.

- ***Le tritium***

Le tritium ^{3}**H**, isotope de l'hydrogène de masse 3 a une période très courte à l'échelle géologique (**T1/2 = 12 ans**). Sa source naturelle est dans la haute atmosphère. Sa source principale récente est liée aux essais nucléaires aériens dans les années soixante (**bombe H**).

Le tritium entre essentiellement dans l'eau (tritiée) et constitue donc un marqueur des eaux de surface récentes. La présence de tritium dans une eau, atteste en général de son âge récent (moins de 5 fois la période du tritium) ; elle peut aussi témoigner du mélange d'une eau récente avec une eau ancienne. Il n'est pas possible en général de lever cette ambiguïté et donc de dater de façon précise en utilisant le tritium des eaux.

Principaux éléments radioactifs ayant un intérêt géochimique.

Élément	Descendant	Période	Constante (an^{-1})
Isotopes cosmogéniques			
^{3}H	^{3}He	12 a	$05{,}6\ 10^{-2}$
^{14}C	^{14}N	5 730 a	$01{,}21\ 10^{-4}$
^{10}Be	----	1,5 Ma	$04{,}6\ 10^{-7}$
^{234}U	^{230}Th*	248 Ka	$02{,}8\ 10^{-6}$
^{230}Th	^{226}Ra*	75 Ka	$09{,}2\ 10^{-6}$
^{210}Pb	^{210}Bi*	21 a	$03{,}2\ 10^{-2}$
Radioactivités éteintes			
^{26}Al	^{26}Mg	0,7 Ma	$09{,}5\ 10^{-7}$
^{53}Mn	^{53}Cr	3,7 Ma	$01{,}9\ 10^{-7}$
^{60}Fe	^{60}Ni	0,7 Ma	$09{,}9\ 10^{-7}$
^{107}Pd	^{107}Ag	6,5 Ma	$01{,}07\ 10^{-7}$
^{129}I	^{129}Xe	16 Ma	$00{,}423\ 10^{-7}$
^{146}Sm	^{142}Nd	103 Ma	$00{,}067\ 10^{-7}$
^{182}Hf	^{182}W	9 Ma	$00{,}8\ 10^{-7}$
^{244}Pu	fission	82 Ma	$00{,}085\ 10^{-7}$
Isotopes de longue période			
^{40}K	^{40}Ar, ^{40}Ca	1,3 Ga	$55{,}43\ 10^{-11}$
^{87}Rb	^{87}Sr	49 Ga	$01{,}42\ 10^{-11}$
^{147}Sm	^{143}Nd	106 Ga	$0{,}654\ 10^{-11}$
^{176}Lu	^{176}Hf	36 Ga	$01{,}94\ 10^{-11}$
^{187}Re	^{187}Os	46 Ga	$01{,}52\ 10^{-11}$
^{232}Th	^{208}Pb+	14 Ga	$04{,}948\ 10^{-11}$
^{235}U	^{207}Pb+	0,7 Ga	$98{,}485\ 10^{-11}$
^{238}U	^{206}Pb+	4,5 Ga	$01{,}5513\ 10^{-11}$
* Elément radioactif. + Dernier élément de la chaîne de désintégration.			

- ***Le ^{14}C***

Le carbone 14 est formé dans la haute atmosphère à partir de l'azote ^{14}N. Sa période est de 5 730 ans. Il permet de dater les objets archéologiques ou les coulées volcaniques très récentes (bois pris sous une coulée). La datation par le carbone suppose que l'on connaisse le rapport $^{14}C/^{12}C$ au temps initial, que l'on peut réécrire :

$$^{14}C/^{12}C = (^{14}C/^{12}C)_{o}.e^{-\lambda t}.$$

On a pu constater que pour des mesures précises, l'assimilation de ce rapport au rapport actuel n'est pas convenable. Cela peut être relié à l'abondance et à la répartition du CO_2 dans le système atmosphère-océan d'une part, à l'activité solaire d'autre part et aux variations du champ magnétique terrestre. Son intérêt principal en Sciences de la Terre réside ailleurs.

Application au traçage des eaux souterraines : Le carbone 14 est intégré à l'eau sous forme de $CO2$. Une eau contenant du ^{14}C est une eau récente (par rapport à la période du ^{14}C). Une datation précise est difficile à cause des échanges avec les carbonates des roches sédimentaires (système non clos). Des modèles plus sophistiqués prennent en

compte cet échange en analysant la composition isotopique du carbone dissous. Comme le tritium, le ^{14}C donne une information sur un âge ou un mélange entre eaux anciennes et récentes. L'absence de ^{14}C est l'indication certaine d'un âge ancien. Considérons les deux cas suivants.

1. Si l'on rajoute dans une eau très ancienne (sans ^{14}C ni ^{3}H) 3 % d'eau récente, le signal en 3H sera égal au 1/34 du signal de l'eau actuelle mais le rapport $^{14}C/^{3}H$ sera égal au rapport actuel.

2. Si une eau vieillit en système fermé, au bout de 60 ans (5 périodes de ^{3}H), le ^{3}H et $^{3}H/^{14}C$ auront diminué d'un facteur 32 environ. Le signal tritium sera égal à celui de l'exemple précédent. La mesure conjointe de ^{3}H et ^{14}C permet donc dans les cas favorables, de faire la différence entre mélange et vieillissement simple.

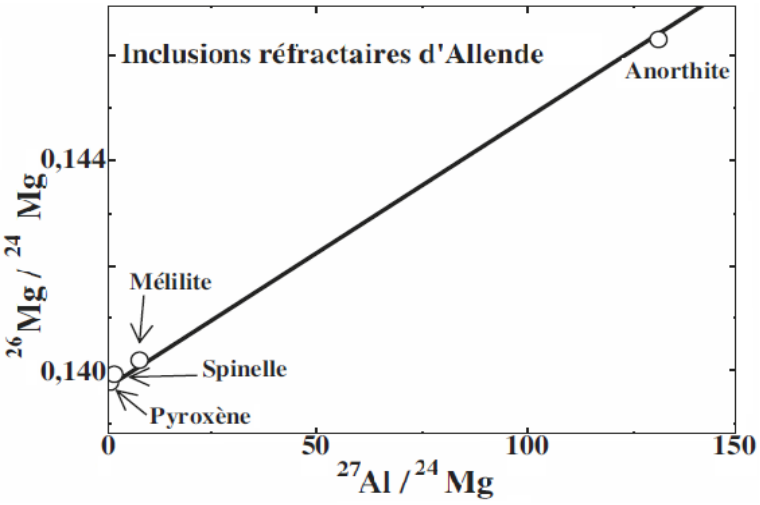
Traçage des eaux océaniques : Cela sera détaillé à propos du cycle de l'eau.

Le ^{10}Be et le recyclage des sédiments : Le ^{10}Be de période 1,5 Ma est produit dans la haute atmosphère (comme le ^{14}C à partir de ^{14}N). Incorporé dans les sédiments, il sera identifiable uniquement dans les dépôts récents (quelques Ma). L'analyse de roches volcaniques d'environnements divers (rides, points chauds et arcs) a montré que quelques volcans d'arc et eux seuls contiennent du ^{10}Be. Dans ces cas-là, il est absolument certain que des sédiments récents sont incorporés à la source du magmatisme. On ne sait pas toutefois si tous les sédiments apportés par la plaque subductée sont incorporés aux magmas ou si seulement une faible partie y est transférée et si le reste passe plutôt dans le prisme d'accrétion ou le manteau.

b) Radioactivités éteintes

Les météorites sont des témoins (fossiles) de la formation du système solaire. L'analyse de certains éléments chimiques dans quelques minéraux particuliers et plus précisément de leur composition isotopique, révèle des anomalies : certains isotopes sont en excès par rapport à la composition normale, ce qui peut s'expliquer par la désintégration d'un parent de courte période.

Une anomalie isotopique de ce type n'apparaît que si un fractionnement père-fils est intervenu avant la désintégration totale du parent radioactif et si le système n'a pas subi de perturbation postérieure. L'existence d'isotopes radioactifs de courte période sera donc éventuellement révélée par leurs descendants ce qui nous informera sur des fractionnements précoces, à l'échelle de temps de leur période. Près d'une dizaine d'éléments radioactifs de courte période ont ainsi pu être mis en évidence. Nous prendrons l'exemple de ^{26}Al, sans doute l'un des plus importants.



Anomalie de 26Mg dans les CAI de la chondrite d'Allende. (Inclusions primitives riches en Calcium et Aluminium). Le rapport isotopique du Mg augmente avec le rapport Al/Mg ce qui est attendu si la roche a cristallisé avant la désintégration de 26Al. La période courte de 26Al (moins de un Ma) implique un délai court entre nucléosynthèse et condensation des inclusions (Lee et al. 1976).

- ***^{26}Al : anomalies isotopiques de ^{26}Mg***

Al possède un isotope radioactif **^{26}Al**, de courte période (**T1/2 = 0,75 Ma**), qui se désintègre en **^{26}Mg**. Si la nucléosynthèse primitive a produit **^{26}Al** et si l'accrétion a eu lieu peu de temps après la fin de la nucléosynthèse, alors il est envisageable de retrouver sa trace sous forme d'excès de **^{26}Mg**, descendant de **^{26}Al**. Le magnésium possède trois isotopes : 24, 25 et 26, normalement dans les proportions 79, 10 et 11 %.

Mg est un élément abondant dans le système solaire ; le seul espoir de retrouver des anomalies liées à la désintégration de **^{26}Al** est de chercher des minéraux riches en Al et pauvres en Mg s'étant formés très tôt dans l'histoire du système solaire. La plupart des chondrites ne présentent pas d'anomalie en **^{26}Mg**. Seules certaines chondrites particulièrement primitives et possédant des inclusions appelées CAI (Inclusions riches en Calcium et Aluminium) très réfractaires, ont montré cette anomalie.

Cela indique que ces inclusions se sont formées à une époque extrêmement précoce dans l'histoire du système solaire (température de condensation élevée) de l'ordre de quelques millions d'années au plus, après la fin de la nucléosynthèse. Cet isotope est synthétisé lors de la phase explosive des supernovae. Il faut donc en conclure que l'explosion d'une supernova aurait précédé de peu la condensation du système solaire.

IV.2.3. Isotopes radioactifs de longue période et chronomètres

Le développement de la physique moderne n'aurait pas pu avoir lieu sans chronomètre fiable. En Sciences de la Terre, l'échelle de temps n'est pas à l'échelle humaine et il a fallu trouver de nouveaux chronomètres différents de ceux utilisés dans la vie courante. La radiochronologie, en inventant un caractère quantitatif à la mesure du temps, a été une révolution. On s'est ainsi aperçu que les temps précambriens représentaient près de 90 % de l'histoire de la Terre alors qu'ils étaient traités en quelques pages dans les manuels anciens. Les développements de la radiochronologie justifieraient à eux seuls un ouvrage (voir par exemple Roth et Poty, 1985).

Nous nous limiterons à en exposer ici les grandes lignes qui nous seront utiles pour la compréhension de la géochimie des isotopes radiogéniques en particulier. Le principe est le suivant : si pour un élément radioactif naturel, on peut estimer la quantité de descendant accumulée depuis la formation du système, l'analyse de la quantité de parent va nous permettre de calculer l'âge du système. Il est important de noter l'hypothèse fondamentale du **système fermé** : il n'y a pas d'apport de l'extérieur, pas de départ du système. Celui-ci peut être un minéral, une roche, un massif, la terre entière, le système solaire : c'est ce que l'on cherche à dater.

IV.2.3.1. Un exemple de couple : Rb/Sr

Le rubidium est un élément qui possède deux isotopes naturels **^{85}Rb** et **^{87}Rb (27,8 %)**. Ce dernier est radioactif et se désintègre en strontium. $^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + \beta -$. Le **Sr** possède quatre isotopes stables dans les proportions : **^{84}Sr : 0,56 %, ^{87}Sr : 7,0 %, ^{86}Sr : 9,9 %, ^{88}Sr : 82,6 %**. Seul le **^{87}Sr** a une origine radiogénique. En toute rigueur, la proportion de **^{87}Sr** varie selon les roches mais cette variation très faible ne change pas significativement les proportions indiquées. Toutefois, c'est la mesure très précise de ces variations qui est à la base de la géochronologie et de la géochimie isotopique. L'équation donnant l'abondance de **^{87}Sr** actuel s'écrit, donc : $^{87}Sr = (^{87}Sr)_0 + {}^{87}Rb\,(e^{\lambda t} - 1)$.

- ***Standard :*** Dans les phénomènes naturels, les isotopes du Sr ne sont pas fractionnés (de façon notable). L'analyse d'un standard international, par exemple E&A **$SrCO_3$**, permet de fixer le rapport **^{86}Sr/^{88}Sr** à **0,11840**, donc de calibrer le

spectromètre de masse, appareil capable de mesurer les rapports isotopiques, en particulier $^{86}Sr/^{88}Sr$ et $^{87}Sr/^{86}Sr$. Si des phénomènes de fractionnement naturels ou analytiques intervenaient, cette procédure les corrige *a priori*.

- ***Méthode de l'ajout :*** Pour obtenir le rapport $^{87}Rb/^{86}Sr$, il faut connaître les teneurs de ^{87}Rb et ^{86}Sr. Pour cela, on utilise encore le spectromètre de masse. L'ajout, dans l'échantillon à analyser, d'une quantité précisément connue de ^{85}Sr, isotope radioactif artificiel de courte période **qui n'existe donc pas dans la nature**, puis la mesure du rapport isotopique $^{85}Sr/^{86}Sr$ permettent de calculer la quantité de ^{86}Sr dans l'échantillon. L'ajout de ^{85}Sr s'appelle aussi un SPIKE. Pour la concentration de **Rb**, on opère de façon similaire en rajoutant un isotope radioactif artificiel de **Rb** et en mesurant le rapport isotopique. Comme le spectromètre de masse permet de mesurer les rapports isotopiques, il est commode de transformer l'équation (1) en divisant membre à membre par la quantité de ^{86}Sr, strontium non radiogénique en remarquant que : $(^{86}Sr)_o = (^{86}Sr)_t$ avec **o = initial**, **t = aujourd'hui**. Il vient : $(^{87}Sr/^{86}Sr)_t = (^{87}Sr/^{86}Sr)_o + (^{87}Rb/^{86}Sr)_t\,(e^{\lambda t} - 1)$. Pour une valeur fixée de ***t***, c'est l'équation d'une droite (les variables sont le rapport isotopique du **Sr** et le rapport $^{87}Rb/^{86}Sr$) de la forme : $Y = Y_o + X\,(e^{\lambda t} - 1)$. La constante de désintégration du rubidium est connue : $\lambda = 1{,}42\ 10^{-11}\ an^{-1}$. $(e^{\lambda t} - 1)$, pente de la droite isochrone, est donc une constante car tous les échantillons du système ont le même âge. Pour être définie, cette droite demande l'analyse de deux échantillons (au moins) de rapports $^{87}Rb/^{86}Sr$ différents. Compte tenu des incertitudes de mesures, on analyse généralement plus de deux échantillons et l'on essaie d'avoir des rapports $^{87}Rb/^{86}Sr$ suffisamment différents pour améliorer la précision. Les échantillons choisis peuvent être les minéraux d'une roche par exemple ou différentes roches d'un même pluton. En général $\lambda t << 0{,}1$ et l'on peut alors écrire : $(e^{\lambda t} - 1) \approx \lambda t$ Par exemple : pour **t = 4,55 109 ans**, on obtient : $e^{\lambda t} - 1 = 6{,}674\ 10^{-2}$ **soit** $\lambda t = 6{,}461\ 10^{-2}$. Pour les roches terrestres, toutes beaucoup plus récentes, on voit que l'approximation est en général suffisamment précise.

IV.2.3.2. Couples utilisés

Outre le couple **Rb : Sr**, on utilise classiquement certains autres couples selon l'âge et le chimisme de la roche. En particulier, la méthode **Sm/Nd** est identique à la méthode **Rb/Sr**.

Principaux couples utilisés en radiochronologie.

Parent	Descendant	Référence	Période (Ans)
^{40}K	00,117 ^{40}Ar	(^{36}Ar)	01,3 1090
	00,883 ^{40}Ca		
^{87}Rb	^{87}Sr	^{86}Sr	04,9 1010
^{147}Sm	^{143}Nd	^{144}Nd	01,1 1011
^{232}Th	^{208}Pb	^{204}Pb	01,4 1010
^{235}U	^{207}Pb	^{204}Pb	07,0 1080
^{238}U	^{206}Pb	^{204}Pb	04,5 1090

IV.2.3.3. Méthodes U-Th-Pb

Deux isotopes de l'uranium et le thorium conduisent par de longues chaînes de désintégration radioactive à trois isotopes du plomb :

$$^{238}U \longrightarrow {}^{206}Pb + 8\ {}^{4}He$$
$$^{235}U \longrightarrow {}^{207}Pb + 7\ {}^{4}He$$
$$^{232}Th \longrightarrow {}^{208}Pb + 6\ {}^{4}He$$

L'hélium, gaz inerte et très mobile, n'est pas suffisamment conservatif pour être utilisé en chronologie comme l'argon ; il sera utilisé comme traceur géochimique. Pour les isotopes du plomb, l'isotope de référence est le 204Pb élément non radiogénique. Ces systèmes peuvent être utilisés pour des datations selon la méthode conventionnelle.

• ***Méthode ^{207}Pb - ^{206}Pb :***

Toutefois, on peut tirer parti d'une particularité exceptionnelle : deux isotopes d'un même élément (^{235}**U** et ^{238}**U**) donnent par désintégration deux isotopes d'un autre élément (^{207}**Pb** et ^{206}**Pb**). Comme pour les autres couples radiogéniques, on peut écrire :

$$(^{206}Pb/^{204}Pb) = (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{238}U/^{204}Pb)\,(e^{\lambda 8t} - 1)$$
$$(^{207}Pb/^{204}Pb) = (^{207}Pb/^{204}Pb)_0 + (^{235}U/^{204}Pb)\,(e^{\lambda 5t} - 1)$$

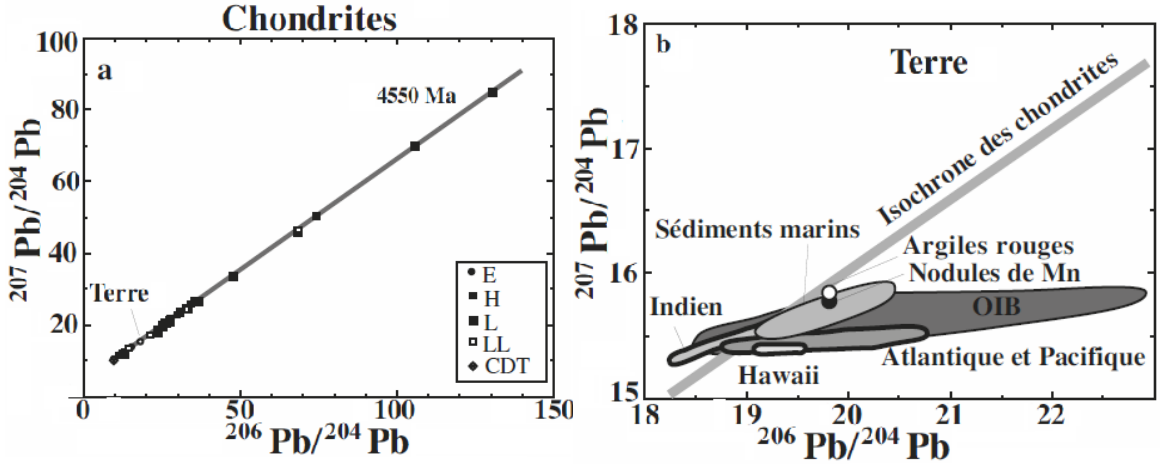
D'où l'on tire :

$$(^{206}Pb/^{204}Pb) - (^{206}Pb/^{204}Pb)_0 = {}^{238}U\,(e^{\lambda 8t} - 1)$$
$$(^{207}Pb/^{204}Pb) - (^{207}Pb/^{204}Pb)_0 = {}^{235}U\,(e^{\lambda 5t} - 1)$$

Dans les roches actuelles, ^{235}**U** et ^{238}**U** ont toujours le même rapport car ils ne fractionnent pas l'un par rapport à l'autre. Le rapport ^{238}**U**/^{235}**U** actuel est celui du système solaire en général ; il est égal à **138**. On peut donc éliminer l'uranium de cette équation qui devient :

$$\frac{(^{206}Pb/^{204}Pb) - (^{206}Pb/^{204}Pb)_0}{(^{207}Pb/^{204}Pb) - (^{207}Pb/^{204}Pb)_0} = 138\,\frac{(e^{\lambda 8t} - 1)}{(e^{\lambda 5t} - 1)}$$

C'est donc l'équation d'une droite dont la pente (le deuxième membre) permet de calculer *t*.



*Isochrone des chondrites par la méthode Pb : Pb et âge de la Terre. Le Pb étant un élément légèrement volatil, les rapports U/Pb dans les chondrites sont variés. Les différents types de chondrites définissent une seule isochrone **(a)** à 4 550 Ma passant par la composition du plomb de la troïlite de Canyon Diablo (sulfure de fer ne contenant pas d'uranium). Les échantillons terrestres moyens **(b)** se trouvent à très peu près sur cette même isochrone (noter le changement d'échelle) ; on en déduit que la Terre a le même âge.*

IV.2.3.4. Un exemple d'application : âge du système solaire et des météorites

• ***Isochrone de minéraux : Sm/Nd et Rb/Sr***

Les chondrites peuvent être datées par les principales méthodes radiochronologiques. Une première méthode consiste, pour une chondrite donnée, à considérer différents minéraux présentant des rapports père/fils variés (**Sm/Nd ou Rb/Sr**). On a

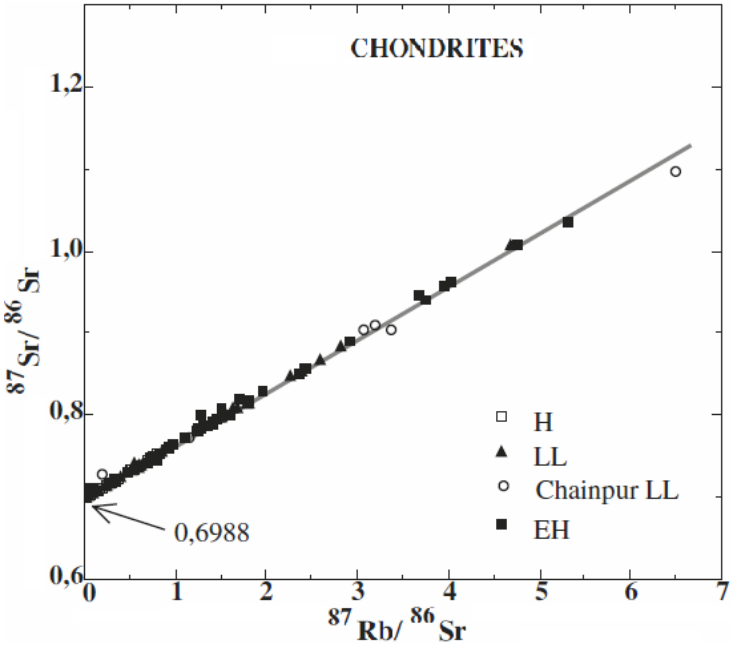
pu ainsi montrer que les toutes chondrites n'ayant pas subi de métamorphisme secondaire ont un âge de **4,56 10^9 ans**, à très peu près. Le métamorphisme correspond le plus souvent à un choc plus récent dans l'histoire de la météorite et d'âge variable selon l'objet considéré.

• *Isochrone de roches totales : Rb/Sr des chondrites*

Dans le cas des méthodes **Rb/Sr** et **U/Th/Pb**, les rapports **père/fils** sont variables selon les chondrites car **Rb** et **Pb** sont deux éléments modérément volatils. Pour le couple **Sm/Nd,** les deux éléments sont parfaitement réfractaires et conservent un rapport constant parmi les chondrites.

Si l'on place donc dans un diagramme les rapports isotopiques du Sr en fonction du rapport **Rb/Sr** obtenu sur les roches totales, on obtient une isochrone remarquable et un âge de **4,5 10^9 ans**. Le fait que toutes les chondrites s'alignent sur une seule isochrone démontre l'unicité d'origine de tous ces objets qui non seulement ont le même âge mais aussi le même rapport isotopique initial. La méthode **Pb/Pb** donne un résultat équivalent et encore plus précis.

Exemple de diagramme Rb-Sr. Isochrone des chondrites de type E, H et LL (roches totales) d'après Minster et al. (1979). Le Rb est un élément volatil lors de l'accrétion ; il s'ensuit que les différentes chondrites ont un rapport 87Rb/86Sr variable. Il est ainsi possible de tracer une isochrone. Le fait que les points s'alignent démontre que toutes les chondrites (donc la Terre) ont un rapport isotopique initial identique et un âge de formation très bien défini. Cela est un argument très fort pour l'unicité d'origine du système solaire.



• *Âge de la Terre*

Dans les diagrammes **207Pb/204Pb** vs **206Pb/204Pb** les courbes d'évolution au cours du temps dépendent du rapport isotopique initial, connu d'après les chondrites (troïlite ou sulfure de fer de Canyon Diablo) et du rapport **μ = U/Pb** ; ce rapport varie selon les chondrites en conséquence de la volatilité du plomb lors de l'accrétion. Les chondrites donnent, par la méthode **Pb/Pb**, une isochrone unique et un âge de **4,55 · 10^9 ans**. La composition isotopique du plomb terrestre actuel peut être approchée par l'analyse d'échantillons terrestres moyens comme les basaltes océaniques, les sédiments océaniques, l'eau de mer ...

Ces valeurs sont toutes très voisines ce qui signifie que les rapports **U/Pb** de ces échantillons sont assez voisins et nous faisons l'approximation de les considérer comme identiques à la valeur terrestre moyenne. En reportant ces valeurs dans le diagramme des chondrites, on constate que dans la limite d'incertitude de la méthode la composition terrestre tombe sur l'isochrone défini par les chondrites. C'est la première méthode qui a permis de déterminer l'âge de la Terre. Il est très important de noter que, par cette méthode, on ne date pas l'âge d'une roche, mais on montre que la Terre appartient à la même population que les chondrites, cet ensemble ayant un âge bien déterminé.

IV.3. ISOTOPES RADIOGÉNIQUES

IV.3.1. Fractionnement et évolution isotopique

Dès les années soixante, les géochimistes avaient remarqué que les îles océaniques présentaient des rapports isotopiques de **Sr** et de **Pb** plus radiogéniques que les basaltes de rides médio-océaniques. Schilling a étudié plus en détail ces variations géographiques en particulier dans l'Atlantique nord. Il a montré que :

1. Les anomalies isotopiques (excès radiogénique de **Sr** et **Pb**), étaient liées au voisinage des points chauds dont les îles sont la manifestation topographique.
2. Les variations isotopiques sont corrélées aux variations de concentration en éléments-traces incompatible, qui sont très élevées dans les îles.
3. Ces variations géochimiques sont corrélées à la bathymétrie.

Les explications détaillées seront données à propos de l'évolution du manteau et de la croûte océanique sans entrer dans le détail des aspects géophysiques (point 3). Comme nous avons vu les principales règles permettant de comprendre les variations d'éléments-traces, nous allons maintenant présenter les processus permettant de comprendre les variations des rapports d'isotopes impliquant un isotope radiogénique.

Nous avons vu que les isotopes des éléments légers pouvaient être fractionnés lors de processus de changement de phases (condensation, évaporation, cristallisation, dissolution…). Au contraire pour les isotopes des éléments lourds, les effets des fractionnements naturels sont négligeables (ou corrigés lors de l'analyse). Les isotopes radioactifs naturels donnent en se désintégrant un isotope radiogénique d'un autre élément chimique : ainsi le **87Rb** produit **87Sr**. Selon l'abondance relative de **Rb** et **Sr**, la proportion de **87Sr** va donc varier plus ou moins vite avec le temps. Ainsi un rapport **87Sr/86Sr** élevé sera la marque d'une abondance de l'élément radioactif **87Rb**. Pour la même raison, les éléments lourds ayant un isotope radiogénique posséderont des rapports isotopiques variés selon le contexte, ce qui en fait des traceurs extrêmement puissants :

- Les rapports isotopiques varient en fonction du rapport **Père/Fils**.
- Les processus de fractionnement naturels n'influent pas sur les rapports isotopiques de ces éléments lourds.
- Le rapport isotopique est alors une marque inaltérable du rapport moyen Père/Fils ayant prévalu au cours de l'histoire du système considéré.

On peut systématiser le comportement des systèmes isotopiques lors d'un processus de fractionnement. Le système initialement homogène possède un certain rapport père-fils (**87Rb/86Sr**). S'il n'y avait pas de radioactivité, ce rapport resterait constant en l'absence de processus de fractionnement. Il est important de noter que la variation de composition isotopique du Sr est proportionnelle à la **valeur moyenne** du rapport **Rb/Sr**, ce qui est intuitivement évident. Cette relation est valable quelles que soient les causes des variations du rapport Rb/Sr donc en particulier si le système a subi des fractionnements chimiques. Le rapport moyen **(Rb/Sr)***, contrôle la vitesse d'évolution.

IV.3.2. La référence chondritique

Aucune roche terrestre n'a un âge de **4,55 Ga**, âge des chondrites et de l'accrétion terrestre. Cela signifie qu'aucun système isotopique n'est resté fermé pendant tout ce temps ; tous les échantillons terrestres sont des roches différenciées. L'analyse précédente n'a pas besoin de l'hypothèse du système clos, la notion de rapport moyen a un sens pour toute l'histoire de la Terre ou, si on le souhaite, pour un intervalle de temps plus court. On a vu que la méthode **Pb :**

Pb donne pour les chondrites une isochrone très bien définie en accord avec la composition isotopique du **Pb** terrestre. Pour les chondrites, les autres méthodes radiochronologiques donnent le même âge ce qui permet par extrapolation d'évaluer la composition isotopique initiale du système solaire. La similitude de la composition chimique des chondrites et celle de Terre nous permettent d'avancer l'hypothèse suivante :

La composition isotopique initiale de la Terre pour tous les éléments possédant des isotopes radiogéniques est identique à celle des chondrites.

On notera que ce résultat ne pourrait pas être obtenu par l'analyse des roches terrestres, car aucune n'a un âge de **4,55 Ga** et que la composition moyenne globale de la Terre, aussi bien pour les rapports isotopiques que pour les rapports **Père/Fils**, ne peut pas être mesurée directement avec une grande précision. Les rapports terrestres **Père/Fils** ne sont pas chondritiques en particulier chaque fois qu'il intervient un élément volatil (par exemple **K, Ar, Rb** ou **Pb**).

IV.3.3. La différenciation du manteau primitif

On rappelle que le manteau primitif correspond à toute la Terre silicatée. Le manteau primitif a donc une composition isotopique initiale parfaitement définie, égale à celle des chondrites. Le manteau primitif n'existe plus, il s'est différencié pour donner le manteau actuel plus ou moins hétérogène et les enveloppes externes (croûte océanique et continentale, océan, atmosphère). La valeur moyenne de la Terre silicatée a pour composition celle qu'aurait le manteau primitif s'il existait encore ; tracer l'évolution du manteau primitif a donc une signification concrète. C'est le modèle le plus simple d'évolution car le rapport Rb/Sr est resté constant depuis l'origine des temps. D'après l'équation d'évolution : $^{87}Sr/^{86}Sr = (^{87}Sr/^{86}Sr) + {}^{87}Rb/^{86}Sr\ (e^{\lambda t} - 1)$ et comme la constante λ est petite devant t, l'évolution en fonction du temps est très proche d'une droite. On vérifie facilement que pour $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0 = 0,699$, le rapport actuel serait $(^{87}Sr/^{86}Sr) = 0,705$ pour un rapport $(^{87}Rb/^{86}Sr) = 8,8 \cdot 10^{-2}$. La composition isotopique du manteau actuel est obtenue par l'analyse des basaltes océaniques qui proviennent de la fusion partielle du manteau supérieur. Leur composition isotopique reflète directement celle de leur source (âge zéro et absence de fractionnement isotopique lors des processus pétrogénétiques).

Tous les basaltes de rides ont un rapport isotopique d'environ **0,703** (**± 0,0006**) donc nettement plus faible que la valeur actuelle du manteau primitif. On peut donc calculer le rapport $(^{87}Rb/^{86}Sr)$ du manteau puisque c'est la seule inconnue dans l'équation.

$0,703 = 0,699 + (^{87}Rb/^{86}Sr)^* (e^{\lambda t} - 1)$

Pour $\lambda = 1,42 \cdot 10^{-11}$, $t = 4,55\ 10^9$, $(e^{\lambda t} - 1) = 0,06674$.

On obtient : $87Rb/86Sr = 6,0\ 10^{-2}$.

C'est le rapport qui, de la valeur isotopique initiale conduirait au rapport isotopique observé aujourd'hui. La valeur moyenne mesurée dans les MORB est de : $^{87}Rb/^{86}Sr = 4,4 \cdot 10^{-2}$.

On constate que le rapport isotopique d'une roche nous apporte une contrainte importante sur l'histoire de sa source. Le modèle envisagé est le schéma le plus simple possible. La réalité est probablement plus complexe, mais l'âge modèle trouvé correspond à l'âge moyen de fractionnement du rapport **Rb/Sr** (ici l'extraction du manteau). Enfin, force est de constater que l'âge du fractionnement nécessaire pour augmenter le rapport **Rb/Sr** dans ce qui va donner le granite d'une part et le fractionnement pour diminuer le rapport **Rb/Sr** dans ce qui va donner le manteau fractionné d'autre part, sont sensiblement du même ordre de grandeur. Il est donc tentant d'imaginer un processus de fractionnement

du manteau primitif ayant donné deux réservoirs complémentaires : l'un à rapport **Rb/Sr** plus élevé et qui deviendra la croûte continentale, l'autre avec un rapport **Rb/Sr** plus faible et qui donnera un manteau appauvri source des basaltes océaniques.

IV.3.4. Origines des granitoïdes

Les pétrologues ont proposé deux possibilités pour l'origine des granitoïdes. La première invoque la cristallisation fractionnée d'un magma d'origine mantellique. La seconde invoque la fusion de matériel crustal ancien (sédimentaire ou métamorphique) sans nécessité d'apport profond. La distinction entre ces deux possibilités est extrêmement difficile à établir de façon convaincante à partir de la composition chimique seule, compte tenu de la complexité possible des phénomènes naturels. La géochimie isotopique permet d'apporter une réponse précise à ce problème. L'analyse des isotopes du Sr est la plus facile pour répondre à cette question.

Les processus pétrogénétiques qui conduisent d'une roche mantellique à une composition granitique seront toujours de courte durée par rapport à la période des radioisotopes naturels comme ^{87}**Rb**. Dans le premier cas, comme l'intervalle de temps entre la fusion du manteau et la cristallisation finale est faible, le **rapport isotopique initial** du pluton est celui du manteau au moment de la ségrégation. Aujourd'hui, le manteau a des rapports isotopiques en **Sr** assez faibles, typiquement compris autour de **0,703**, peu différents du rapport terrestre initial **(0,699)** à cause de la faible valeur du rapport **Rb/Sr** dans le manteau. Si ce granite situé maintenant dans la croûte continentale vieillit, son rapport **Rb/Sr** étant environ 30 fois plus élevé que celui du manteau, la variation isotopique en **100 Ma** dans la croûte sera équivalente à celle du manteau en **3 Ga**. (Celle de la croûte en **3 Ga** sera **20 fois** plus forte que celle de la Terre depuis sa formation). Si ce granite est refondu au bout de **100 Ma** seulement, son rapport isotopique moyen sera passé de **0,703** à **0,707** (au bout de **1 Ga** à **0,743**) ; son rapport moyen au moment de la fusion devient son nouveau rapport isotopique initial. Le système crustal évolue donc suffisamment rapidement pour que l'on puisse déterminer l'origine du magma d'après le rapport isotopique initial du strontium.

IV.3.5. Traçage des mélanges

Plus généralement, aucune roche terrestre ne possède un rapport isotopique radiogénique qui dérive d'un rapport père-fils constant depuis le début de l'histoire terrestre. Cette histoire n'est qu'une succession de fractionnements et de mélanges. Les rapports **père-fils** sont affectés pendant ces processus mais pas les rapports isotopiques. Un mélange est parfois très difficile à mettre en évidence à partir des éléments majeurs car ils varient peu ; à partir des éléments-traces, les fractionnements rendent la mise en évidence difficile si des cristallisations supplémentaires interviennent (*cf.* le processus **ACF** par exemple). Les isotopes ne seront affectés que par le mélange et pas par les processus pétrogénétiques. C'est la raison pour laquelle les isotopes radiogéniques sont très utilisés car irremplaçables. Nous verrons que l'altération de la croûte océanique lors des phénomènes hydrothermaux est marquée par la variation des rapports isotopique du **Sr** et de l'oxygène. Le rapport isotopique du **Nd** est peu affecté dans ce processus, car cet élément est très peu abondant dans l'eau de mer (contrairement au strontium) et l'effet de contamination est négligeable.

Pour les andésites (**arcs volcaniques**), le rapport isotopique est en général faible : **0,704 – 0,706**. Lorsqu'il y a passage du domaine océanique au domaine continental (Aléoutiennes par exemple), les variations de rapport isotopique ne sont pas nettes. Par conséquent, la contribution de la croûte continentale n'est pas significative ; pour le volcanisme d'arc en domaine océanique la valeur légèrement plus élevée du rapport **87Sr/86Sr** par rapport à un manteau

normal est interprétée comme résultant de l'apport de matériel d'origine crustal via les sédiments subductés. Dans le cas des basaltes continentaux (**Massif Central, par exemple**) on peut aussi considérer la contamination par la croûte continentale. Les systèmes isotopiques peuvent être utilisés en radiochronologie. La géochimie isotopique les utilise pour mettre en évidence des fractionnements (**père-fils**) plus ou moins anciens d'une part et comme traceurs d'autre part. On utilise les propriétés suivantes :

- les fractionnements physico-chimiques des isotopes radiogéniques sont négligeables par rapport aux variations dues au phénomène de radioactivité : les processus pétrogénétiques (fusion, cristallisation, dissolution, altération, évaporation…) n'influent pas sur la valeur des rapports isotopiques. Lors de la formation d'une roche, son rapport isotopique est égal à celui de sa source, aussi complexe que soit le processus de formation. La composition isotopique est donc une signature du système considéré.
- les rapports isotopiques sont aussi des traceurs de l'histoire de leur source, en tant que témoins du rapport père-fils ayant prévalu dans la source pendant suffisamment longtemps pour influencer la valeur du rapport isotopique. Mieux encore que les éléments-traces, ils subissent sans l'influencer toute évolution d'un système.

  Ainsi :

- Les basaltes océaniques transfèrent la composition isotopique du manteau dont ils sont issus. Par exemple la concentration d'un basalte océanique en **Sr** est environ dix fois celle du manteau mais leurs rapports isotopiques sont identiques.
- Les granites portent la marque de leur source dans leur rapport isotopique initial.