



HAL
open science

Analyses isotopiques à l'échelle intra-cristalline : une contribution à l'étude des systèmes géologiques

Étienne Deloule

► **To cite this version:**

Étienne Deloule. Analyses isotopiques à l'échelle intra-cristalline : une contribution à l'étude des systèmes géologiques. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL025N . tel-01751036

HAL Id: tel-01751036

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751036v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

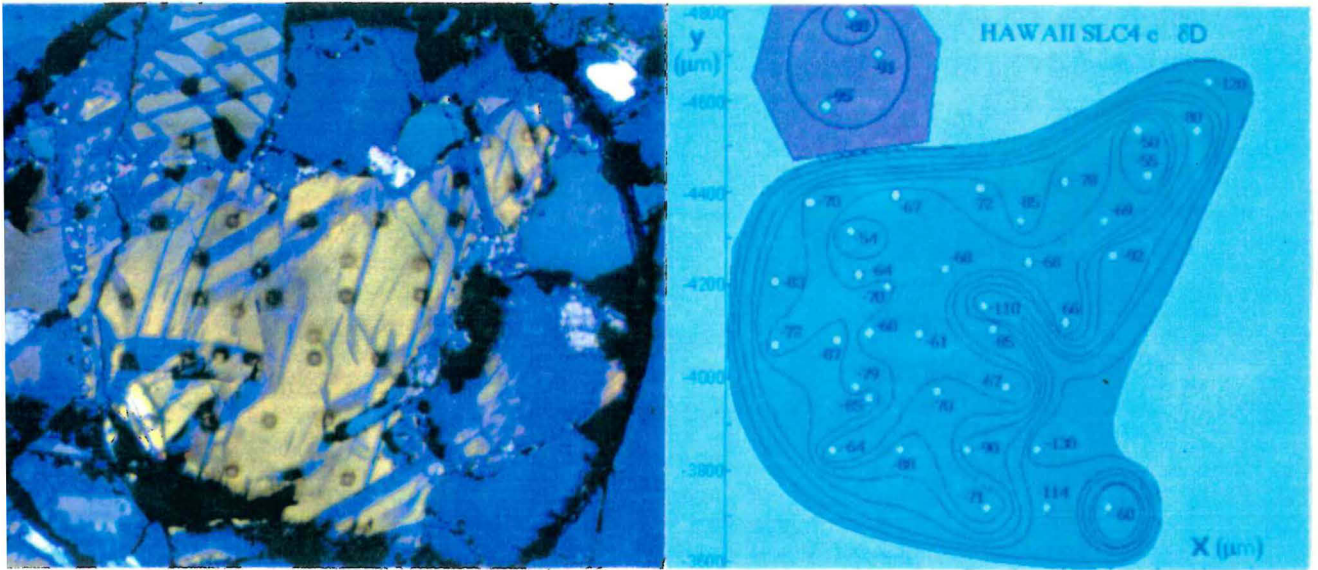
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

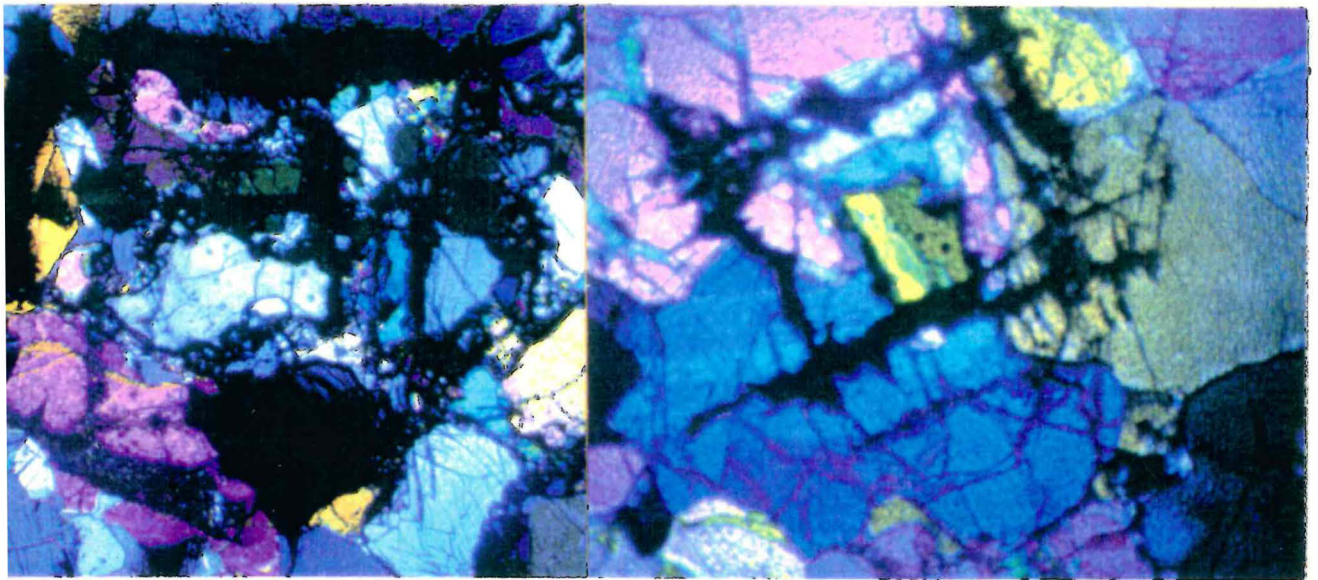
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Pour obtenir le Grade de Docteur Es Sciences



*Analyses isotopiques à l'échelle intra-cristalline :
une contribution à l'étude des systèmes géologiques*



par *Etienne Deloule*

Le 21 mars 1991, devant le jury composé de :



D 136 008377 5

Francis Albarède

Directeur de thèse

Jean Louis Birck

Rapporteurs

Dominique Poty

Richard W. Hinton

Examineurs

Albrecht Hofmann

Marc Javoy

Simon M.F. Sheppard

Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques
CNRS

Thèse présentée le 21 mars 1991
à l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Pour obtenir le grade de
Docteur Es Sciences

par

E. Deloule



*Analyses isotopiques à l'échelle intra-cristalline :
une contribution à l'étude des systèmes géologiques*

devant un jury composé de :

| | | |
|-----|-----------------|--------------------|
| MM. | F. Albarède | Directeur de thèse |
| | J.L. Birck | Rapporteurs |
| | B. Poty | |
| | R. W. Hinton | Examineurs |
| | A. Hofmann | |
| | M. Javoy | |
| | S.M.F. Sheppard | |

En couverture :

- en haut à gauche : vue au microscope des spots d'analyses D/H réalisées à la sonde ionique sur deux cristaux d'amphibole (pargasite) du xénolithe SLC4, de Salt Lake Crater, Hawaii. (\varnothing : 1.5 mm)
- en haut à droite : carte de distribution des valeurs de δD mesurées sur ces amphiboles.
- en bas à gauche : vue en lame mince d'un xénolithe de lherzolite de la Faux en Chambon, Massif Central. 5 spots d'analyses ont été réalisés sur le cristal de pargasite au centre de la photo.
- en bas à droite : vue en lame mince d'un xénolithe de lherzolite de la Prade, Massif Central, avec 4 spots d'analyses sur la pargasite au centre de la photo.

Analyses isotopiques à l'échelle intra-cristalline : une contribution à l'étude des systèmes géologiques

Résumé :

La composition isotopique du Plomb a été mesurée sur des lessivages progressifs des minéraux de sulfures des gisements métallifères de la ceinture archéenne de l'Abitibi (Quebec). La signature isotopique des gisements en milieu sédimentaire montre que les métaux proviennent d'une croûte continentale antérieure à la ceinture de roches vertes, âgée de 2.7 milliards d'années. Les minéralisations associées au volcanisme résultent d'un mélange entre cette source crustale et une source mantellique.

L'analyse isotopique à la sonde ionique du plomb et du soufre des galènes de Tristate et du Viburnum trend (Mississippi Valley) met en évidence des variations à courte échelle (100 micromètres) pour ces deux éléments. L'absence de corrélations entre les deux éléments montre l'existence de plusieurs sources de compositions isotopiques différentes et une croissance épisodique. Ces zonations suggèrent que les solutions hydrothermales à l'origine des gisements ont circulé dans des fractures avec des débits importants. La modélisation numérique montre que ce type de circulation joue vraisemblablement un rôle important pour la mise en place des gisements du type de la vallée du Missouri.

La calibration de la mesure isotopique de l'hydrogène par sonde ionique permet l'analyse de quelques nanogrammes d'échantillons, avec une précision meilleure que $\pm 10\%$, quand les méthodes classiques en requièrent des milligrammes. L'analyse d'amphiboles dans des xénolithes mantelliques équilibrés à haute température et haute pression montre des zonations isotopiques importantes à l'échelle du minéral, jusqu'à 60 ‰ sur une échelle infra-millimétrique, pour des paragasites d'Hawaii et du Massif Central. Ceci implique la présence d'hétérogénéités isotopiques importantes dans le manteau et une relation temporelle étroite entre les échanges d'hydrogène minéraux - phases fluides et le volcanisme qui entraîne les xénolithes.

Isotopic analysis on an intra-crystalline scale : a contribution to the study of geological system.

Abstract :

Lead isotopic compositions were obtained on repeated leaching experiments on sulphide minerals from the archaean Abitibi greenstone belt. The isotopic data of the ore bodies located in sediments pointed to a source in a continental crust older than the 2.7 billions years old greenstone belt. Ore bodies associated with volcanism result from a mixing between this old continental crust and a mantle source.

Ion probe lead and sulphur isotope analyses on galena crystals from Tristate and Viburnum trend (Mississippi Valley) show isotopic zonations on a very short scale (100 micrometers) for both elements. The lack of correlation between the two elements indicates the existence of several sources with different isotopic compositions and episodic growth.

Numerical modeling shows that circulations of hot brines in crack is the most likely mode of brine transport for the formation of such shallow high temperature hydrothermal ore deposits.

The set up of hydrogen isotopes analysis by ion probe allows us to measure in situ few nanograms samples with an accuracy better than 10 ‰, whereas conventional mass spectrometer analysis requires milligrams of material. The ion probe measurement of amphiboles from mantle-derived xenoliths equilibrated at high temperature and high pressure demonstrate the existence of strong isotopic zonations, up to 60 ‰ on the scale of few hundred of micrometers, on paragasite crystals from Hawaii and Massif Central. Such zonations indicate large isotopic heterogeneities in the mantle, and a close relation in time between hydrogen exchange between fluid and minerals, and the extraction of xenoliths by volcanism.

Il est parfois de longs discours qui se passent de commentaires. Parfois, plus rarement, on trouve des titres qui se passent de commentaires.... Ils disent admirablement ce qu'ils veulent dire : rien ou tout. C'est selon...

Jacques Steinberg 1963

Analyses isotopiques à l'échelle intra-cristalline : une contribution à l'étude des systèmes géologiques

Plan

Avant Propos

Résumé synthétique

Introduction

I) Mesures Pb-Pb dans les gisements métallifères de l'Abitibi.

II) Le développement d'analyses isotopiques à l'échelle du cristal par sonde ionique.

III) Etude de gisements de la Mississippi Valley : Viburnum Trend et Tristate.

A) Mesure des zonations isotopiques en Pb et S

B) Modélisation de circulations hydrothermales dans des fractures.

IV) Mesure du δD à l'échelle infra-cristalline.

A) Mesure du δD in situ dans des minéraux hydroxylés.

B) Mesure par sonde ionique du δD sur des amphiboles mantelliques :
des variations sur différentes échelles.

V) Algorithme de calcul des diagrammes de phases

VI) Annexe : L'utilisation des isotopes en métallogénie.

"Si vous vous apprêtez à faire mention de tout, vous n'en aurez jamais fini, et c'est cela qui compte, finir, voir fini.

Oh je sais, même quand vous ne mentionnez que quelques unes des choses qu'il y a, vous n'en avez pas fini non plus, je sais, je sais. "

Samuel Beckett

Avant propos

Ce mémoire rassemble des résultats obtenus au cours des années 1982 à 1990. Il n'a pas la prétention de tirer une conclusion sur les sujets abordés, mais plutôt de faire le point sur leur état. Il est le fruit de collaborations, de périodes de travail et de passion partagées avec les uns et les autres, au sein de trois équipes, de Paris à Nancy. Le plaisir que j'ai pris à le réaliser repose pour beaucoup sur les personnes avec qui j'ai partagé l'excitation et les nuits blanches, et sur celles qui ont supporté que j'y passe tant de temps.

Je tiens à exprimer d'abord ma reconnaissance à ceux qui m'ont permis de passer au travers d'un toit sans que ce soit une grosse tuile, Gildas et Nadine, Malou , Hugues et Anne, qui furent présent dès le départ, Marc, Michèle et leur bande, qui m'ont fait ensuite une famille parisienne.

Je remercie Claude Allègre, qui m'a entraîné dans son laboratoire et donné le goût des isotopes comme traceurs géologiques, à une époque où je pensais plus aux fluides. J'ai découvert ce monde, ses équations et ses machines sophistiquées, avec Bernard Dupré, Bruno Hammelin et Olivier Brévarit comme guides et compagnons de fortune. Je dois à toutes les personnes du laboratoire de Géochimie Cosmochimie d'y avoir appris beaucoup dans la bonne humeur : Clément Gariépy, qui m'a fait connaître sa belle province, Gérard Manhès qui m'a hébergé un certain temps dans sa salle de chimie, Eric Lewin avec qui nous avons découvert les premiers Victor, Alain Pierre qui a piloté mes premiers essais sur Denise, la sonde ionique, Jean-Marc Luck et Alain Prinzhofer avec qui j'en ai partagé les faveurs, Jean-Louis Birck que j'ai du convertir au PASCAL pour écrire les programmes d'Utopix, Louis Philippe Ricard et André Lecomte pour leur soutien technique, et Lidia Zerbib qui a toujours su me rendre les choses plus simples.

Avec Jean-François Gaillard, j'ai gardé le contact avec la géochimie des eaux et la modélisation de leur comportement chimique. Ceci m'a amené à développer avec Donald Turcotte des modèles de circulations hydrothermales à grande échelle, pour la mise en oeuvre desquels j'ai beaucoup bénéficié de l'expérience et du sens physique de Claude Jaupart.

Je suis enfin très reconnaissant à Francis Albarede et Simon Sheppard, qui m'ont accueilli au CRPG de Nancy, où j'ai bénéficié de leur disponibilité et de leur expérience au cours de nombreuses discussions. Le concours de Paul Allais et Jean-Claude Demange est irremplaçable pour obtenir l'impossible d'une sonde ionique, et celui de Christian France Lanord et Marc Chaussidon très utile pour faire parler les minéraux hydroxylés. Je tiens à remercier enfin tous ceux qui rendent la vie simple au CRPG en vous aidant à réaliser tant de choses.

Messieurs Jean-Louis Birck, Bernard Poty, Francis Albarède, Marc Javoy, Albrecht Hofmann, Richard Hinton et Simon Sheppard m'ont fait l'honneur de lire et juger ce mémoire, et je les en remercie.

Présentation synthétique

Etude de la métallogénèse de la province archéenne de l'Abitibi.

La première partie de ce travail porte sur les gisements métallifères de l'Abitibi (Chapitre I). Dans cette province minière du Québec, nous avons pu associer à l'étude de la mise en place géologique de la ceinture de roche verte (Dupré et al., 1984, Gariépy et al, 1984, Gariépy and Allègre, 1985), celle des gisements. Ce travail a ainsi un éclairage particulier : nous avons étudié la métallogénèse à l'échelle de la province, et non à l'échelle du gisement, pour la situer dans le cadre géodynamique que définissait l'étude géologique, et y apporter d'autres éléments.

La composition isotopique du Plomb a été mesurée dans des sulfures provenant de gisements de cuivre, nickel, zinc et or. Les échantillons ont été sélectionnés pour représenter des gisements mis en place dans des contextes variés, liés au volcanisme mantellique, au volcanisme crustal, ou aux sédiments. En établissant un protocole d'analyse soigné, par extraction du plomb contenu dans les sulfures par lessivages successifs, nous avons obtenu des informations sur l'âge des minéralisations, et la caractérisation de leurs sources. Les données obtenues sur les gisements en milieu sédimentaire montrent que ces minéralisations résultent de la mobilisation et la concentration de métaux hérités d'une croûte continentale antérieure à la mise en place de la ceinture de roches vertes, et que cette croûte continentale était déjà différenciée par rapport au manteau. La signature isotopique des gisements associés au volcanisme mantellique ou crustale suggère, pour l'origine du plomb, un mélange entre cette source de composition crustale et une source de composition mantellique. L'orogénèse qui s'est déroulé à 2,7 milliards d'années a donc engendré une métallogénèse, d'une part en apportant des métaux, et d'autre part en remobilisant l'héritage de la croûte continentale antérieure.

Microstatigraphie isotopique des galènes de la Mississipi Valley.

Les gisements déposés en milieu sédimentaire sont souvent caractérisés par une certaine hétérogénéité de leur composition, tant chimique (les sphalérites de la Mississipi Valley) , qu'isotopique (les galènes de TriState ou du Viburnum Trend). Nous avons pu observer ce phénomène dans les formations de fer de l'Abitibi. Les changements de composition isotopique du Plomb au cours de la formation d'un gisement sont interprétés comme des changements d'origine du Plomb et leur étude permet de retracer la mise en place du gisement. De telles variations de composition isotopique du Plomb ont été mises en évidence par Canon et al. (1963) sur une galène de Picher (Oklahoma), qui ont décrit une variation continue au cours de la croissance du cristal, dûe à un accroissement de la proportion de plomb radiogénique au cours du temps. L'analyse à la sonde ionique avec une meilleure résolution spatiale des rapports $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ont montré que les variations de composition isotopique étaient discontinues et oscillatoires (Brévar et al. 1978), et s'étendaient à l'échelle du district pour le Viburnum trend (Hart et al, 1981).

Nous avons poussé plus loin ces analyses, en analysant simultanément la composition isotopique du plomb, en y incluant la mesure du plomb 204, et celle du soufre. La mise au point de ces analyses à la sonde ionique (Chapitre II) nous a permis mettre en évidence que l'échelle spatiale des variations isotopiques est très fine (100 μm). L'absence de corrélations entre les compositions isotopiques du Plomb et du Soufre (Chapitre III,A) montre que la formation de ces gisements s'est faite à partir de plusieurs sources (au moins 3), et de manière discontinue dans le temps.

Modélisation numérique des circulations hydrothermales dans des fractures

L'interprétation des résultats obtenus nous a conduit à faire des hypothèses sur les mécanismes physiques et chimiques de mise en place des gisements. La simulation numérique est le seul moyen de tester la validité des modèles proposés. Non sans une certaine ironie, des mesures réalisées à une échelle infra-cristalline nous ont amené à réfléchir à des processus de mise en place qui se déroulent à l'échelle d'un bassin sédimentaire. Ceci est dû à la taille des gisements étudiés, et au caractère hydrothermal de ces dépôts de galènes, alors que le plomb est un élément très peu soluble. La mise en place de ces gisements (Viburnum Trend) a mis en jeu la circulation de grandes quantités d'eau, qui n'a pu se faire qu'à l'échelle du bassin. La dernière particularité de ces gisements est de s'être formés à une température élevée (100-130°C) près de la surface (500 m). Amener de grandes quantités d'eau chaude à de faible profondeur n'est pas simple. La plupart des modèles proposés jusqu'à maintenant considérait des circulations d'eau en milieu poreux, avec des résultats pas très satisfaisants, du fait que l'eau, au cours d'une circulation lente, perdait beaucoup de sa chaleur initiale. D'autre part, un bon moyen d'amener des eaux chaudes près de la surface, en l'absence d'anomalie thermique, est de les faire circuler rapidement, avec un débit élevé, donc de les faire circuler dans des fractures. Nous avons donc étudié le comportement thermique des fluides au cours de tels déplacements, ses conséquences sur la formation de gisements et la validité du modèle au regard des contraintes données par nos connaissances portant sur les gisements (Chapitre III,B). Les résultats obtenus montrent qu'il est vraisemblable que ce soit ce type de mécanisme qui aie permis la mise en place de ces gisements.

Le dépôt des gisements hydrothermaux fait appel à la modélisation du comportement chimique des eaux. Antérieurement, nous avons modélisé le comportement des solutions et leurs échanges avec leur environnement solide (Deloule, 1982). Nous avons depuis développé et proposé un algorithme de calcul original, simple et rapide, pour établir des diagrammes de phases, donc de visualiser les équilibres entre minéraux et solutions au cours de leur évolution (Chapitre 5).

Composition isotopique de l'hydrogène des xénolithes mantelliques.

A la suite du travail effectué sur le soufre et le plomb, nous avons entrepris de développer la mesure isotopique de l'hydrogène à la sonde ionique pour des minéraux terrestres. La distribution et les échanges de l'eau dans le manteau peuvent être étudiés en effet en mesurant la composition isotopique de l'hydrogène dans des minéraux hydroxylés ou des inclusions fluides des xénolithes ou des ophiolites, ou dans des verres basaltiques sous marins. De grandes variations ont été mises en évidence dans les échantillons mantelliques, les valeurs de δD_{SMOW} allant de -95‰ à -10‰ . L'analyse isotopique des minéraux hydroxylés contenus en trace dans des xénolithes mantelliques équilibrés à haute température et haute pression offre l'avantage de mesurer des échantillons représentatifs du manteau en profondeur. La trop faible abondance de ces minéraux en dehors des cumulats ultra-basiques empêche généralement leur analyse par des méthodes classiques. Nous avons donc entrepris d'effectuer des mesures isotopiques D/H in situ en utilisant la sonde ionique.

Ce type d'analyse à la sonde ionique est rendu difficile par un fractionnement isotopique instrumental entre D et H très important et variable (de 40 à 60%), et les seules mesures réalisées auparavant l'ont été sur des échantillons extra-terrestres, pour les quelles les variations de composition dépassent 100%, et sont donc mesurables avec une faible précision (10 à 20%) (Hinton et al., 1983, Zinner et al., 1983). La calibration de ce fractionnement instrumental a été réalisée en mesurant à la sonde ionique et par des méthodes classiques à la fois la composition isotopique et la composition chimique de nombreux standards (13 amphiboles, 7 biotites, 3 muscovites), pour couvrir assez bien le champ de variation de ces minéraux. La mise en évidence du rôle des cations en position octaédrique autour des sites de l'hydroxyle dans les minéraux hydratés nous a permis de mieux comprendre le processus d'ionisation de l'hydrogène, les causes du fractionnement et de le calibrer avec une précision meilleur que $\pm 10\text{‰}$, suffisante pour répondre à un certain nombre de problèmes terrestres (chapitre V,A). L'analyse in situ permet de mesurer le δD à $\pm 10\text{‰}$ à une échelle de $30 \times 30 \times 5 \mu\text{m}$, ce qui représente quelques nanogrammes d'échantillon, alors que les méthodes classiques requièrent 10 à 100 milligrammes d'échantillons, pour une précision de 1 à 2 ‰. Nous avons appliqué cette méthode pour mesurer les amphiboles contenues à l'état de trace dans des xénolithes de lherzolites. Nous avons pu ainsi mettre en évidence des zonations isotopiques importantes à l'échelle du minéral, jusqu'à 60 ‰ sur des cristaux infra-millimétriques, pour des pargasites d'Hawaii et du Massif Central. Ceci implique la présence d'hétérogénéités isotopiques importantes dans le manteau, et une relation temporelle étroite entre les échanges d'hydrogène minéraux - phases fluides, et le volcanisme qui entraîne les xénolithes (chapitre V,B).

Références :

- Brévarit O., Shimizu N. and Allègre C.J. (1978) Intra and inter cristalline variations of Pb isotopic composition in galenas from the Mississippi Valley-type ores : an ion microprobe study : *U.S. Geol. Survey Open-File Rept.*, **78-701**, 49-50.
- Cannon R.S Jr., Pierce A.P. and Delevaux, M.H. (1963) Lead isotope variation with growth zoning in a galena cristal : *Science*, **142**, 574-576.
- Deloule E. (1982) The genesis of fluorspar hydrothermal deposits at montroc and Le Burc, the Tarn, as deduced from fluid inclusion analysis : *Econ. Geol.*, **77**, 1867-1874.
- Dupré B., Chauvel C. and Arndt N.T. (1984) Pb and Nd isotopic study of two komatiitic flows from Alexo, Ontario : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1965-1972.
- Gariépy C., Allègre C.J. and Lajoie J. (1984) U-Pb systematics in single zircons from the Pontiac sediments, Abitibi Grenstone belt : *Canad. J. Earth Sci.*, **21**, 1296-1304.
- Gariépy C. and Allègre C.J. (1985) The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi grenstone belt, and the implications for late Archean crustal évolution : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2371-2383.
- Hart S.R., Shimizu N., and Sverjensky D.A., 1981, Lead isotope zoning in galena : an ion microprobe study of a galena crystal from the Buick mine, southeast Missouri : *Econ. Geol.*, **76**, 257-270.
- Hinton R. W., Long, J. V. P., Fallick A. E. and Pillinger C. T. (1983) Ion probe measurements of D/H ratios in meteorites : *Lunar Planet. Sci. XIV*, p. 313-314.
- Zinner E., McKeegan R. M. and Walker R.M. (1983) Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust : *Nature*, **305**, p. 119-121.

Introduction :

L'analyse isotopique à l'échelle infra-cristalline, un outil pour les géologues ?

L'ensemble des travaux présentés ici présente un trait commun : extraire l'information contenue dans des roches à l'échelle du cristal pour reconstruire leur histoire et celle de leur environnement. La première méthode (Deloule et al., 1989) utilisée consistait à dissoudre les minéraux - des sulfures - de façon ménagée, pour en extraire le plomb initial, non radiogénique, séparément du plomb radiogénique qui si était ajouté au cours du temps. Cette méthode s'applique aussi bien à une population de minéraux qu'à des monocristaux, et elle permet de distinguer les différentes phases incluses dans les grains et de séparer les impuretés ou les inclusions riches en uranium ou thorium de la matrice qui en est libre. Les tentatives suivantes, qui représentent la plus grande part, furent menées avec une méthode plus directe, la sonde ionique, pour réaliser les analyses elles-mêmes in situ, à une échelle de quelques dizaines de microns. La sonde ionique permet en effet de pulvériser avec un faisceau d'ions primaires de très petits volumes d'échantillons ($\approx 10^3 \mu\text{m}^3$ soit $\approx \text{ng}$) et d'analyser la matière extraite par spectrométrie de masse. Cette technique étant récente, il nous a fallu pour chaque type d'analyse démontrer d'abord leur faisabilité et en faire l'étalonnage pour obtenir des résultats quantitatifs précis. Nous avons ainsi développé l'analyse isotopique in situ du plomb, du soufre et de l'hydrogène par sonde ionique.

La sonde ionique présente deux qualités essentielles, une sensibilité exceptionnelle, mille à cent mille fois plus élevée que les techniques de spectrométrie de masse conventionnelles, et une grande résolution spatiale, 25 à 100 μm de résolution latérale et $\approx 1 \mu\text{m}$ de résolution en profondeur, avec la possibilité de réaliser des mesures in situ sur une lame mince ou une section polie.

La sensibilité exceptionnelle de la sonde ionique a été utilisée pour analyser de petits objets, dont la taille réduite met en défaut les autres méthodes d'analyses. La sonde ionique est ainsi devenu l'instrument idéal pour rechercher des anomalies isotopiques des météorites (^{26}Mg (Lee et al., 1976), K (Huneke et al., 1981), δD (Hinton et al., 1983, Zinner et al., 1983), Ti (Ireland et al., 1985), $\delta^{13}\text{C}$ (McKeegan et al., 1985), N et Si (Zinner et al., 1989) ou pour mesurer la composition des inclusions de hautes températures et hautes pressions contenues dans des minéraux terrestres ($\delta^{34}\text{S}$ Chaussidon et al, 1987, 1989, Chaussidon and Lorand, 1990, Eldridge 1990).

La seconde qualité de la sonde ionique est la résolution spatiale des analyses, qui associée à sa grande sensibilité permet la mesure de zonations isotopiques intracristallines. Une des premières applications fut la mesure de la composition isotopique du plomb sur des galènes. En analysant différents fragments d'une galène (TriState, Oklahoma), Cannon et al. (1963) avaient montré que l'abondance des isotopes radiogéniques du Pb augmentait du coeur du cristal vers sa périphérie. L'analyse du même cristal à la sonde ionique (Brévar et al., 1978) a montré qu'une variation oscillatoire à plus petite échelle se superposait à l'évolution à grande

échelle. Hart et al. (1981, 1983) mirent en évidence pour le Viburnum Trend (S.E. Missouri) l'existence d'une microstratigraphie isotopique du Pb à l'échelle du district. L'analyse isotopique simultanée du Pb et du S (Deloule et al., 1986) montrent que les variations de composition isotopique des deux éléments ne sont pas corrélées entre elles, suggérant une alimentation discontinue à partir de plusieurs sources différentes, avec une vingtaine d'épisodes de croissance enregistrés sur un cristal centimétrique.

Les gisements de plomb-zinc de la vallée du Mississippi sont remarquables par leur tailles, qui dépassent la dizaine de millions de tonnes métal. Ce sont des dépôts hydrothermaux, et la faible solubilité des métaux implique la circulation de grands volumes de fluide. Ainsi pour déposer les 35 millions de tonnes de plomb du Viburnum Trend, le volume de fluide mis en mouvement est de l'ordre de $3\ 000\text{ km}^3$. Les différents modèles proposés jusqu'ici pour la circulation des fluides sont basés sur l'écoulement en milieu poreux (Jackson et Beales, 1967, Dozy, 1970, Cathles et Smith, 1983, Garven and Freeze, 1984, Bethke, 1986), et présentent un défaut commun : les circulations sont lentes et le refroidissement des fluides se fait de façon progressive. L'étude des gisements (McLimmans, 1977, Sverjensky, 1981) montrent que les métaux et le soufre sont transportés simultanément par le même fluide, et que le mécanisme de précipitation le plus probable est le refroidissement du fluide porteur (Sverjenski, 1981). Un refroidissement progressif entraînerait une dispersion du minerai tout le long du trajet des fluides, et non pas leur concentration dans un espace restreint. De plus les zonations chimiques associées aux zonations en couleur des sphalérites (McLimmans et al., 1980), les figures de dissolutions qui marquent les galènes (Sverjensky, 1981) ou leur zonation isotopique en plomb et en soufre (Deloule et al, 1986) montrent que la croissance des gisements a été discontinue. L'écoulement rapide des fluides le long de fracture depuis la roche source jusqu'au lieux de dépôt paraît alors une solution attrayante. La modélisation numérique de l'évolution thermique des solutions transportées verticalement par des fractures (Deloule et Turcotte, 1989) montrent qu'un réseau de fractures millimétriques peut transporter les volumes de fluides nécessaires à la formation des gisements depuis la base des sédiments jusqu'à des points proches de la surface avec de très faibles pertes de chaleur, et donc de métaux. Les gisements du Viburnum Trend sont situés dans des brèches synsédimentaires de porosité élevée, capable d'absorber des flux important de fluide. Au cours d'arrivées discontinues et successives, ces paléoreliefs peuvent donc stocker les fluides assez longtemps pour qu'ils se refroidissent sur place et y déposent les métaux qu'ils transportent. Chaque épisode enregistré dans la composition isotopique des galènes (sur des zones de 100 à 500 μm) correspond à la venue de quelques 50 km^3 de solutions hydrothermales le long d'un dispositif de failles étalé sur 50 km.

La deuxième application présentée, l'analyse isotopique de l'hydrogène sur des amphiboles (Deloule et al, sous presse), utilise simultanément la haute sensibilité et la résolution

spatiale les deux qualités de la sonde ionique. D'une part les minéraux hydroxylés sont peu abondants dans des faciès de haute température, haute pression, et la sonde ionique permet d'analyser des minéraux isolés sur des lames minces et des sections polies, alors qu'il faut quelques dizaines de mg de minéraux triés pour une analyse conventionnelle. D'autre part, l'homogénéité des minéraux peut être testée en les analysant en plusieurs points. Nous avons pu ainsi mesurer la composition isotopique sur des amphiboles dans des xénolithes mantelliques de plusieurs localités, et mettre en évidence des variations importantes de composition isotopique entre les différentes localités, entre différents grains à l'échelle d'un échantillon (1 à 2 cm) et à l'échelle du cristal (60‰ sur 500 μm) à Hawaii et le Masif Central (Deloule et al., soumis).

Les variations de la composition isotopique de l'hydrogène dans des échantillons mantelliques font l'objet d'un débat depuis de nombreuses années, entre les tenants d'une composition homogène modifiée au cours des processus volcaniques qui amènent les échantillons en surface, et les tenants d'une composition hétérogène du manteau (Sheppard and Epstein, 1970, Sheppard and Dawson, 1975, Craig and Lupton, 1976, Kuroda et al., 1977, Javoy, 1980, Boettcher and O'Neil, 1980, Kyser and O'Neil, 1984, Chaussidon and Sheppard, 1986). Un des avantages de mesurer des minéraux dans des xénolithes est qu'ils se sont équilibrés à haute température et haute pression, et que leur composition isotopique est représentative d'un environnement profond. Les mesures que nous avons réalisées sont donc en faveur d'un manteau hétérogène. De plus l'absence de trace d'altération de basse température ou de perte tardive d'hydrogène permettent d'attribuer les zonations observées à l'échelle de l'échantillon ou du cristal à un mélange en profondeur entre deux composants de composition isotopique différente. La diffusion de l'hydrogène à haute température permettant une homogénéisation rapide à une échelle millimétrique (en quelques dizaines d'années, Graham et al., 1984), la persistance des hétérogénéités implique qu'elles se soient formées très peu de temps avant l'extraction des xénolithes vers la surface, sans doute par un apport en hydrogène de composition isotopique différente de celle de l'encaissant par les magmas qui ont entraîné les xénolithes.

L'analyse ponctuelle in situ de l'hydrogène nous permet donc d'obtenir la composition à la fois la composition des minéraux en place dans le manteau et celle des magmas qui les ont entraînés vers la surface, de mesurer des compositions extrêmes (avec des $\delta\text{D} < -125$ à Hawaii), non visible à plus grande échelle et d'observer des phénomènes de mélange dont la durée n'a pas dépassé quelques dizaines d'années.

La description de la distribution des isotopes à l'intérieur des cristaux est importante pour déterminer leur histoire. L'homogénéité ou l'hétérogénéité isotopique apporte en effet de nombreuses contraintes sur l'environnement dans lequel leur croissance s'est déroulée, sur les différents processus de diffusions ou de rééquilibrations auquel ils ont pu être soumis, tout au

moins ceux qui n'ont pas encore été effacés. L'analyse isotopique à l'échelle intra-cristalline apparait donc un outil d'étude approprié pour apporter des contraintes sur la dynamique des systèmes géologiques et sur les processus qui les affectent.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il faut également rappeler que les plus vieux zircons terrestres (4.1-4.2 Ga, Froude et al., 1983) et les plus anciennes roches terrestres (3.96 Ga, Bowring et al., 1989) ont été datés grâce à la SHRIMP, une sonde ionique de haute résolution qui a révolutionné la géochronologie U-Pb sur zircons (e. g. Compston et al., 1986; Kröner et al., 1988) et montré des zonations d'âge à l'intérieur même de zircons (Williams et al., 1984, Black et al., 1986, Compston and Kröner, 1988). La sonde ionique a également permis de développer la mesure isotopique d'éléments très réfractaires, tel que Os et Re, dont l'analyse par spectrométrie de masse à thermoïonisation est pratiquement impossible (Luck et al., 1980 ; Luck and Allègre, 1983 ; Palmer et al., 1988), ou d'autres éléments volatils tel que le bore in situ dans des tourmalines (Chaussidon et Albarède, 1990). De plus le développement des mesures à l'échelle infra-cristalline n'est pas une spécificité de la sonde ionique. Grâce aux progrès des méthodes classiques, des échantillons de plus en plus petits sont analysés, tels que des fragments de zircons (Sharer and Allègre, 1985) ou les prélèvements par microsonde laser pour l'analyse du soufre (Crowe et al., 1990, Kelley and Fallick, 1990) ou de l'oxygène (Sharp, 1990).

Références :

- Bethke M.C., 1986, Hydrologic constraints on the genesis of the upper Mississippi Valley Mineral district from Illinois Basin brines, *Econ. Geol.*, **81**, 233-249.
- Black L.P., Williams I.S. and Compston, W., 1986, Four zircon ages from one rock : the history of a 3930 Ma-old granulite from Mount Sones, Enderby Land, Antarctica : *Contr. Mineral. Petrol.*, **94**, 427-437.
- Boettcher A.L. and O'Neil J.R., 1980, Stable isotope, chemical and petrographic studies of high-pressure amphiboles and micas: evidence for metasomatism in the mantle source regions of alkali basalts and kimberlites. *Amer. J. Sci.*, **280A**, 594-621.
- Bowring S. A., Williams I. S. and Compston W., 1989, 3.96 Ga gneisses from the Slave Province, Northwest Territories, Canada. *Geology* **17**, 971-975.
- Brevart O., Shimizu N. and Allegre C.J., 1978, Intra and inter crystalline variations of Pb isotopic composition in galenas from the Mississippi Valley-type ores : an ion microprobe study : *U.S. Geol. Survey Open-File Rept.*, **78-701**, 49-50.
- Cannon R.S Jr., Pierce A.P. and Delevaux, M.H., 1963, Lead isotope variation with growth zoning in a galena cristal : *Science*, **142**, 574-576.
- Cathles L.M. and Smith A.T., 1983, Thermal constraints on the formation of Mississippi valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis, *Econ. Geol.* v.78 :983-1002
- Chaussidon M et Lorand J.-P., 1990, Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège, North Eastern Pyrénées, France : an ion microprobe study.: *Geochim. Cosmochim. Acta* (sous presse).
- Chaussidon M. and Sheppard S.M.F., 1986, Isotopic study (H,C,O,S) and evidence for sea water-magma interaction at 13°N, EPR, *Terra Cognita*, **6**, 213.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S. M. F., 1987, Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature* **330**, 242-244.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S.M.F., 1989, Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, 144-156.
- Chaussidon M. and Albarède F., 1990, An ion microprobe study of secular boron isotope variations in tourmalines : Abstract of ICOG 7, *Geol. Soc. Australia Abstr.*, **27**, 18.
- Compston W., Williams I.S., Campbell I.H. and Gresham J.J., 1986, Zircon xenocrists from the Kambalda volcanics : Age constraints and direct evidence for older continental crust below the Kambalda Norseman greenstones : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 299-311.
- Compston W. and Kröner A., 1988, Multiple zircon growth within early Archean tonalitic gneiss from the ancient gneiss complex, Swaziland : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **87**, 13-28.
- Craig H. and Lupton J.E., 1976, Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 369-385.
- Crowe D.E., Valley J.W. and Baker K.L., 1990, Micro-analysis of sulfur isotope ratios and zonation by laser microprobe : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2075-2092.
- Deloule E., Allègre C. J. and Doe B., 1986, Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi-Valley type deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1307-1321.

- Deloule E. and Turcotte D. L., 1989, The flow of hot brines in cracks and the formation of ore deposits. *Econ. Geol.*, **84**, 2217-2225.
- Deloule E., Gariépy C. and Dupré B., 1989, Metallogenesis of the Abitibi greenstone belt of Canada : a contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals : *Can. J. Earth Sci.*, **26**, 2529-2540.
- Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F., 1989, Assesments of the analytical fractionation factors in ion-probe measurements of amphibole and mica D/H ratios : *EOS*, **70**, 489.
- Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F. D/H Analysis of Mineral by Ion Probe, submitted to "Samuel Epstein 70th Birthday special volume", *Geochemical Society V.3*, (sous presse)
- Deloule E., Albarède F. and Sheppard S.M.F. D/H Analysis of amphiboles from mantle lherzolite xenoliths by Ion Probe, (soumis à *E.P.S.L.*).
- Dozy J.J., 1970, A geologic model for the genesis of the lead-zinc ores of the Mississippi Valley, U.S.A. : *Inst. Mining Metallurgy Trans.*, v.79, sec.B : 163-170.
- Eldridge C. S., Compston W., Williams J. L., Bristow, J. & Harris, J.W., 1987, Mantle contamination as recorded in sulfur-bearing diamond inclusions, Abstract of ICOG 7, *Geol. Soc. Australia Abstr.*, **27**, 30.
- Froude D.O., Ireland T.R., Kinny P.D., Williams I.S., Compston W., Williams I.R. and Myers J.S., 1983, Ion Microprobe identification of 4,100-4,200 year-old terrestrial zircons : *Nature*, **304**, 457-459.
- Garven G. and Freeze, A., 1984a, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits. 1. Mathematical and numerical model. *Am. Jour. Sci.*, **284**, 1085-1124.
- 1984b, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits : 2. Quantitative results : *Am. Jour. Sci.*, **284**, 1125-1174.
- Graham C.M., Harmon R.S. and Sheppard S.M.F., 1984, Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotope exchange between amphibole and water, *Amer. Mineral.*, **69**, 128-138.
- Hart S.R., Shimizu N., and Sverjensky D.A., 1981, Lead isotope zoning in galena : an ion microprobe study of a galena crystal from the Buick mine, southeast Missouri : *Econ. Geol.*, **76**, 257-270.
- Hart S.R., Shimizu N., and Sverjensky D.A., 1983, Toward an ore fluid lead isotope stratigraphy for galenas from the Viburnum Trend, S.E. Missouri : in Kisvarsanyi G., Grant S.K., Pratt W.P. and Koenig J.W., eds., *Int. Conf. on Mississippi Valley type lead-Zinc deposits*, Proc. vol.: Rolla, Univ. Missouri-Rolla Press, 257-270.
- Hinton R. W., Long, J. V. P., Fallick A. E. and Pillinger C. T., 1983, Ion probe measurements of D/H ratios in meteorites : *Lunar Planet. Sci. XIV*, p. 313-314.
- Huneke J.C., Armstrong J.T., Wasserburg G.J., 1981, ^{41}K and ^{26}Mg in Allende inclusions and a hint of ^{41}Ca in the early solar system : *Lunar Planet. Sci.*, **XII**, 482-484.
- Ireland T.R., Compston W. and Heydegger H.R., 1985, Titanium isotopic anomalies in hibonites from the Murchidson carbonaceous chondrite : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1989-1993.
- Jackson S.A. and Beales F.W., 1967, An aspect of sedimentary basin evolution : The concentration of Mississippi Valley-type ores during late stages of diagenesis : *Can. Petrol. Geol. Bull.*, **15**, 383-433.
- Javoy M., 1980, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H ratios in high temperatures peridotites, In *Orogenic Mafic and Ultramafic Associations*, Colloq. Int. CNRS 272, 279-287.
- Kelley S.P. and Fallick A.E., 1990, High precision spatially resolved analysis of $\delta^{34}\text{S}$ in sulphides using a laser extraction technique : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 883-888.

- Kröner A. and Todt W. (1988) Single zircon dating constraining the maximum age of the Barbeton greenstone belt, Southern Africa : *J. Geoph. Res.*, **93 B**, 15289-15307.
- Kuroda Y., Suzuoki T. and Matsuo S., 1977, Hydrogen isotope composition of deep-seated water, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **60**, 311-315.
- Kyser T.K. and O'Neil J.R., 1984, Hydrogen isotopes systematics of submarine basalts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2123-2133.
- Lee T., Papanastasiou D.A., and Wasserburg G.J., 1976, Demonstration of ^{26}Mg in Allende and evidence for ^{26}Al : *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 41-44.
- Luck J.M., Birck J.L. and Allègre C.J. (1980) ^{187}Re - ^{187}Os Systematics in meteorites: early chronology of the solar system and the age of the galaxy : *Nature*, **283**, 256-259.
- Luck J.M. and Allègre C.J. (1983) ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences : *Nature*, **302**, 130-132.
- McKeegan K.D., Walker R.M. and Zinner E., 1985, Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1971-1987.
- McLimans R.K., 1977, Ecological fluid inclusion and stable isotope studies of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, Southwestern Wisconsin : Unpub. Ph.D. thesis, Pennsylvania State Univ., 175 p.
- McLimans, R.K., Barnes, H.L., and Ohmoto, H., 1980, Sphalerite stratigraphy of the upper Mississippi Valley zinc-lead district, Southwest Wisconsin, *Econ. Geol.*, **75**, 351-361.
- Palmer M.R., Falkner K.K., Turekian K.K. and Calvert S.E. (1988) Sources of Osmium isotopes in manganese nodules : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1197-1202.
- Sharer U. and Allègre C.J., 1985, Uranium-Lead system in fragments of single zircon grain: *Nature*, **295**, 585-587.
- Sharp Z.D., 1990, A laser based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1353-1357.
- Sheppard S.M.F. and Epstein S., 1970, D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 232-239.
- Sheppard S.M.F. and Dawson J.B., 1975, Hydrogen, carbon and oxygen isotope studies of megacrysts and matrix minerals from Lesotho and South African kimberlites. In *Physics and chemistry of the Earth*, **9**, (AHRENS, L.H., et al ed.), Pergamon Press, 747-763.
- Sverjensky D.A., 1981, The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri, *Econ. Geol.*, **76**, 1848-1872 .
- Williams I.S., Compston W., Black L.P., Ireland T.R., and Foster J.J. (1984) Unsupported radiogenic lead in zircon : a cause of anomalous high Pb-Pb, U-Pb, and Th-Pb ages : *Contr. Mineral. Petrol.*, **88**, 322-327.
- Zinner E., McKeegan R. M. and Walker R.M., 1983, Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust : *Nature*, **305**, p. 119-121.
- Zinner E., Ming T. and Anders E., 1989, Interstellar SiC in the Murchisons and Murray meteorites : Isotopic composition of Ne, Xe, Si, C, and N : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, p. 3273-3290.



Chapitre I

Mesures Pb-Pb dans les gisements métallifères de l'Abitibi.

Metallogenesis of the Abitibi greenstone belt of Canada: a contribution from the analysis of trace lead in sulfide minerals

ETIENNE DELOULE¹

Laboratoire de géochimie et cosmochimie, Institut de physique du globe de Paris, 4, place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

CLÉMENT GARIÉPY

GEOTOP and Département des sciences de la terre, Université du Québec à Montréal, C. P. 8888, Succursale A, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8

AND

BERNARD DUPRÉ

Laboratoire de géochimie et cosmochimie, Institut de physique du globe de Paris, 4, place Jussieu, 75252 Paris CEDEX 05, France

Received October 22, 1988

Revision accepted June 19, 1989

Pb-isotopic compositions are reported for 12 ore localities within the late Archean Abitibi greenstone belt. The studied samples carry massive or disseminated sulfides hosted in a variety of materials, including mafic-ultramafic igneous rocks, felsic lavas, porphyries, and sedimentary iron formations. Repeated leaching experiments on these sulfides frequently revealed the presence of a radiogenic Pb component, which is attributed to *in situ* decay of U and Th. The leaching experiments make it possible, in some cases, to separate the radiogenic Pb from the initial Pb included in the minerals. Six Pb-Pb isochrons formed by the analyses on leachates and residues show little evidence of secondary perturbations and yield ages that are, within error, similar to those determined for the supracrustal assemblage. This implies that the ores were concentrated synchronously with the main phases of magmatic activity, close to 2.7 Ga.

The initial isotopic compositions of the sulfide specimens point to the existence of two different sources of metals: (i) juvenile, mantle-derived igneous rocks and (ii) older recycled supracrustal series. Ore formation frequently involves mixing of metals from these two sources in variable proportions. The initial isotopic composition of these two reservoirs is best evaluated by examining the composition of sulfides associated with komatiitic lava flows and with sedimentary iron formations, respectively.

La composition isotopique du plomb a été déterminée pour 12 indices métallifères situés dans la ceinture métavolcanique de l'Abitibi. Les échantillons étudiés étaient porteurs de sulfures massifs ou disséminés dans différents types de matériaux comme des roches ignées ultramafiques, des laves felsiques, des porphyres et des formations de fer sédimentaires. L'extraction du plomb contenu dans ces sulfures par des attaques ménagées et répétitives met en évidence la présence de plomb radiogénique provenant de la décroissance radioactive *in situ* d'uranium et de thorium. La pratique des attaques ménagées permet dans un certain nombre de cas de séparer le plomb radiogénique du plomb initial des minéraux. Six isochrones Pb-Pb ont été ainsi obtenues; celles-ci montrent peu d'évidence d'ouverture du système U-Pb et livrent des âges qui sont, aux erreurs près, semblables à ceux obtenus dans leur encaissant. Ceci montre que la formation des concentrations métallifères est voisine de 2,7 Ga et synchrones des principales phases d'activité magmatique.

Les compositions isotopiques initiales obtenues sur ces échantillons mettent en évidence l'existence de deux sources pour les métaux : (i) des roches ignées juvéniles, directement dérivées du manteau, et (ii) des roches issues du recyclage d'une croûte continentale plus âgée. La plupart des minéralisations sulfurées résultent d'un mélange de métaux issus de ces deux sources. La composition isotopique de ces deux réservoirs est bien définie par l'analyse de sulfures associés d'une part aux épanchements komatiitiques et d'autre part aux formations de fer sédimentaires.

Can. J. Earth Sci. 26, 2529-2540 (1989)

Introduction

The Earth's geodynamic domains, as they exist today, developed from mass-transfer processes that operated over a period of some 4.5 Ga. The chemical structure of these domains is reasonably well understood (O'Nions *et al.* 1979; Jacobsen and Wasserburg 1979; Allègre 1982; and others) because a comprehensive body of isotopic studies has been carried out on Phanerozoic rock suites. In comparison, the processes that operated during Precambrian time are less well understood, probably because of the difficulties involved in obtaining reliable geochemical information from rocks that

have undergone complex episodes of alteration and metamorphism. Still, these processes can only be evaluated through the study of Precambrian crustal segments, and amongst the latter, granite-greenstone terranes have received considerable attention because of their economic potential. This is the case with the late Archean Abitibi greenstone belt, where a large number of base- and precious-metal deposits have been formed in a variety of geological environments.

We will evaluate the metallogenic context of the Abitibi Belt with reference to sulfide-bearing rock samples, using Pb-isotope systematics. The latter is a helpful radiogenic tracer in mineral exploration (Gulson 1986), as it can be used in the evaluation of both the chemical characteristics of the ore source regions and the time of ore deposition. Pb isotopes are particularly useful for determining the age of the Abitibi Belt

¹Present address: Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, 16, rue N.-D. des Pauvres, B. P. 20, 54501 Vandoeuvre les Nancy CEDEX, France.

because the shorter half-life of ^{235}U (0.7 Ga) relative to that of ^{238}U (4.5 Ga) makes ^{207}Pb a sensitive tracer of ancient events. In addition, these results can be directly compared with previous studies of Abitibi ore deposits (Bugnon *et al.* 1979; Thorpe *et al.* 1981, 1984; Franklin *et al.* 1983), komatiitic lava flows (Tilton 1983; Dupré *et al.* 1984; Brévar *et al.* 1986), and granitoid intrusions (Gariépy and Allègre 1985) that were based upon a similar approach.

Pb-isotopic investigations of ancient ore deposits are most frequently done on galena specimens in order to directly record the initial isotopic composition of a deposit. Although galena is common in the volcanogenic massive sulfide deposits of the Abitibi Belt, this mineral is more rarely found in other types of ore concentrations. However, as discussed later, several Cu-, Zn-, and Fe-sulfide minerals are in some cases sufficiently depleted of U to allow the direct measurement of the initial isotopic composition when a careful analytical procedure is adopted. Alternatively, sulfide species richer in U can potentially provide useful age information. Sulfide minerals are found associated with a large spectrum of rock types that are the witnesses of differing geodynamic contexts: in sedimentary rocks, which inherit preexisting crustal materials, and in volcanic rocks of mantle and continental derivation, which record the composition of these reservoirs at the time of their formation. Representative samples from each of these geological environments were collected. These included (i) syngenetic assemblages, such as stratabound massive ores of volcanogenic derivation and a cumulate layer from a mafic-ultramafic complex; (ii) disseminated epigenetic mineralization located close to a mining operation; (iii) mineralization hosted in post-tectonic dykes; and (iv) disseminated sulfide assemblages from sedimentary iron formations.

Geological outline and sampling

Figure 1 presents a simplified geological map of the Abitibi Belt, one of several late Archean supracrustal belts that make up the Superior Province of Canada. The Abitibi granite-greenstone terrane is bounded to the west by the Kapuskasing Structural Zone and to the east and southeast by the Grenville Province; both structures are Proterozoic tectonic features juxtaposing reworked high-grade terranes and low-grade Archean supracrustal rocks. Along its northern boundary, the Abitibi Belt rests against the Opatoca subprovince, a granite-gneiss terrane of Archean age whose structural relationships along the boundary are still poorly understood. For an account of the stratigraphy, geochronology, and geological evolution of the Abitibi Belt, the reader is referred to Ludden *et al.* (1986) and references therein; only a brief description of the results pertinent to this study are outlined below.

Sample selection was concentrated in three mining districts of the belt (Fig. 1): the Chibougamau camp in the northeastern sector and the Val-d'Or and Rouyn-Noranda camps in the southeastern portion. In both regions, supracrustal assemblages consist of mafic to felsic cycles of lavas and volcanoclastic rocks, with coeval intrusive bodies and clastic sedimentary units. A layered basic-ultrabasic intrusion is also present in the Chibougamau area, whilst the southern zone exposes komatiites (Ludden *et al.* 1986). The supracrustal assemblages have been regionally deformed and metamorphosed to greenschist or amphibolite facies during a major orogenic episode that took place in late Archean time, close to 2.7 Ga.

A growing body of precise U-Pb age determinations is now available for several deformed units of the belt (Nunes and Pyke 1981; Nunes and Jensen 1980; Krogh 1982; Krogh *et al.* 1982; Cattell *et al.* 1984; Frarey and Krogh 1986; Mortensen 1987; Corfu *et al.* 1989); although there might be some time zonation of the magmatic activity in certain areas (Ludden *et al.* 1986), the overall picture that emerges from these studies is that most of the supracrustal rocks were formed in a relatively short time span, between ca. 2.75 and 2.70 Ga ago. The supracrustals have been intruded by late-kinematic to post-kinematic granitoid bodies that are closely related in time to the deformed units: most of them were intruded between ca. 2.71 and 2.67 Ga ago (Gariépy and Allègre 1985; Mortensen 1987a; Corfu *et al.* 1989).

There is very little direct information concerning the absolute age of ore deposition. Pb-isotopic results for galenas from the Abitibi Belt (Franklin *et al.* 1983; Thorpe *et al.* 1981, 1984) have been interpreted in terms of depositional ages, but these are strongly dependent on the chosen Pb-evolution model and do not provide an absolute frame of reference. Brévar *et al.* (1986) presented Pb-Pb isochrons developed from results obtained on sulfide minerals and whole-rock samples from the komatiitic assemblages of Munro Township. One of their ages (2.72 ± 0.02 Ga) is similar to that of other volcanic features of the Abitibi Belt, but two others are significantly younger (2.58 ± 0.02 and 2.47 ± 0.13 Ga), indicating either that the sulfides and the rock samples are not cogenetic or that the Pb-isotopic system was perturbed by a younger event. Since the younger ages for the two layered flows are controlled by the whole-rock data, they do not provide information about the absolute time of ore deposition. Corfu *et al.* (1989) presented evidence that Au mineralization in the Timmins camp is younger than 2.67 Ga. Finally, Bugnon *et al.* (1979) obtained a Pb-Pb age of 2.64 ± 0.06 Ga on sulfide ores from the Kidd Creek deposit of Ontario, which is slightly younger than their host rhyolites (Barrie *et al.* 1988).

When using Pb isotopes to decipher the origin of mineralization, one must place constraints on the composition of their potential source areas. At present, four categories of Abitibi materials have been studied with the aim of determining their initial Pb-isotopic composition:

Sulfide-bearing komatiite series: Tilton (1983) published an analysis of pyrite from the Alexo mine, and Brévar *et al.* (1986) presented results for two chalcopyrites from an exhalative layer below Fred's flow. These yielded a narrow range of variation ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.3-13.4$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.4-14.5$) and are thought to represent the best estimate of the mantle composition under the Abitibi Belt at the time of komatiite formation (Dupré and Arndt 1987).

Galena-bearing massive sulfide deposits: Results are available for several deposits of Timmins, Mattagami, Munro Township, Rouyn-Noranda, and Chibougamau mining camps (Bugnon *et al.* 1979; Franklin and Thorpe 1982; Tilton 1983; Thorpe *et al.* 1984). These show a range of variation comparable to that of the komatiites, although slightly lower $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios have been recorded in some galenas (Franklin and Thorpe 1982).

K-feldspars from late-kinematic intrusives: The initial Pb-isotope composition of these magmas, as deduced from K-feldspar analyses, shows that their source regions were heterogeneous (Gariépy and Allègre 1985); their $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios range from 13.3 to 13.6 and from 14.4 to 14.6, respectively, i.e., from compositions similar to those of

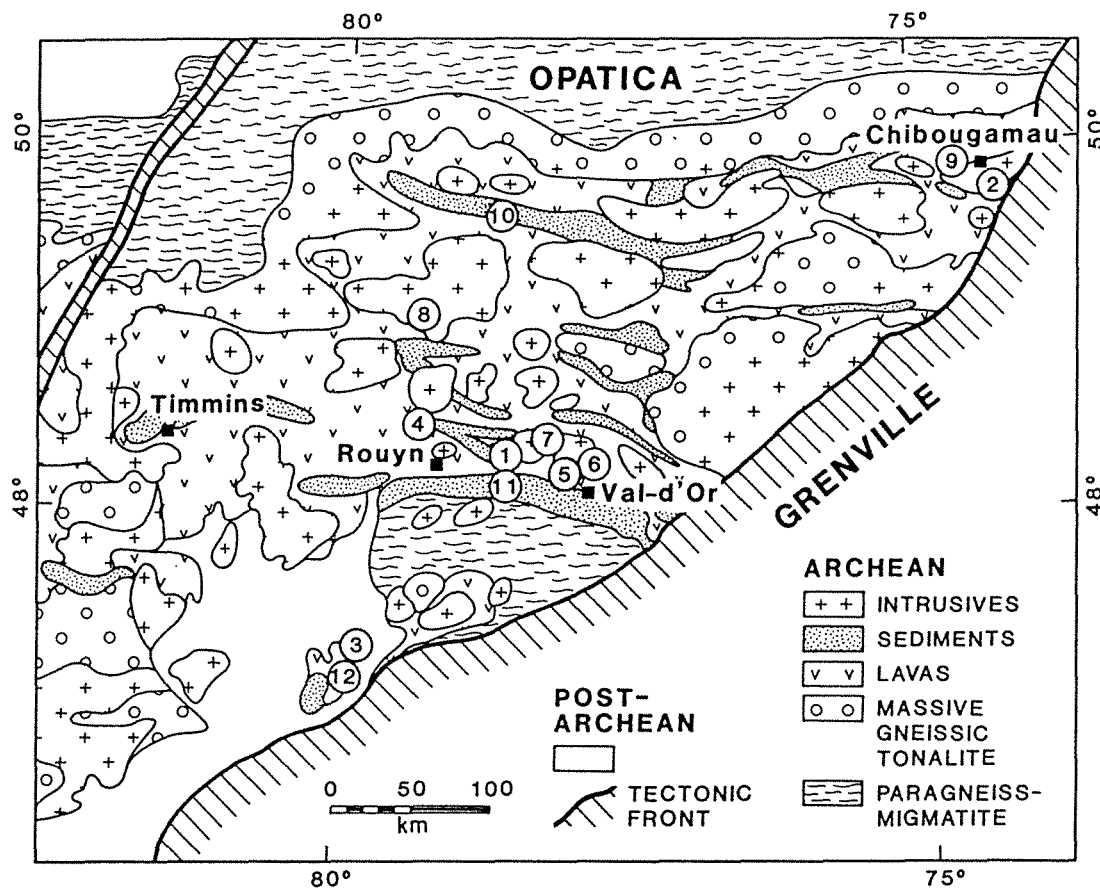


FIG. 1. Generalized geological map of the Abitibi Belt modified from Ludden *et al.* (1986). Numbers refer to the following samples: 1, Marbridge mine (AB-20); 2, Doré Lake complex (AB-36); 3, Kanichee mine (AB-76); 4, Don rhyolitic complex (AB-5); 5, Bousquet mine property (AB-B); 6, Lamaque gold mine (AB-54 and AB-56); 7, Ascot Metals Corporation (AB-21); 8, Normétal mine (AB-71); 9, Roy Township banded iron formation (AB-40); 10, Agnico-Eagle mine property (AB-59); 11, Cadillac Township banded iron formation (AB-23); 12, Temagami Township banded iron formation (AB-75).

komatiitic sulfides to more radiogenic ones.

Anomalous galenas: Thorpe *et al.* (1981, 1984) and Franklin *et al.* (1983) reported $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios in the range 14–19 for some galenas occurring in the Timmins and Chibougamau mining camps. These are anomalously radiogenic and are thought to reflect secondary events that remobilized ambient Pb.

Analytical techniques

Most of the minerals selected for analysis were Fe, Ni, Cu, and Zn sulfides, which generally contained small amounts of Pb (10–50 ppm) and variable levels of U: *in situ* growth of a radiogenic Pb component is significant in several of these minerals. The objectives were to selectively extract this radiogenic Pb fraction in order to determine, inasmuch as possible, an age from the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ system and to evaluate the initial Pb-isotopic composition, commonly obtained by analyzing galenas when these are available.

The following analytical scheme was designed with the aim of minimizing contamination, due either to the incorporation of gangue material or to pollution during the chemical treatment. The samples were roughly crushed to mineral size in an agate mortar, and the sulfide grains were handpicked under a stereoscopic microscope; final sample weights ranged from 10

to 100 mg. In the first step, the sulfides were cleaned from traces of silicate material with warm 1N HF for 2–24 h. Then, a series of leaching treatments was carried out with 2 mL of hot 2N HCl for 2–4 h. After each leaching treatment, the supernate was recovered and spiked with ^{205}Pb , and the dissolved Pb was processed through anion-exchange chemistry and analyzed according to the techniques outlined by Manhès *et al.* (1980). When the amount of Pb leached from the sample became less than 10 ng, the residual sulfides were completely dissolved in 2 mL of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ and analyzed. The chemical treatments were carried out with distilled reagents whose Pb content was monitored. The total Pb blanks were consistently smaller than 1 ng, whereas the amount of Pb in the leachates and residues ranged between 30 and 500 ng. All the analyses completed on smaller amounts of Pb were discarded: in such cases the uncertainties on the blank isotopic composition and the small variations of blank level reduce the quality of the data. Replicate analyses of the National Bureau of Standards SRM 981 standard using comparable amounts of Pb yielded an overall reproducibility of 0.5‰ amu^{-1} (1σ).

The calculations use the decay constants and atomic ratios recommended by the International Union of Geological Sciences (Steiger and Jäger 1977) and the primordial Pb-isotopic composition determined by Tatsumoto *et al.* (1973). All regression treatments were completed with the

TABLE 1. Pb-isotopic composition of leachates and residues

| Experiment No. ^a | Residue (R) or leachate (L) | ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb |
|--|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Marbridge mine (AB20) (48°20'N, 78°11'W) | | | | |
| 1 | L1 | 16.22 | 15.13 | 36.02 |
| 1 | L2 | 15.81 | 15.03 | 35.57 |
| 1 | L3 | 15.62 | 15.00 | 35.43 |
| 1 | L4 | 15.45 | 14.94 | 35.27 |
| 1 | R | 14.77 | 14.83 | 35.27 |
| 2 | L1 | 15.86 | 15.04 | 35.58 |
| 2 | L2 | 15.91 | 15.08 | 35.60 |
| 2 | L3 | 15.39 | 14.97 | 35.02 |
| 2 | R | 14.78 | 14.84 | 34.69 |
| 3 | L2 | 14.49 | 14.74 | 34.35 |
| Doré Lake complex (AB-36) (49°50'N, 74°05'W) | | | | |
| 1 | L1 | 16.01 | 15.28 | 34.47 |
| 1 | R | 13.91 | 14.71 | 33.72 |
| Kanichee mine (AB-76) (47°20'N, 79°50'W) | | | | |
| 1 | L1 | 15.29 | 14.96 | 34.95 |
| 1 | L2 | 15.36 | 14.95 | 34.97 |
| Don rhyolitic complex (AB-5) (48°17'N, 79°05'W) | | | | |
| 1 | L1 | 72.63 | 25.02 | 76.66 |
| 1 | L2 | 71.69 | 24.92 | 76.64 |
| 1 | R | 20.38 | 15.73 | 38.73 |
| 2 | R | 73.56 | 25.24 | 76.81 |
| 3 | R | 21.66 | 16.00 | 39.39 |
| Bousquet mine (AB-B) (48°06'N, 77°44'W) | | | | |
| 1 | R | 13.45 | 14.54 | 33.35 |
| 2 | L1 | 13.46 | 14.50 | 33.35 |
| 2 | L2 | 13.48 | 14.49 | 33.21 |
| 2 | R | 13.81 | 14.57 | 33.23 |
| Lamaque gold mine (AB-56) (48°06'N, 77°47'W) | | | | |
| 1 | R | 15.99 | 14.94 | 37.27 |
| 2 | L1 | 18.58 | 15.45 | 43.34 |
| 2 | L2 | 18.62 | 15.47 | 43.15 |
| 2 | R | 16.73 | 15.10 | 39.59 |
| Lamaque gold mine (AB-56) (48°06'N, 77°47'W) | | | | |
| 2 | L1 | 17.11 | 15.21 | 43.43 |
| 2 | L2 | 17.16 | 15.23 | 43.74 |
| 2 | R | 16.50 | 15.12 | 40.85 |
| Ascot Metals Corporation (AB-21) (48°14'N, 78°17'W) | | | | |
| 1 | L1 | 44.10 | 20.80 | 43.09 |
| 1 | R | 16.36 | 15.06 | 35.58 |
| 2 | R | 19.95 | 16.21 | 35.06 |
| 3 | L1 | 50.08 | 21.85 | 45.63 |
| 3 | L2 | 28.20 | 17.80 | 38.28 |
| Normétal mine (AB-71) (49°20'N, 79°20'W) | | | | |
| 1 | L1 | 13.50 | 14.45 | 33.30 |
| 1 | R | 13.39 | 14.43 | 33.25 |
| Roy Tp. banded iron formation (AB-40) (49°54'N, 74°11'W) | | | | |
| 1 | R | 13.63 | 14.71 | 33.57 |
| 2 | L1 | 18.53 | 15.46 | 38.54 |
| 2 | L2 | 13.88 | 14.74 | 33.64 |
| 3 | L1 | 18.06 | 15.59 | 38.08 |
| 3 | L2 | 15.23 | 15.00 | 34.82 |
| 3 | R | 14.34 | 14.75 | 34.01 |
| 4 | L1 | 15.05 | 14.96 | 34.69 |
| 4 | R | 14.90 | 14.93 | 34.56 |

TABLE 1 (concluded)

| Experiment No. ^a | Residue (R) or leachate (L) | ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb |
|---|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Agnico-Eagle (AB-59) (49°28'N, 78°20'W) | | | | |
| 1 | L2 | 17.43 | 15.34 | 36.87 |
| 1 | L3 | 17.49 | 15.38 | 36.93 |
| 1 | L4 | 17.56 | 15.41 | 37.01 |
| 1 | R | 14.43 | 14.76 | 33.83 |
| 2 | R1 | 14.09 | 14.65 | 33.45 |
| 2 | R2 | 14.10 | 14.64 | 33.42 |
| 3 | L1 | 17.91 | 15.50 | 37.37 |
| 3 | L2 | 17.20 | 15.34 | 36.57 |
| 3 | L3 | 15.42 | 15.01 | 34.48 |
| Cadillac Tp. banded iron formation (AB-23) (48°14'N, 78°17'W) | | | | |
| 1 | R | 14.02 | 14.65 | 33.63 |
| 2 | L1 | 15.37 | 14.82 | 34.80 |
| 2 | R | 13.88 | 14.69 | 33.53 |
| 3 | L1 | 15.06 | 14.99 | 34.53 |
| 3 | L3 | 14.08 | 14.78 | 33.72 |
| 3 | L4 | 13.79 | 14.72 | 33.58 |
| 3 | R | 13.61 | 14.65 | 33.40 |
| 4 | R | 14.06 | 14.67 | 33.66 |
| 5 | R | 13.66 | 14.71 | 33.58 |
| Temagami Tp. banded iron formation (AB-75) (46°58'N, 80°00'W) | | | | |
| 1 | L1 | 16.14 | 15.26 | 34.28 |
| 1 | R | 13.56 | 14.63 | 33.44 |

^aThe different sets of leaching experiments are numbered sequentially.

method of York (1969), using the correlated errors from the Pb-isotope data, and all ages are quoted at the 95% level of confidence.

Results and treatment

The analytical results obtained on 31 sample sets are listed in Table 1. The table shows a very large dispersion of the measured ratios, which range from compositions close to those obtained on komatiites to very radiogenic ones. The Pb-isotopic results are presented below according to the lithologies hosting the sulfides.

Sulfides hosted in mafic and ultramafic igneous rocks

Marbridge nickel mine (AB-20): The sample analyzed comes from the abandoned Marbridge nickel mine located west of Val-d'Or (Fig. 1), where a stratabound nickel deposit containing pentlandite, pyrite, and pyrrhotite was exploited. The ore zone was deposited above an ultramafic complex and overlain by a sequence of tuffaceous rocks. The data for the leachates and residues from three sulfide aliquots are positively correlated in a ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb diagram (Fig. 2b), and the best-fit line yields a slope of 0.202 ± 0.12 with a $\sigma_r = 0.8$, σ_r being the mean standard deviation of the experimental data points from the best-fit line (York 1969). This slope would correspond to an age of 2.84 ± 0.14 Ga. When the data obtained on the individual aliquots are regressed separately, they yield similar ages of 2.87 ± 0.20 and 2.82 ± 0.20 Ga, with σ_r of 1.15 and 1.03, respectively. The data also define a good alignment in the ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb

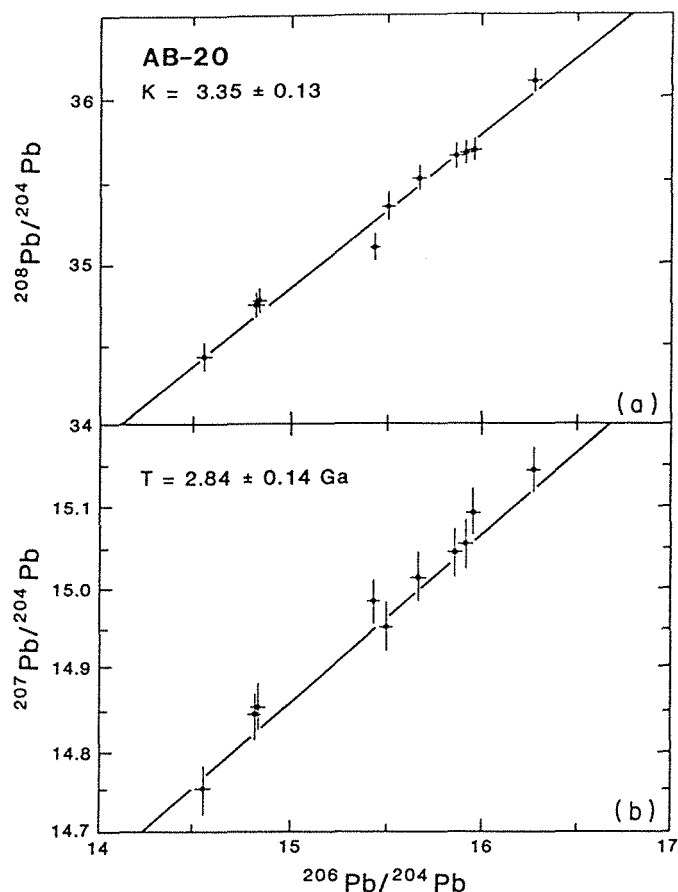


FIG. 2. Pb-isotopic results on Ni sulfides from the Marbridge nickel mine. $K = \text{Th}/\text{U}$.

diagram (Fig. 2a), corresponding to a Th/U ratio of 3.35 ± 0.13 . With respect to the analytical errors, these results suggest that there were no initial isotopic disequilibria between the different mineral species. The least-radiogenic analysis ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.49$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.74$) has somewhat lower ratios than the values reported by Franklin *et al.* (1983) for a galena specimen from a sulfide-bearing quartz vein in the mine ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.7$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.1$).

Doré Lake complex (AB-36): The Doré Lake complex is a metamorphosed, layered intrusion located close to Chibougamau (Fig. 1). The sample was taken in the lower exposed portion of the complex, where cumulate layers of norites and ferropyroxenites crop out. The analyses were done on disseminated pyrites and chalcopyrites extracted from a magnetite-rich layer belonging to member P_1 (see Allard 1976). The Pb yields of the leaching experiments were systematically smaller than 10 ng, and all the results but one had to be discarded. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compositions of the residue are 13.91, 14.71, and 33.72, respectively; for comparable $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, this residue has a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio that is higher than any of those for K-feldspars from granitoid plutons (Gariépy and Allègre 1985).

Kanichee mine (AB-76): The Kanichee mine was a Ni-Cu operation mining sulfides associated with an ultramafic volcanic complex located southwest of Rouyn-Noranda (Fig. 1).

The leachates of disseminated chalcopyrites have similar radiogenic values ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.3$), whereas the isotopic composition of the residue was inaccurate because of an insufficient quantity of Pb. Franklin *et al.* (1983) encountered similar problems with leachates and residues of pyrites taken from the nearby O'Connor occurrence, and the pyrite residues systematically yielded radiogenic values ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.3-14.5$). Both sulfide sites are within rock units that show the style of deformation characterizing Abitibi supracrustal sequences, and Franklin *et al.* (1983) attributed the radiogenic character of the O'Connor pyrites to overprinting by a younger thermal event.

Sulfides hosted in felsic igneous rocks

Don rhyolitic complex (AB-5): The Don rhyolitic complex is a pile of volcanoclastic and porphyritic rhyolites poured over basaltic lava flows (Gélinas and Ludden 1984); it is located in the immediate vicinity of the Horne (Sinclair 1971) and Quémont (Weeks 1967) mines, some of the largest volcanogenic massive sulfide deposits discovered in the Rouyn-Noranda area. Pyrites disseminated in a metamorphosed rhyolite have been analyzed: the leachates are very radiogenic ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 71.7-73.6$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 24.9-25.2$), suggesting that a significant amount of uranium may have been present in the analyzed material. The residues are less radiogenic, and when combined with the leachates they define a "two-point" isochron (Fig. 3b) with a slope of 0.1785 ± 0.0008 and a σ of 0.95, corresponding to an age of $2.64 \pm 0.01 \text{ Ga}$. The leaching experiments do not efficiently eliminate the radiogenic Pb component, and the initial Pb-isotopic compositions remain undetermined. Similarly, the pyrites incorporated a large quantity of ^{208}Pb (Table 1); the leachates and residues also show a two-point correlation in the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, corresponding to a Th/U ratio of 2.63 ± 0.01 (Fig. 3a).

Bousquet mine property (AB-B): The sample analyzed comes from a granitoid rock showing an alteration pattern similar to those of Phanerozoic porphyry-copper associations; it is located on the Bousquet mine property close to Val-d'Or (Fig. 1). The analyzed chalcopyrites contain little radiogenic Pb, and no isochron relationship is defined. Actually, residue 2 is even more radiogenic than leachates 2-L1 and 2-L2 (Table 1), indicating either that the uranium is strongly bonded in the crystals or that the chalcopyrites are heterogeneous with respect to uranium distribution. Nevertheless, the data for residue 1 and leachate 2-L2 are probably close to the initial Pb-isotopic composition ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.48$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.49$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 33.21$) and comparable, with the exception of a slightly more radiogenic $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio, to analyses of galenas from the Bousquet No. 3 orebody (Valliant 1981), which yielded, on average, the following compositions: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.29$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.47$, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 33.17$.

Lamaque gold mine (AB-54 and AB-56): The Lamaque gold mine is located close to Val-d'Or where the mineralization is found in quartz veins containing Au-bearing pyrites and accessory tourmaline, calcite, tellurides, and rare scheelite (Bache 1982). The quartz veins are found within or closely associated with a porphyritic granodiorite that has intruded dacitic and andesitic lava flows. Pyrites from two samples, granodiorite AB-56 and quartz-ankerite vein AB-54, have been analyzed.

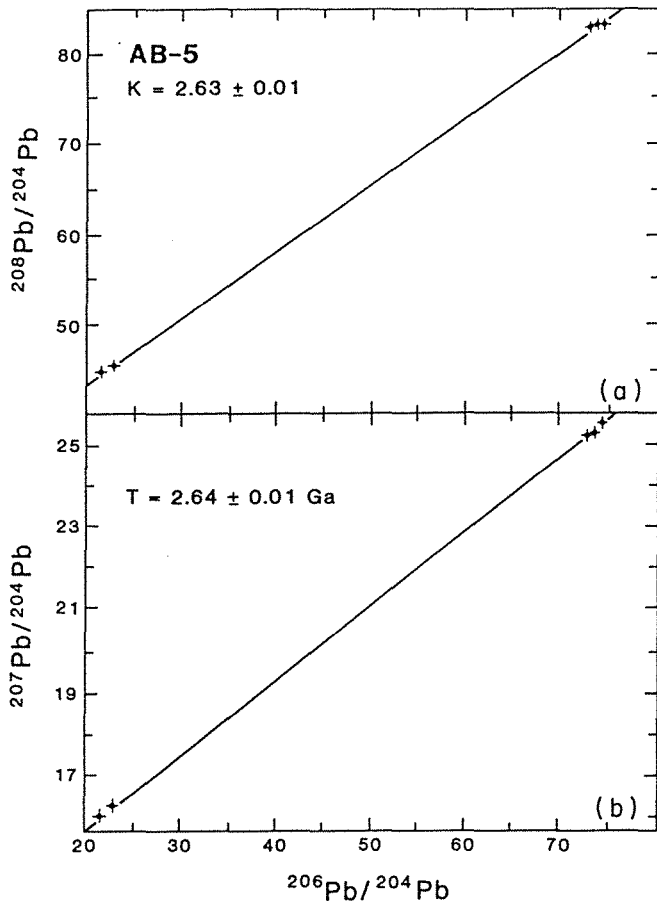


FIG. 3. Pb-isotopic results on pyrites from the Don rhyolitic complex.

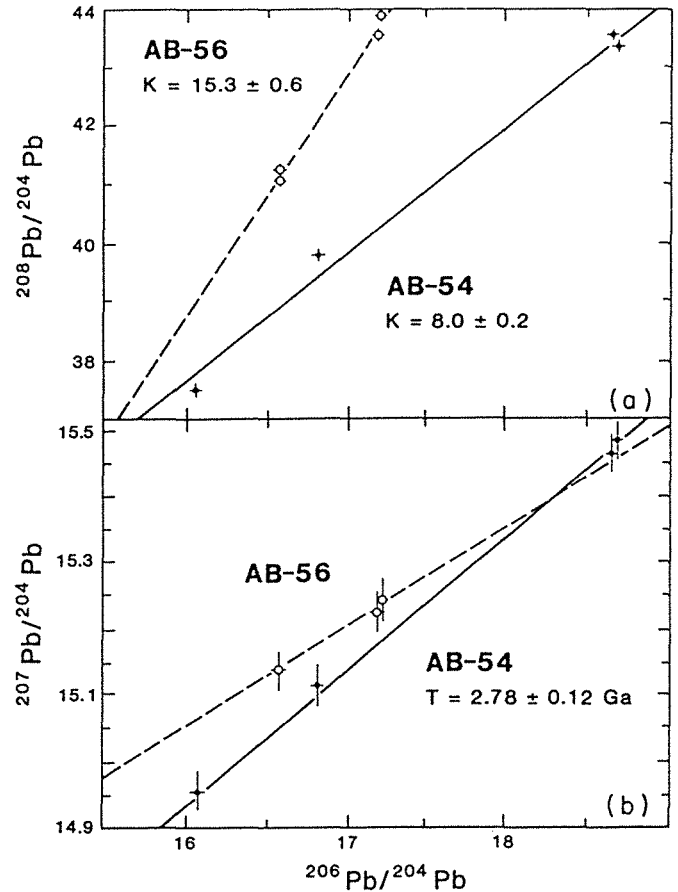


FIG. 4. Pb-isotopic results on pyrites from the Lamaque gold mine.

The data for leachates and residues from AB-56 show very little dispersion, preventing any isochron relationship. In contrast, the data for AB-54 show a wider dispersion (Fig. 4), and the best-fit lines correspond to a poorly defined age of 2.78 ± 0.12 Ga ($\sigma = 0.5$) and a Th/U of 8.0 ± 0.2 . In both samples, the lowest values are quite radiogenic and are unlikely to represent the initial isotopic composition.

Ascot Metals Corporation (AB-21): The Ascot Metals Corporation property, a former producer of molybdenum and lithium, is located west of Val-d'Or where the mineralization was found in post-tectonic pegmatite dykes associated with granitoid intrusions of the Preissac-Lacorne Complex. A Re-Os study of molybdenites associated to these pegmatites (Luck and Allègre 1982) yielded spurious results, clearly indicative of an open-system behaviour. Three molybdenite aliquots have been analyzed and have yielded a very radiogenic Pb component (Fig. 5), suggesting that U was present in the minerals. The data for the leachates and residues plot coherently in the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram and define an age of 2.80 ± 0.11 Ga. The latter is, within error, comparable to the results obtained by Steiger and Wasserburg (1969) and Gariépy and Allègre (1985) on the associated granitic intrusions. Although the experimental data points show a scatter exceeding the analytical precision, the molybdenites still yield reasonable age information: their U-Pb system must therefore be significantly less perturbed than their Re-Os system. The data are reasonably well correlated in the

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, indicating a very low Th/U ratio of 1.12 ± 0.05 (Fig. 5a).

Normétal mine (AB-71): The Normétal deposit is a lenticular, massive sulfide orebody located north of Rouyn-Noranda, near the town of Normétal, in a felsic volcanoclastic pile crosscut by diabase dykes. The pyrite crystals analyzed yielded little dispersion (Table 1), and the residue has a very primitive composition ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.39$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.43$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 33.25$) comparable to that of the galena analyzed by Franklin *et al.* (1983).

Sulfides hosted in sedimentary iron formations

Roy Township (AB-40): The Roy Township sample was taken from an exploratory trench in a sedimentary iron formation located north of Chibougamau where a pile of sediments, consisting mainly of banded reddish siliceous rocks and carbonates, overlies basaltic lava flows. The pyrite crystals that were analyzed show a reasonably large dispersion (Fig. 6) along a linear trend corresponding to an age of 2.63 ± 0.12 Ga and a Th/U ratio of 3.88 ± 0.04 . The least-radiogenic residue ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 13.63$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 14.71$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 33.57$) is probably close to the initial isotopic composition.

Agnico-Eagle mine property (AB-59): This sample was collected close to the Agnico-Eagle mine, a former Cu-Zn mine that exploited a deposit located in a volcanic complex. The analyses were completed on chalcopyrites occurring as veinlets in a banded iron formation mainly made of siderite.

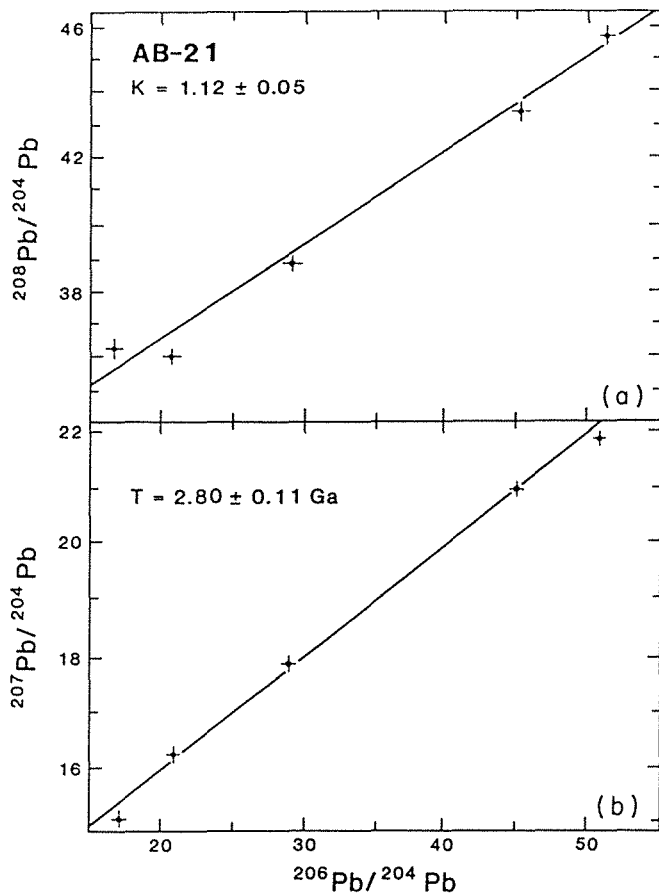


FIG. 5. Pb-isotopic results on molybdenites from the Ascot Metal Corporation property.

The results on four leachate-residue sets are dispersed, and the data define alignments in both conventional diagrams (Fig. 7). When regressed in bulk, the data yield a slope of 0.214 ± 0.003 with a σ_r of 1.19, corresponding to an age of $2.94 \pm 0.08 \text{ Ga}$. However, the data obtained on individual leachate-residue sets yield younger ages. For example, the leachates and residue of experiment 1 yield an age of $2.84 \pm 0.07 \text{ Ga}$ ($\sigma_r = 1.04$), whereas the leachates of experiment 3 yield an age of $2.80 \pm 0.15 \text{ Ga}$ ($\sigma_r = 0.62$). This suggests the presence of an initial isotopic disequilibrium between the different sample sets; the somewhat older age of 2.94 Ga is likely an artifact derived from the mixing of isotopically different populations.

Cadillac Township (AB-23): This sample comes from a banded iron formation located in Cadillac Township, southeast of the city of Rouyn-Noranda. The formation contains millimetre-size pyrite crystals, with frequent pressure-shadow textures, indicating that the pyrites were formed before the deformation of the sediments. Each analysis, completed on a small number of pyrite crystals, is illustrated in Fig. 8: the results are widely dispersed and do not define any alignment. For comparable $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (13.61) ratios, these pyrites yield a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio (14.65) higher than those generally observed in sulfides associated with mafic or felsic volcanics.

Temagami Township (AB-75): This sample was also collected from a sedimentary iron formation located southwest of Rouyn-Noranda, in Temagami Township. The pyrite leach-

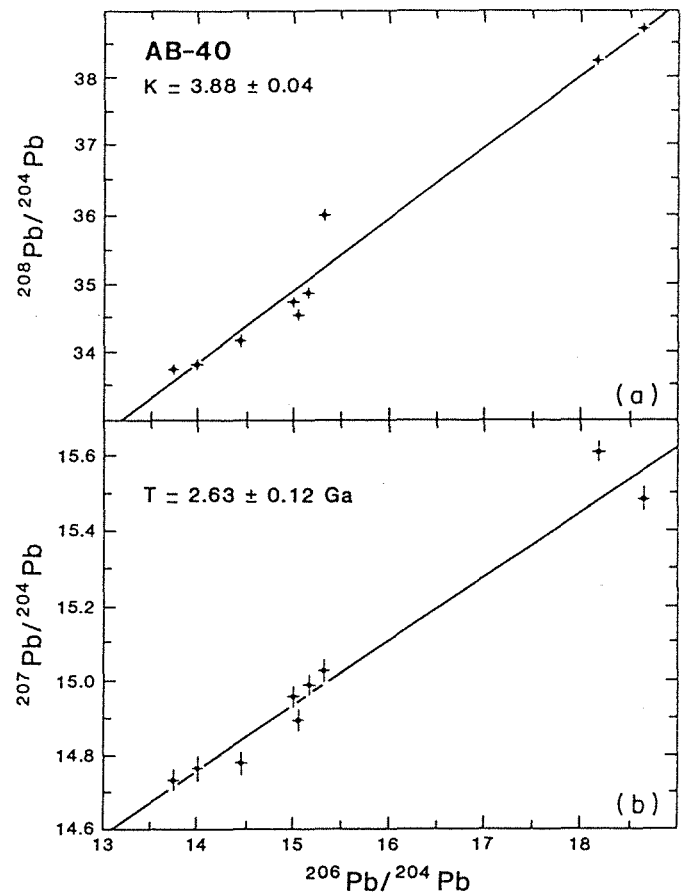


FIG. 6. Pb-isotopic results on pyrites from the Roy Township banded iron formation.

ates contained a radiogenic component, and as was the case above, the residue yields a high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (14.63) ratio for a relatively low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of 13.56.

Discussion

Amongst the 12 samples analyzed, six yielded a dispersion sufficiently large to define reasonably good alignments in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram (Table 2); in addition, the residues from seven of the leaching experiments yielded $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios low enough to be considered close to the initial isotopic composition (Table 1; Fig. 9). The Pb-Pb isochrons, Th/U ratios, and initial isotopic compositions are discussed below and compared, whenever possible, with available data from the literature.

The Pb-Pb isochrons

When interpreted in terms of isochrons (Table 2), five of the alignments defined by leachates and residues of sulfide minerals correspond to ages that are, within error, comparable to those obtained on the major magmatic products of the orogen (see Ludden *et al.* 1986; Mortensen 1987a, 1987b).

The technique that was used to obtain the isochrons is not orthodox and deserves comment. The successive leaching treatments allow the dissolution and extraction of radiogenic Pb that is located either in microinclusions rich in uranium or in regions of the crystal lattice that have suffered radiation damage due to the decay of uranium. For example, micro-

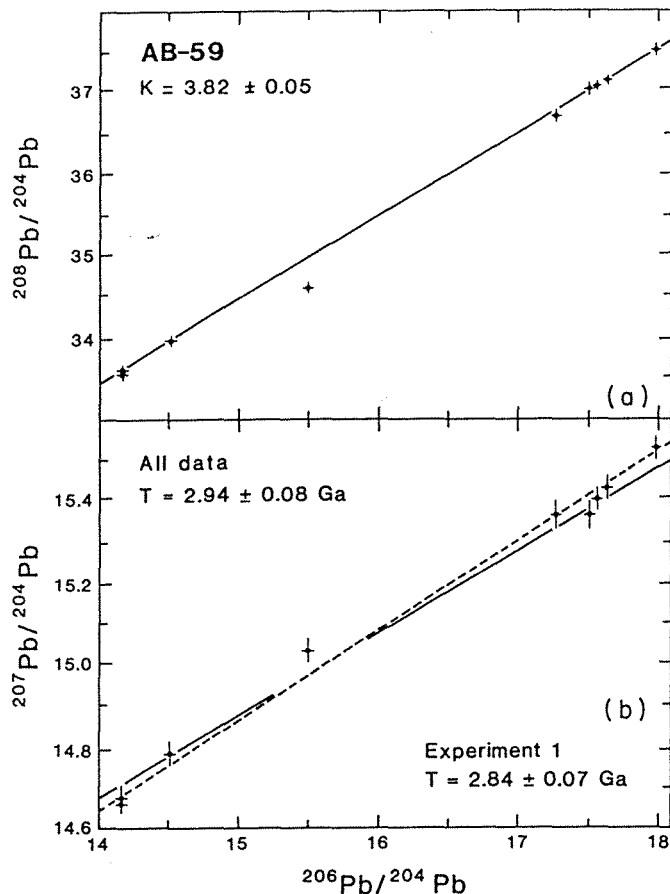


FIG. 7. Pb-isotopic results on banded iron formation chalcopyrites from the Agnico-Eagle mine property.

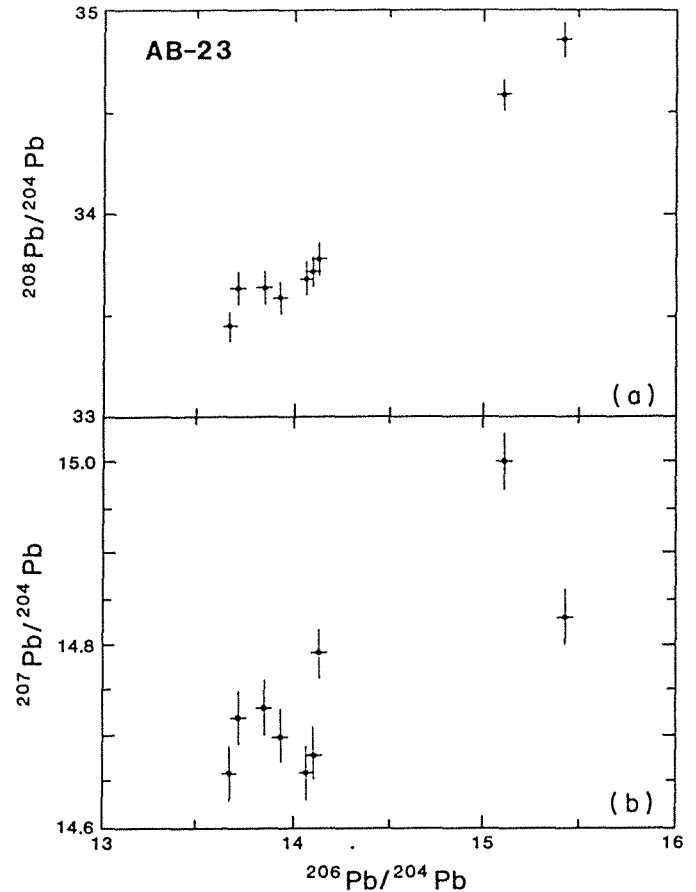


FIG. 8. Pb-isotopic results on pyrites from the Cadillac Township banded iron formation.

inclusions of apatite, a mineral showing generally high U/Pb ratios, would have resisted the initial HF treatment but would have been dissolved preferentially to the sulfide in the 2N HCl that was used for the leaching experiments. Archean apatites are in some cases relatively radiogenic: Gariépy and Allègre (1985) reported $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios as great as 59 for apatites from granitoid plutons. If such a mineral, or other soluble phases, were present as microinclusions in the sulfide crystals, some of the radiogenic values obtained would be readily explained. Several arguments suggest that these alignments are truly due to *in situ* decay of uranium and do not result from mixing phenomena:

Firstly, the isotopic compositions obtained during the leaching treatments have $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios ranging from <15 to >50 , ruling out the possibility that this was caused by addition of contaminant Pb during the treatments.

Secondly, it is noteworthy that amongst the six samples that yielded a dispersion sufficiently large to obtain linear relations in conventional Pb-Pb diagrams, only one sample (AB-23; Cadillac Township, banded iron formation (BIF)) yielded compositions sufficiently low to approach the initial ratios, and the latter were obtained only once out of five leaching experiments (Table 1). In general, the samples that yielded the most-radiogenic leachates (e.g., AB-5, Don rhyolitic complex; or AB-21, Ascot Metals Corporation) also yielded the most-radiogenic residues. In comparison, amongst the six samples that did not yield large compositional dispersion, five yielded compositions reasonably close to initial ratios, sug-

gesting that the radiogenic character of a given sample is indeed closely related to the presence of uranium and thorium.

Alternatively, the radiogenic component could be a late addition of labile Pb released from U-rich minerals, as is observed in uranium-ore deposits (e.g., Baasgaard *et al.* 1984) or in anomalous galenas (Thorpe *et al.* 1984): since most samples are aligned, within errors, on a ca. 2.7 Ga line, the addition of ambient radiogenic Pb must have happened recently, and the component must be derived from enclosing rocks that evolved in closed systems since ca. 2.7 Ga. There is no evidence of recent hydrothermal activity in the Abitibi Belt. Similarly, the constant Th/U ratios in the studied specimen (see below) rule out the possibility of a continuous or a multi-episodic addition of radiogenic-lead components to the sulfide minerals (Thorpe 1982) unless either a single-addition episode occurred at $t = 0$ or all the mineral phases present in the sulfide environment yielded labile radiogenic Pb in exactly the same proportions, a highly improbable situation. This observation is in sharp contrast with the results of Franklin *et al.* (1983), who reported both steeper and shallower alignments in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram for various deposits of the Abitibi Belt that were interpreted as mixing lines. At present, there is no such evidence within our more limited data base. For one sample (AB-59, Agnico-Eagle iron formation), it is notable that regressing data from different sulfide populations, even when the populations are taken from the same specimen, can yield spurious correlations.

Finally, the radiogenic Pb content does not seem to be

TABLE 2. Pb–Pb ages and Th/U ratios

| Sample No. | Pb–Pb age (Ga) | Th/U ratio | Description |
|------------|----------------|-------------|------------------------------|
| AB-20 | 2.84 ± 0.14 | 3.35 ± 0.13 | Stratabound massive sulfides |
| AB-5 | 2.64 ± 0.01 | 2.63 ± 0.01 | Rhyolitic complex |
| AB-54 | 2.78 ± 0.12 | 8.0 ± 0.2 | Mineralized diorite dyke |
| AB-21 | 2.80 ± 0.11 | 1.12 ± 0.05 | Pegmatite vein |
| AB-40 | 2.63 ± 0.12 | 3.88 ± 0.04 | Sedimentary iron formation |
| AB-59a | 2.84 ± 0.07 | 3.82 ± 0.05 | Sulfides in iron carbonates |
| AB-59b | 2.80 ± 0.15 | | Sulfides in iron carbonates |

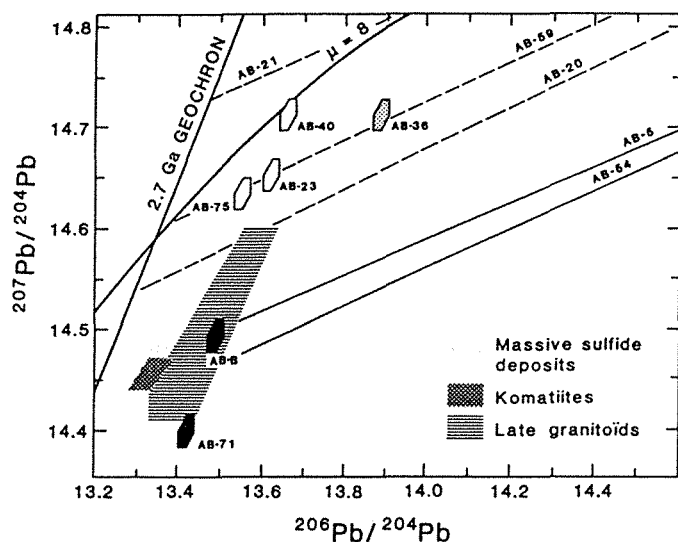


FIG. 9. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram showing the least-radiogenic compositions determined in this study (Table 1), the linear traces of the derived isochrons, and the compositional fields of komatiites, massive sulfide deposits, and late-kinematic granitoid K-feldspars superimposed on a single-stage growth model using 4.55 Ga for the age of the Earth. The closed symbols and solid isochrons correspond to population 1, as discussed in the text; the open symbols and broken isochrons refer to population 2.

related to the type of sulfide analyzed. For example, pyrites precipitated in mafic rocks are generally less radiogenic than pyrites associated with felsic rocks or with sedimentary sequences: this is best explained by the lithophile behaviour of uranium, which tends to be concentrated in differentiated rocks, and suggests that the metallic concentrations were derived from very local sources.

When compared with other geochronological studies that have been carried out on Archean silicate materials, the ages determined here carry relatively large errors that may be related to the following two factors:

(1) The range of isotopic compositions, although enhanced by the leaching treatments, remains smaller than that displayed by silicate assemblages (e.g., Gariépy and Allègre 1985; Brévar *et al.* 1986): fine tuning of the dissolution technique will be required to obtain superior age constraints.

(2) Sulfide ores formed by hydrothermal circulation could inherit, even for a given mineral species, small initial isotopic disequilibria; these could be due to either the time span involved in the genesis of the deposit or the variable age or chemical nature of the ore source region(s). The latter is spectacularly shown by the Mississippi Valley deposits (Hart *et al.*

1981; Deloule *et al.* 1986) and could yield spurious correlations when data from different populations are treated altogether.

Despite these limitations, the results obtained here are in accord with the interpretation that the mineralizing processes may have been synchronous with some of the main phases of magmatic activity, which provided the heat sources to drive the hydrothermal circulation systems leading to the concentration of ore. In the case of the Don rhyolitic complex (2.64 ± 0.01 Ga), the age is slightly younger than the end of the major deformational episode. As was proposed for Munro Township, this may indicate the existence of younger thermal event(s) within the Abitibi Belt.

Since the Pb–Pb system is not strongly perturbed in the Abitibi ore deposits, the determined Th/U ratios and initial isotopic compositions are considered representative features of the deposits.

The Th/U ratios

Drawing conclusions on the basis of the Th/U ratios defined from the leaching experiments must be done cautiously, since Th is a highly insoluble element. Therefore, Th and U of the source reservoir may be differentially extracted during the mobilization of the metals by hydrothermal fluids. In addition, different sulfide species may have different solid–liquid partition coefficients for Th and U.

The key observation is that the leaching experiments systematically yielded good to fair alignments in both conventional Pb–Pb diagrams. This convergence indicates closed-system behaviour for U, Th, and Pb in the mineral species and places constraints on the possibility that microinclusions were the carrier of the radiogenic Pb component. If present, microinclusions must have been represented by a single phase: mixtures of three (or more) phases cannot yield linear trends in the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagrams unless two (or more) of the phases possess identical Th/U ratios. In cases where microinclusions are not present in the minerals, the differential dissolution technique may be a useful tool to study the partitioning of these elements in sulfide phases.

Four of the studied samples show Th/U ratios in the range of 2.6–3.9; these values are commonly observed in supracrustal rocks. In contrast, the two pyrite samples from the Lamaque gold mine yielded unusually high Th/U ratios of 8 and 13. It is not possible, at this stage, to assess whether these high Th/U ratios represent a case where the partitioning of Th in the pyrite lattice was particularly favoured or they record primary geochemical characteristics of the fluids from which the pyrite precipitated. A recent genetic model of Archean gold deposits of the Abitibi Belt (Colvine *et al.* 1988) does invoke chemical mass transfer from the lower portions of the

crust, a reservoir that is characterized in many parts of the world by a significant present-day depletion of uranium (Zartman and Doe 1981). Additional studies of sulfides from gold deposits will be required to establish their general isotopic characteristics and verify the hypotheses mentioned above. Similarly, the low Th/U ratio of 1.1 recorded in molybdenites from the Preissac pegmatites may reflect either crystal–fluid partitioning or primary-fluid characteristics.

The initial Pb-isotopic compositions

The most salient feature (Fig. 9) of the initial Pb-isotopic compositions is the large spread of the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (14.4–14.7) for a limited range of the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (13.4–13.6). These can be clearly divided into two populations. The first one includes the deposits closely associated with volcanic series, of either mafic or felsic affinity, that systematically yield the lowest initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, ranging from 14.43 to 14.57 (Fig. 9). This is in good agreement with published data: the most primitive ores yield isotopic compositions identical to that of the Munro Township and Alexo komatiitic series, whereas the others are comparable to those of previously studied massive sulfide deposits of the Abitibi Belt, indicating that they were derived from similar reservoirs. The second population comprises the sulfides found within strata-bound iron formations, which are characterized by higher initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios in the range from 14.6 to 14.7 (Fig. 9). Such high values were not previously known in Abitibi Archean ores and point out the existence of a distinct reservoir. Finally, the sulfides from the Doré Lake layered complex and the Preissac pegmatite vein have $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ initial ratios similar to those of the second reservoir, suggesting that it was involved in their formation.

The most straightforward interpretation of the metallic concentrations from the first population invokes the presence of a primitive component within their source reservoir. This component is isotopically similar to komatiite lavas, i.e., it must comprise a large proportion of juvenile igneous rocks directly derived from the mantle. These not only are represented by komatiites but also include basaltic volcanic rocks, which are a dominant component of the belt. According to this scenario, the deposits do not always lie within their source rocks. For example, the Normétal massive sulfide body (AB-71), although hosted in felsic volcanics, has the most primitive composition and would be derived by hydrothermal mobilization of metals from underlying mafic sequences. However, some of the analyzed samples have initial isotopic compositions significantly higher than those of komatiites (Fig. 9), suggesting the presence of a second component. For example, the massive sulfide deposit of Marbridge mine (AB-20) yields an isotopic composition close to that of sedimentary iron formations. Actually, the massive sulfide deposits show a range of isotopic compositions that is similar to those of late granitoid intrusions that were considered as melts of various proportions of juvenile igneous rocks and sedimentary sequences (Gariépy and Allègre 1985). The four sedimentary units studied here yielded, over a wide area, similar radiogenic compositions, suggesting that fluids circulating through supracrustal assemblages made of volcanic and sedimentary rocks may, in part, inherit the composition of the sediments, making the latter a likely component of any mixing model.

The presence of these highly radiogenic sulfides within the Abitibi Belt has important implications from both the metallo-

genic and the geodynamic points of view. As the Pb-isotope data cannot be accounted for by an input of only juvenile Pb within these horizons, the concept of formation of the sulfides through strictly exhalative processes must be discarded. The minerals can only have grown *in situ* or have been transported with the detrital particles. The high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios recorded, for relatively low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, can only be explained by residence in a crustal environment for a significant length of time before 2.7 Ga. The continental crust is the only potential reservoir having a higher $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ ratio than the mantle, which would result, at the time when ^{235}U was more abundant, in a rapid growth of the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. These stratiform iron formations are therefore interpreted as autochthonous deposits resulting from the erosion of older supracrustal materials present in the Abitibi region. The existence of older crustal materials within the sediments of some greenstone belts of Canada has been documented by U–Pb studies carried out on detrital zircons (e.g., Schärer and Allègre 1982; Gariépy *et al.* 1984). It is difficult to assess whether the sulfides are detrital or authigenic. Their initial $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios are comparable to those of other sulfides from the Abitibi Belt, confirming that they grew close to 2.7 Ga ago. However, the existence of apparent ages of ~2.8 Ga in two sulfide aliquots from sample AB-59 may indicate the presence of some older detrital sulfides.

Within that isotopic frame of reference, the Doré Lake complex yields a high initial $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio, which points to the assimilation of a significant volume of older crustal materials. This is a common feature of layered complexes (Manhès *et al.* 1980), assimilation of colder materials being a process that enhances crystal fractionation. In the case of the Doré Lake complex, Pb isotopes are particularly well suited to monitor such processes because the isotopic tracer is significantly more abundant in crustal materials than in mafic–ultramafic magmas and it is readily incorporated in the magmatic sulfides that make up a part of the cumulate layers. Finally, the radiogenic values obtained on the pegmatite dyke sampled at the Ascot Metals Corporation property are also explained by the involvement of significant amounts of older crustal materials.

Conclusions

Isotopic measurements of trace amounts of Pb in disseminated and massive sulfide materials, coupled with the use of appropriate leaching treatments, convey significant geochronological information and permit approximation of the initial isotopic compositions of the deposits. The latter confirms the existence in the Archean Abitibi Belt of three broad categories of reservoirs from which metals (and Pb) were remobilized: (i) juvenile, mantle-derived igneous rocks that are immediately tapped during hydrothermal cooling; (ii) older recycled supracrustal series; and (iii) mixed sources consisting of variable proportions of (i) and (ii). Although the global tectonic regime of Archean greenstone belts may not be directly comparable to that of Phanerozoic orogens, the overall mass-transfer processes that operated in the Abitibi Belt compare favourably with the active ones. Fine tuning of the differential dissolution technique proposed here and the ability to analyze smaller amounts of lead will provide one with the means to obtain absolute control on the age of sulfide deposition while working directly on ore minerals and without making any assumption about genetic or Pb-growth models.

Acknowledgments

We are grateful to the late L. Gélinas, J. Lajoie, and J. N. Ludden, who organized stimulating field trips in the Abitibi Belt, and to the staff of mining companies and governmental agencies for their warm reception. We benefitted from the comments of C. J. Allègre and the reviews and helpful criticisms of P. Browning, R. I. Thorpe, and an unknown referee. The field and laboratory expenses were supported by the Conseil national de la recherche scientifique of France and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

- ALLARD, G. O. 1976. Doré Lake complex and its importance to Chibougamau geology and metallogeny. Ministère des Richesses naturelles du Québec, DP-368.
- ALLÈGRE, C. J. 1982. Chemical geodynamics. *Tectonophysics*, **81**: 109–132.
- BAADSGAARD, H., CUMMING, G. L., and WORDEN, J. M. 1984. U–Pb geochronology of minerals from the Midwest uranium deposit, northern Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **21**: 630–641.
- BACHE, J. J. 1982. Les gisements d'or dans le Monde : essai de typologie quantitative. Bureau de recherches géologiques et minières, mémoire 118.
- BARRIE, C. T., DAVIS, D. W., and STEWART, R. 1988. High precision U–Pb ages for time-stratigraphic correlation of Archean massive sulfide-bearing rhyolites, western Abitibi Subprovince, Canada [abstract]. V. M. Goldschmit Conference, Baltimore, MD, May 11–13, Program and Abstracts, p. 29.
- BREVART, O., DUPRÉ, B., and ALLÈGRE, C. J. 1986. Lead–lead age of komatiitic lavas and limitations of the structure and evolution of the Precambrian mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **77**: 293–302.
- BUGNON, M. F., TERA, F., and BROWN, L. 1979. Are ancient lead deposits chronometers of the early history of the Earth? Annual Report of the Director, Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution, 1978–1979, pp. 346–352.
- CATTELL, A., KROGH, T. E., and ARNDT, N. T. 1984. Conflicting Sm–Nd whole-rock and U–Pb zircon ages for Archean lavas from Newton Township, Abitibi Belt, Ontario. *Earth and Planetary Science Letters*, **70**: 280–290.
- COLVINE, A. C., FYON, J. A., HEATHER, K. B., MARMONT, S., SMITH, P. M., and TROOP, D. G. 1988. Archean lode gold deposits in Ontario. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Paper 139.
- CORFU, F., KROGH, T. E., KWOK, Y. Y., MARMONT, S., and JENSEN, L. S. 1989. U–Pb zircon geochronology in the southwestern Abitibi greenstone belt, Superior Province. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **26**: 1747–1763.
- DELOULE, E., ALLÈGRE, C. J., and DOE, B. R. 1986. Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Economic Geology*, **81**: 1307–1321.
- DUPRÉ, B., and ARNDT, N. T. 1987. Komatiites : témoins précieux pour retracer l'évolution du manteau. *Bulletin de la Société géologique de France*, **3**: 1125–1132.
- DUPRÉ, B., CHAUVEL, C., and ARNDT, N. T. 1984. Pb and Nd isotopic study of two Archean komatiitic flows from Alexo, Ontario. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**: 1965–1972.
- FRANKLIN, J. M., and THORPE, R. I. 1982. Comparative metallogeny of the Superior, Slave, and Churchill provinces. In *Precambrian sulphide deposits*. Edited by R. W. Hutchison, C. D. Spence, and J. M. Franklin. Geological Association of Canada, Special Paper 25, pp. 3–90.
- FRANKLIN, J. M., ROSCOE, S. M., LOVERIDGE, W. D., and SANGSTER, D. F. 1983. Lead isotope studies in Superior and Southern provinces. Geological Survey of Canada, Bulletin 351.
- FRAREY, M. J., and KROGH, T. E. 1986. U–Pb zircon ages of late internal plutons of the Abitibi and eastern Wabigoon subprovinces, Ontario and Quebec. In *Current research, part A*. Geological Survey of Canada, Paper 86-1A, pp. 43–48.
- GARIÉPY, C., and ALLÈGRE, C. J. 1985. The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late Archean crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**: 2371–2383.
- GARIÉPY, C., ALLÈGRE, C. J., and LAJOIE, J. 1984. U–Pb systematics in single zircons from the Pontiac sediments, Abitibi greenstone belt. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **21**: 1296–1304.
- GÉLINAS, L., and LUDDEN, J. N. 1984. Rhyolitic volcanism and the geochemical evolution of an Archean central ring complex: the Blake River Group volcanics of the southern Abitibi Belt, Superior Province. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **35**: 77–88.
- GULSON, B. L. 1986. Lead isotopes in mineral exploration. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- HART, S. R., SHIMUZU, N., and SVERJENSKY, D. A. 1981. Lead isotope zoning in galena: an ion microprobe study of a galena crystal from the Buick mine, southeast Missouri. *Economic Geology*, **76**: 1873–1878.
- JACOBSEN, S. B., and WASSERBURG, G. J. 1979. The mean age of mantle and crustal reservoirs. *Journal of Geophysical Research*, **84**: 7411–7427.
- KROGH, T. E. 1982. Improved accuracy of U–Pb zircon ages by the creation of more concordant systems using an air abrasion technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 637–649.
- KROGH, T. E., DAVIES, D. W., NUNES, P. D., and CORFU, F. 1982. Archean evolution from precise U–Pb isotopic dating [abstract]. Geological Association of Canada – Mineralogical Association of Canada, Program with Abstracts, 7: A61.
- LUCK, J. M., and ALLÈGRE, C. J. 1982. The study of molybdenites through the ^{187}Re – ^{187}Os chronometer. *Earth and Planetary Science Letters*, **61**: 291–296.
- LUDDEN, J. N., HUBERT, C., and GARIÉPY, C. 1986. The tectonic evolution of the Abitibi greenstone belt of Canada. *Geological Magazine*, **123**: 153–166.
- MANHÈS, G., ALLÈGRE, C. J., DUPRÉ, B., and HAMELIN, B. 1980. Lead isotope study of basic–ultrabasic layered complexes: speculations about the age of the Earth and primitive mantle characteristics. *Earth and Planetary Science Letters*, **47**: 370–382.
- MORTENSEN, J. K. 1987a. Preliminary U–Pb zircon ages for volcanic and plutonic rocks of the Noranda – Lac Abitibi area, Abitibi Subprovince, Quebec. In *Current research, part A*. Geological Survey of Canada, Paper 87-1A, pp. 581–590.
- . 1987b. U–Pb chronostratigraphy of the Abitibi greenstone belt [abstract]. Geological Association of Canada – Mineralogical Association of Canada, Program with Abstracts, **12**: A75.
- NUNES, P. D., and JENSEN, L. S. 1980. Geochronology of the Abitibi metavolcanic belt, Kirkland Lake area – progress report. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Paper 92, pp. 40–45.
- NUNES, P. D., and PYKE, D. R. 1981. Time-stratigraphic correlation of the Kidd Creek orebody with volcanic rocks south of Timmins, Ontario, as inferred from zircon U–Pb ages. *Economic Geology*, **76**: 944–951.
- O'NIONS, R. K., EVENSEN, J. N., and HAMILTON, P. J. 1979. Geochemical modelling of mantle differentiation and crustal growth. *Journal of Geophysical Research*, **84**: 6091–6101.
- SCHÄRER, U., and ALLÈGRE, C. J. 1982. Investigation of the Archean crust by single-grain dating of detrital zircon: a greywacke of the Slave Province, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **19**: 1910–1918.
- SINCLAIR, W. D. 1971. A volcanic origin for the no. 5 zone of the Horne mine, Noranda, Quebec. *Economic Geology*, **66**: 1225–1231.
- STEIGER, R. H., and JÄGER, E. 1977. Subcommittee of Geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, **36**: 359–362.
- STEIGER, R. H., and WASSERBURG, G. J. 1969. Comparative

- U-Th-Pb systematics in 2.7×10^9 yr old plutons of different geologic histories. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**: 1213-1232.
- TATSUMOTO, M., KNIGHT, R. J., and ALLÈGRE, C. J. 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead 207 to lead 206. *Science (Washington, DC)*, **180**: 1279-1283.
- THORPE, R. I. 1982. Lead isotope evidence regarding Archean and Proterozoic metallogeny in Canada. *Revista Brasileira de Geociências*, **12**: 510-521.
- THORPE, R. I., GUHA, J., and CIMON, J. 1981. Evidence from lead isotopes regarding the genesis of ore deposits in the Chibougamau region, Quebec. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **18**: 708-723.
- THORPE, R. I., GUHA, J., FRANKLIN, J. M., and LOVERIDGE, M. D. 1984. Use of the Superior Province lead isotope framework in interpreting mineralization stages in the Chibougamau district. *In* Chibougamau — stratigraphy and mineralization. *Edited by* J. Guha and E. H. Chown. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Vol. 34, pp. 496-516.
- TILTON, G. R. 1983. Evolution of depleted mantle: the lead perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**: 1191-1197.
- VALLIANT, R. I. 1981. The geology, stratigraphic relationships and genesis of the Bousquet gold deposit, northwest Quebec. Ph.D. thesis, The University of Western Ontario, London.
- WEEKS, R. 1967. The Quemont Mining Corporation. Canadian Institute of Mining, Centennial Field Excursion, NW Quebec and N Ontario, pp. 47-51.
- YORK, D. 1969. Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planetary Science Letters*, **5**: 320-324.
- ZARTMAN, R. E., and DOE, B. R. 1981. Plumbotectonics — the model. *Tectonophysics*, **75**: 135-162.

Chapitre II

Le développement d'analyses isotopiques à l'échelle du cristal
par sonde ionique.

Le développement d'analyses isotopiques à l'échelle du cristal par sonde ionique.

L'analyseur ionique, ou sonde ionique, ou SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) est un micro-analyseur inventé sous l'impulsion de Castaing par Slodzian (1964), qui se différencie de la sonde électronique et du microscope électronique par la nature ionique des faisceaux de particules qu'il utilise. Lorsque l'on soumet un échantillon au bombardement d'un faisceau d'ions, la zone cible est pulvérisée en un mélange de particules neutres et de particules ionisées selon le processus de pulvérisation cathodique. Dans un analyseur ionique, les ions secondaires émis par la cible sont accélérés dans un champ électrostatique, focalisés en une image de la surface bombardée à l'aide d'une optique corpusculaire adéquate, tout comme les électrons secondaires le sont dans un microscope électronique, et sont analysés à travers un secteur électrostatique et un secteur magnétique.

D) L'UTILISATION DE LA SONDE IONIQUE DANS LES SCIENCES DE LA TERRE.

A : Description de la sonde ionique et de ses applications:

L'échantillon est placé sous vide à l'intersection de deux optiques ioniques (fig.1). L'optique primaire comprend une source d'ions (ions primaires tels que azote, oxygène, argon ou césium) accélérés avec une énergie réglable de 5 à 15 kV, et un jeu de lentilles qui focalise le faisceau d'ions primaires sur l'échantillon sur une surface allant de quelques centaines de μm à moins de 1 μm de diamètre. Les ions émis par l'échantillon (ions secondaires) sous l'impact du faisceau primaire sont extraits et accélérés à des tensions de quelques kV (jusqu'à 4.5 kV) par l'optique secondaire. Ils sont en suite focalisés en image, en énergie et en masse par le jeu de diaphragmes, de lentilles électrostatiques, d'un secteur électrostatique et d'un secteur magnétique. Le signal émis est donc analysé en fonction de son point d'émission (avec une résolution de $\approx 1 \mu\text{m}$), de son énergie d'émission (avec une résolution de $\approx 0.5 \text{ eV}$), et de sa masse (avec une résolution $M/\Delta M$ maximale de l'ordre de 10000). Cette technique offre à la fois une résolution latérale de l'ordre du μm et une sensibilité très élevée pour la mesure in situ de compositions chimiques et/ou isotopiques sans traitement physique ou chimique préalable (dissolution et purification des éléments à analyser).

Différents types d'analyses ont été développés sur cet instrument. L'application la plus spectaculaire est l'imagerie ionique qui décrit la composition d'un échantillon dans trois dimensions avec une résolution meilleure que le μm . La plupart des sondes ioniques sont utilisées dans l'industrie des composants électroniques pour cette application particulière. Une résolution de quelques dizaines de nm en profondeur est atteinte lorsque les intensités sont mesurées au fur et à mesure de l'abrasion de l'échantillon sous le bombardement primaire (analyse de type profil en profondeur). La distribution horizontale des constituants est mesurée soit en balayant le faisceau primaire sur une surface de quelques centaines de μm de côté (mode

image), soit en déplaçant l'échantillon de points en points. Les autres types d'analyses caractérisant la composition chimique des échantillons sont les spectres de masse en basse ou haute résolution, les spectres en énergie des ions secondaires et la mesure de la composition isotopique de nombreux éléments.

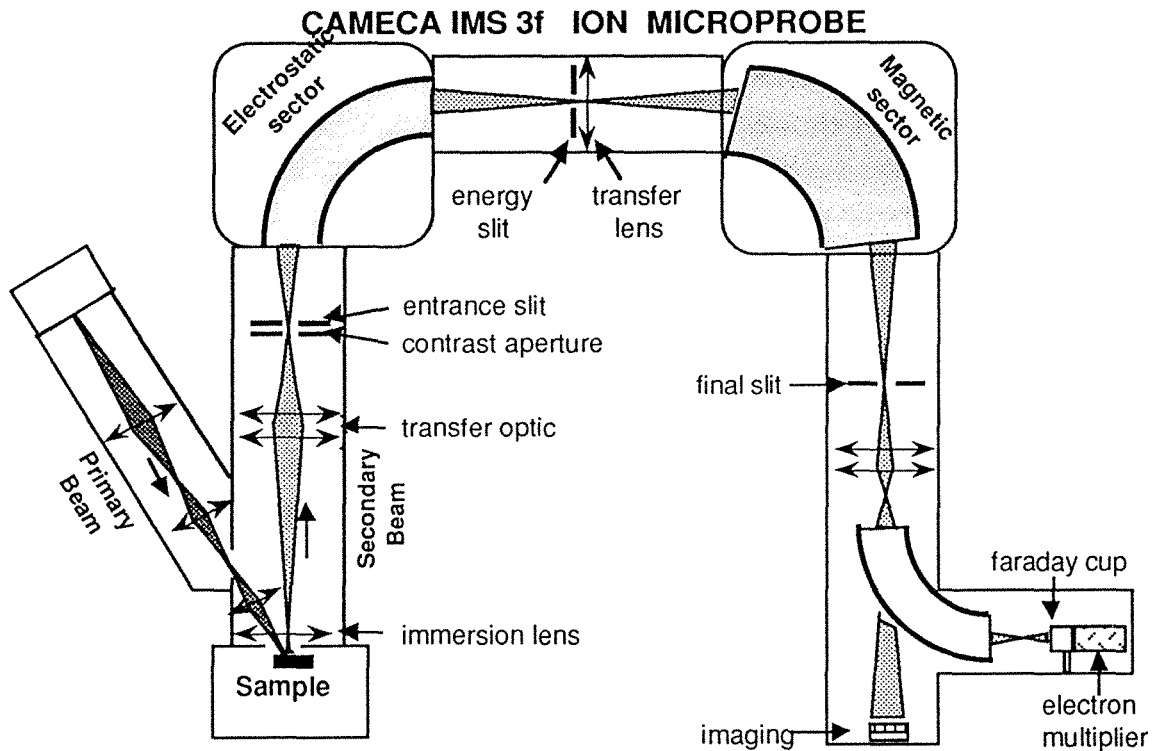


Figure 1 : Schéma de l'optique ionique d'une sonde ionique CAMECA IMS 3f

B : Applications en Sciences de la Terre:

La possibilité d'analyse in situ avec une haute sensibilité a entraîné le développement de nombreuses applications de SIMS en Sciences de la Terre (Shimizu et al., 1978 ; Shimizu and Hart, 1982b ; Reed, 1989).

1 : Mesures d'éléments en trace :

Avec une sensibilité 10 à 1000 fois plus élevée que la sonde électronique, la sonde ionique a été largement utilisée dans le domaine de la géochimie des éléments en traces. Les applications principales sont la mesure des coefficients de partage (e. g. Reed et al., 1979 ; Ray, 1980 ; Steele and Lindstrom, 1981 ; Shimizu, 1981 ; Reed and Enright, 1981 ; Mason, 1982), la mesure des concentrations dans des phases mineures ou des échantillons lunaires (e.g. Shimizu and Allègre, 1978 ; Hervig et al., 1980 ; Steele et al., 1980 ; Reed and Smith, 1985 ; Crozaz and Zinner, 1985 ; Grandjean and Albarède, 1989), la mise en évidence de zonations dans les phénocristaux (e.g. Meyer et al., 1974 ; Shimizu, 1978, 1981) ou la mesure d'éléments légers (H, Li, B, Be, F) non mesurables ou mesurables avec difficultés avec une sonde électronique (Andersen et al., 1970 ; Meyer et al., 1974 ; Meyer, 1978 ; Steele et al., 1980 ; Hervig et al., 1980 ; Mason et al., 1982 ; Grew et al., 1986 ; Hervig et al., 1987, 1989).

En ce qui concerne l'étude de la diffusion dans les minéraux ou les verres, la sonde ionique est performante pour réaliser des profils de diffusion sur des échantillons expérimentaux et naturels. La diffusion est caractérisée soit par des profils en profondeur, perpendiculaires à la surface, avec une résolution de quelques dizaines de nm et une profondeur d'analyse de quelques μm (Evans, 1972 ; Zinner, 1980), soit par des profils parallèles à la surface avec une résolution de quelques μm et un champ analysé centimétrique. La diffusion de nombreux éléments dans différents minéraux a été ainsi étudiée : K dans les biotites (Hofmann et al., 1974), O dans différents minéraux (Giletti et al. 1976 ; 1978, Jaoul et al., 1980 ; Elphick et al., 1988 ; Giletti and Hess, 1988), Li dans les verres (Jambon and Semet, 1978), H_2O dans les verres (Delaney and Kaarsten, 1981).

2 : Mesures de compositions isotopiques :

Les sondes ioniques actuelles permettent de mesurer des rapports isotopiques directement sur lame mince ou section polie avec des résolutions spatiales très élevées, 25 à 100 μm de résolution latérale et $\approx 1 \mu\text{m}$ de résolution en profondeur. Par rapport aux techniques conventionnelles, la sensibilité est multipliée par un facteur $\approx 10^5$ pour une précision ≈ 5 fois inférieure. Au delà du progrès fantastique que représente cette échelle d'investigation isotopique, cette méthode supprime aussi les risques de contamination liés aux techniques classiques utilisant des purifications chimiques plus ou moins compliquées. Ces avantages ont bien entendu leur prix puisque la correction des mesures isotopiques brutes demande un travail important de mise au point instrumentale et d'étalonnage, dont nous parlerons plus loin. Malgré cela la mesure de la composition isotopique in situ pour un grand nombre d'éléments (Pb, Sr, Ti, Si, K, S, Mg, C, B, H ...) a été développée sur les matériaux terrestres et extra-terrestres durant ces 20 dernières années.

- recherche des anomalies isotopiques dans les météorites:

La mise en évidence en 1976 d'un excès de ^{26}Mg dans la chondrite d'Allende (Lee et al., 1976) a établi l'existence d' ^{26}Al dans le système solaire au moment de sa formation. Les différentes anomalies de ^{26}Mg mesurées dans les chondrites suggèrent une durée totale pour l'accrétion du système solaire de $\approx 7 \cdot 10^5$ ans. Cette découverte a entraîné un grand développement des mesures isotopiques sur les météorites, faites pour la plupart avec des sondes ioniques (e. g. Lorin et al., 1977 ; Hutcheon et al., 1977 ; Bradley et al., 1978 ; Phinney et al., 1979 ; Hutcheon, 1982 ; Huneke et al., 1983). La sonde ionique est en effet un instrument idéal pour rechercher des écarts isotopiques importants d'éléments peu concentrés sur des objets de petite taille. D'autres anomalies isotopiques ont aussi été décrites, pour le potassium (Huneke et al., 1981), l'hydrogène (Hinton et al., 1983 ; Zinner et al., 1983), le titane (Ireland et al., 1985), le carbone (McKeegan et al., 1985), l'azote et la silice (Zinner et al., 1989). Ces variations de composition isotopique mettent en évidence différents épisodes de fractionnement isotopique des éléments légers au cours des processus de nucléosynthèse. Les

variations de δD , $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$ reflètent les fractionnements qui se sont produits à très faible température ($<50^\circ K$) dans le nuage moléculaire présolaire, les variations de $\delta^{18}O$ et $\delta^{30}Si$ ont été causées en partie par la formation des chondrules alors que d'autres variations ont été créées dans la composition isotopique de Mg, Si, Ca et Ti lors de processus d'évaporation et de recondensation.

- datations U-Pb sur zircons et pechblendes

Malgré la présence de nombreuses interférences isobariques, de bonnes datations sont obtenues par la mesure in-situ des isotopes du plomb du fait des grandes variations de concentration de ses isotopes radiogéniques. La séparation des isotopes du Pb des interférences moléculaires (Zr_2O , HfO_2 , Y_2O_2 , $REEO_2$) demande une résolution de masse de 7000. Andersen et Hinthorne effectuèrent les premières datations avec une sonde ionique sur des échantillons lunaires (1970, 1972 et 1973), avec une résolution de masse faible et en corrigeant les interférences à partir de la mesure des pics voisins. Cette méthode fut utilisée et améliorée par Hinton et Long (1979), Hinthorne et al. (1979) et Vander Wood et Clayton (1985) pour obtenir des analyses Pb-Pb et U-Pb de zircons suffisamment précises. Un progrès décisif fut apporté par la réalisation de la sonde ionique SHRIMP à grand rayon, construite sous la direction de W. Compston par l'ANU (Australian National University, Canberra). Cette machine offre une grande sensibilité à haute résolution de masse ≈ 7000 (Compston et al., 1982) de sorte que les compositions U-Pb sont mesurées plus directement et procurent des datations plus précises. La SHRIMP a permis de dater les plus vieux zircons (4.1-4.2 Ga, Froude et al., 1983) et les plus anciennes roches terrestres (3.96 Ga, Bowring et al., 1989), et a révolutionné la géochronologie U-Pb sur zircons en montrant des zonations d'âge à l'intérieur même de zircons (Williams et al., 1984, Black et al., 1986, Compston and Kröner, 1988, 1988 ; Kröner and Todt, 1988). D'autres datations U-Pb sur des minéraux plus concentrés (uraninites et pechblendes) ont été mises au point de manière à pouvoir obtenir une chronologie détaillée à l'intérieur de gisements d'uranium (Holliger, 1988 ; Fourel et al., 1988).

- isotopes stables et isotopes radiogéniques dans les roches terrestres

Une des premières applications fut la mesure de variations intracristallines de la composition isotopique du plomb sur des galènes. Cannon et al. (1963), en analysant différents fragments d'une galène (Tristate, Oklahoma), avaient montré que l'abondance des isotopes radiogéniques du Pb augmentait du coeur du cristal vers sa périphérie. L'analyse du même cristal à la sonde ionique (Brévar et al., 1978) a montré que des variations oscillatoires à plus petite échelle se superposaient à l'évolution à grande échelle. Hart et al. (1981, 1983) mirent en évidence pour le Viburnum Trend (S.E. Missouri) l'existence d'une microstratigraphie isotopique du Pb à l'échelle du district. Les compositions isotopiques d'autres éléments lourds furent mesurés à la sonde ionique, tel que le Sr dans des carbonates (Exley 1983, Exley and Jones 1983). La sonde ionique a également permis de développer la mesure isotopique

d'éléments très réfractaires, tel que Os et Re, dont l'analyse par spectrométrie de masse à thermoïonisation est pratiquement impossible (Luck et al., 1980 ; Luck and Allègre, 1983 ; Palmer et al., 1988).

La mesure isotopique des éléments légers à la sonde ionique se heurte à un problème instrumental auquel les éléments lourds échappent. La discrimination de masse instrumentale devient très importante lorsque la masse diminue, jusqu'à 50% entre D et H, et dépend de l'alignement du faisceau secondaire (Shimizu and Hart, 1982b) et de la composition de la matrice (Slodzian et al., 1980 ; Slodzian, 1982 ; Lorin et al., 1982). La mesure des éléments légers demande donc des procédures expérimentales plus rigoureuses, et l'étalonnage du fractionnement en fonction de la chimie des échantillons. La mise au point de l'analyse isotopique du soufre à la sonde ionique a permis de mesurer des variations intracrystallines de 10 à 20 ‰, attribuées à l'activité bactérienne dans le district de Blauberg-Kreuth (Autriche, Pimminger et al., 1984), ou à la présence de plusieurs sources pour le Buick Mine, Missouri (Deloule et al., 1984, 1986). L'analyse isotopique simultanée du Pb et du S montrent que leurs variations ne sont pas corrélées entre elles, suggérant une alimentation discontinue à partir de plusieurs sources différentes (Deloule et al., 1986 ; Deloule and Turcotte, 1989). L'étalonnage du fractionnement instrumental a été réalisée pour différents sulfures (Eldridge et al., 1987 ; Chaussidon et al., 1987 ; Chaussidon and Demange, 1988). La découverte de $\delta^{34}\text{S}$ très positifs pour certaines inclusions sulfurées à l'intérieur de diamants, de phénocristaux de kimberlites ou de minéraux provenant du manteau (Chaussidon et al., 1987, 1989, Eldridge et al., 1990) montre le recyclage de croûte océanique altérée à fort $\delta^{34}\text{S}$ dans le manteau. Contrairement à ce qui était admis jusqu'à présent des variations de $\delta^{34}\text{S}$ de $\approx 5\text{‰}$ dans le manteau supérieur sont probablement générales et expliquent une grande partie des variations de $\delta^{34}\text{S}$ des basaltes continentaux (Chaussidon and Lorand, 1990). D'autre part la sonde ionique a mis en évidence de grandes variations ($>30\text{‰}$) à très petite échelle dans des assemblages de chalcopirite et de pyrite pour des gisements métalliques en environnement sédimentaire (Eldridge et al., 1988 ; McKibben et Eldridge, 1989) ainsi que des variations allant jusqu'à 8‰ dans la croûte océanique altérée (Alt and Chaussidon, 1988) ou les édifices hydrothermaux sous-marins (Chaussidon et al., 1987). Depuis le soufre l'analyse isotopique à la sonde ionique d'autres éléments légers a été développée. L'analyse isotopique de l'Hydrogène sur les amphiboles et les micas a été mise au point avec une précision de $\pm 10\text{‰}$ (Deloule et al., 1989, 1990a, 1990b) permettant la mesure d'amphiboles disséminées dans des xénolithes de péridotites et la mise en évidence de variations intra-cristallines de 35‰ en δD . Chaussidon and Albarède (en prep) utilisent également la sonde ionique pour mesurer la composition isotopique du bore dans des tourmalines d'âges variés et mettent en évidence d'importantes variations séculaires.

II) PROCESSUS D'ÉMISSION.

Sous l'effet d'un bombardement ions primaires, un solide émet des particules, chargées ou non, dont la nature permet d'identifier le solide bombardé : l'analyse de ces ions secondaires ce fait essentiellement par spectrométrie de masse, en SIMS (secondary ions mass spectrometry). La façon dont les ions primaires interagissent avec le solide et la production des ions secondaires ont fait l'objet de nombreuses études (Benninghoven, et al., 1987). Nous allons rappeler ici les points essentiels du processus d'interaction, en considérant d'abord ce qui se passe à l'intérieur de la cible, puis les émissions résultantes.

A) L'interaction des ions primaires avec la cible.

1) Introduction

La première théorie présentée pour expliquer la formation des ions secondaires fut celle du point chaud (von Hippel, 1926, Townes , 1944), qui considère que l'énergie des particules primaires est dissipée sous la forme de chaleur autour du point d' impact, de telle façon qu'il se produit une évaporation de la cible dans la zone très proche du point d'impact. Cette théorie a vite été démentie par les expériences, les rendements d'ionisation observés étant beaucoup plus élevés que ceux prédits. On considère cependant toujours qu'une partie de l'énergie incidente peut être transférée à la cible sous forme de vibration thermique (Thompson, 1981). A partir des travaux sur l'interaction des particules de haute énergie avec la matière (Bohr, Lindhard, Sanders, Schiott ...), Sigmund (1972, 1981) a développé un modèle des cascades de collision : le transfert de l'énergie et de la quantité de mouvement des particules primaires vers la cible se fait par une succession de collisions. L'énergie des collisions est suffisante pour mettre en mouvement l'atome percuté, ce qui multiplie par deux le nombre de particules en mouvement. Cette théorie est supportée par un bon nombre de mesures expérimentales et s'applique particulièrement dans le cas d'une cible mono-élémentaire avec une structure amorphe ou polycristalline non orientée.

2) Les cascades de collisions.

Ayant défini l'interaction du faisceau primaire avec la cible comme une cascade de chocs, il ne reste plus qu'à décrire ces collisions. Tant que les ions primaires possèdent une énergie supérieure à quelques dizaines d'eV, l'énergie de liaison des atomes de la cible, ils les mettent en mouvement lors des collisions. Au cours des collisions, les ions primaires sont déviés de leur trajectoire initiale (Fig. 2). Une certaine proportion des ions primaires peut être ainsi réfléchi et ré-émission (Rutherford Backscattering), la plupart sont arrêtés dans la cible. La durée de vie et l'extension d'une cascade étant de l'ordre de la dizaine de picosecondes et de la centaine Å,

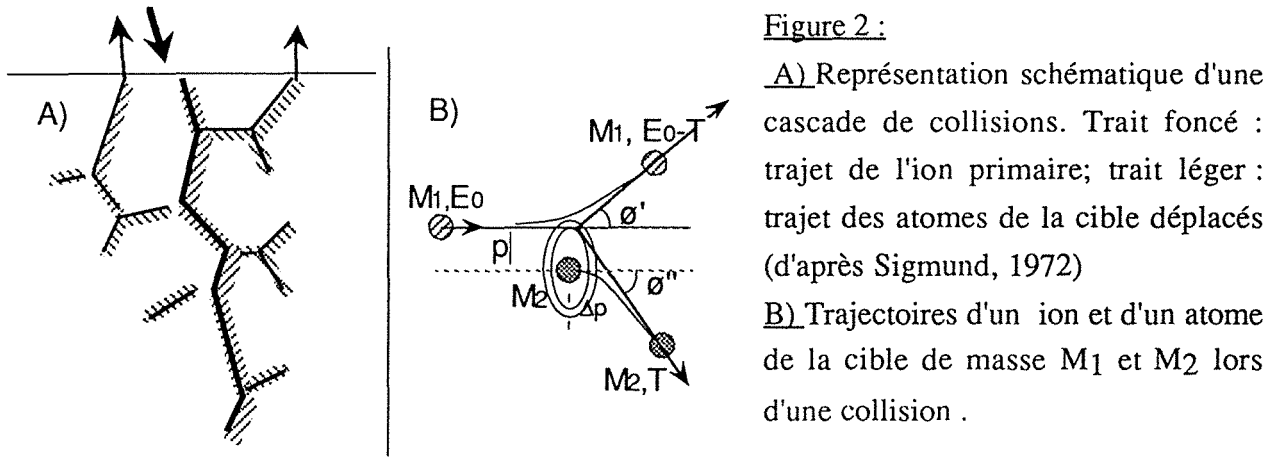


Figure 2 :

A) Représentation schématique d'une cascade de collisions. Trait foncé : trajet de l'ion primaire; trait léger : trajet des atomes de la cible déplacés (d'après Sigmund, 1972)

B) Trajectoires d'un ion et d'un atome de la cible de masse M_1 et M_2 lors d'une collision .

chacune peut être considérée comme un évènement isolé dans des conditions habituelles d'intensité primaire.

Les facteurs déterminants lors de chaque collision sont la quantité d'énergie T transmise du projectile vers la cible, et les angles de déflexion \varnothing' et \varnothing'' de leurs trajectoires respectives (Fig. 2B). Lors d'un choc élastique entre deux particules de masse M_1 et M_2 , l'énergie et la quantité de mouvement sont conservées, donc :

$$M_1 \vec{V}_1 = M_1 \vec{V}'_1 + M_2 \vec{V}'_2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} M_1 V_1^2 = \frac{1}{2} M_1 V_1'^2 + \frac{1}{2} M_2 V_2'^2 \quad (1)$$

L'énergie d'un ion primaire après une collision est donnée par l'équation :

$$E_1 = E_0 \frac{(M_1 \cos \varnothing' \pm \sqrt{M_2^2 + M_1^2 \sin^2 \varnothing'})^2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (2)$$

et l'énergie transmise à la cible est :

$$T = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \varnothing'' = T_{\max} \cos^2 \varnothing'' \quad \text{avec} \quad T_{\max} = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (3)$$

T_{\max} , l'énergie maximum transmise à la cible, est fonction de l'énergie des ions primaires et des masses respectives des deux espèces, et l'énergie transmise lors du choc est fonction de T_{\max} et de l'angle de divergence des deux particules. \varnothing' et \varnothing'' sont les angles dans le repère du laboratoire. Dans le repère du centre des masses, l'angle de divergence des deux trajectoires θ est lié à l'angle \varnothing'' par la relation $\varnothing'' = (\pi - \theta)/2$, et l'énergie transmise est $T = T_{\max} \sin^2(\theta/2)$.

L'angle de divergence θ est donnée par la relation (Sigmund, 1972) :

$$\theta = \pi - 2p \int_{R_{\min}}^{\infty} \frac{\partial R/R^2}{[1 - V(R)/E_R - p^2/R^2]^{1/2}} \quad (4)$$

où $V(R)$ est le potentiel inter-atomique.

3) Les potentiels d'interactions ions-atomes.

La loi la plus simple pour exprimer le potentiel d'interaction entre atome est une loi de Coulomb, $V(R) = e_1 e_2 / R$, où e_1 et e_2 sont les charges respectives des deux noyaux, qui fut utilisée par Rutherford pour décrire la dispersion des particules α . Dans le cas des particules

moins énergétiques en SIMS, il faut tenir compte des nuages électroniques qui entourent les noyaux à 2 niveaux parce que (1) leur présence atténue l'interaction directe entre les noyaux (effet d'écran), et (2) un transfert d'énergie des projectiles vers la cible se fait sans choc entre noyaux par l'interaction des nuages électroniques entre eux.

-l'interaction entre noyaux (nuclear stopping):

En étudiant les traces de fissions, Bohr (1948) proposa une loi de potentiel inter-atomique prenant en compte l'écran créé par les nuages électroniques :

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{R} \exp\left(\frac{-R}{a_B}\right) \quad \text{avec } a_B = a_0 [Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}]^{-1/2} \quad (5)$$

et a_0 , le rayon de Bohr, = 0.52915 Å. Différentes modifications ont été proposées pour cette loi, et la loi la plus utilisée en SIMS est celle de Lindhard, où le facteur a_B de la loi de Bohr est remplacé par un facteur a_L , avec $a_L = 0.8853 a_B$. (Sigmund 1972).

Deux variables sans dimensions sont utilisées pour décrire la trajectoire des particules, l'énergie réduite ϵ ($T = \epsilon^2 \sin^2(\theta/2)$) et la distance parcourue ρ :

$$\epsilon = \frac{a_L M_2 E_0}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)} \quad (6)$$

et

$$\rho = n \pi a_L^2 \gamma x \quad (7)$$

avec n la densité atomique de la cible (atomes/cm³), x la distance parcourue, et

$$\gamma = \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (8)$$

On définit $S_n(\epsilon)$ comme la quantité d'énergie perdue par un ion par unité de longueur sur son parcours par interaction nucléaire : $S_n(\epsilon) = -\partial\epsilon/\partial\rho$. Wilson et al. (1977) ont dérivé une approximation pour $S_n(\epsilon)$ de la forme :

$$S_n(\epsilon) = \frac{1/2 \ln(1+\epsilon)}{\epsilon + 0.14 \epsilon^{0.42}} \quad (9)$$

qui permet de calculer la fonction arrêt des ions primaires à hautes et basses énergies.

-l'interaction électronique entre atomes (electronic stopping):

De la même façon que pour les interactions entre noyaux, l'interaction entre les nuages électroniques peut être résumée en une fonction d'arrêt $S_e(\epsilon) = -\partial\epsilon/\partial\rho$. Lindhart et Sharf (1961) en donnent une expression, en unités adimensionnelles, de la forme suivante :

$$S_e(\epsilon) = -k_L \epsilon^{1/2} \quad (10)$$

avec k_L , le coefficient d'interaction électronique :

$$k_L = Z_1^{1/6} \frac{0.0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{1/2}} \quad (11)$$

L'importance relative des deux types d'interactions est montrée figure 3 pour différentes valeurs de l'énergie des ions incidents : les interactions entre noyaux (chocs) deviennent moins probables lorsque l'énergie des ions incidents augmente, alors que les interactions électroniques lui sont proportionnelles.

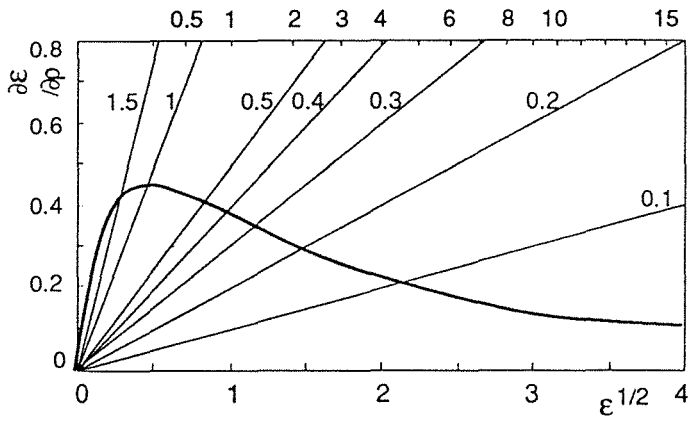


Figure 3: pouvoir de capture nucléaire Sn et pouvoir de capture électronique Se en unités adimensionnelles (d'après Benninghoven et al., 1987). Le pouvoir de capture électronique est reporté pour différentes valeurs du coefficient d'interaction électronique k_L .

Tableau 1 :

Valeurs du coefficient d'interaction électronique k_L lors de l'impact d'ion O, Ar ou Cs sur une matrice de Si, Ga ou Au.

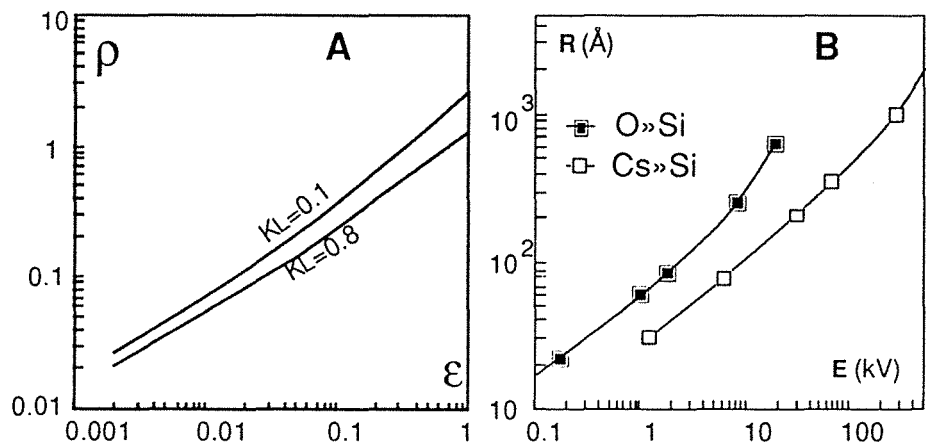
| | O ⁺ | Ar ⁺ | Cs ⁺ |
|----|----------------|-----------------|-----------------|
| Si | 0.185 | 0.125 | 0.113 |
| Ga | 0.378 | 0.200 | 0.133 |
| Au | 0.947 | 0.428 | 0.207 |

En faisant la somme des deux fonctions S_n et S_e , on obtient la perte totale d'énergie des ions primaires par unité de longueur parcourue, et on peut donc calculer leur trajectoire. Les valeurs de ρ (la distance parcourue par les ions) sont reportées en fonction de ϵ (l'énergie maximum transmise à un ion secondaire lors d'un choc) pour différentes valeurs de k_L (le coefficient d'interaction électronique). Les distances parcourues par des ions de Cs et O dans une cible de silicium, exprimée en Å, sont reportées en fonction de l'énergie initiale des ions en keV (Fig. 4B). La valeur du coefficient d'interaction électronique k_L est de 0.185 pour l'interaction du Si sur O, et de 0.113 pour l'interaction de Si sur Cs (Benninghoven et al., Ta 2.4, p 28).

4) Profondeurs atteintes et profils d'implantation.

Les distances parcourues sont calculées pour des matériaux isotropes. Dans le cas du bombardement de cristaux, la pénétration des ions peut varier en fonction de l'orientation du faisceau primaire par rapport aux axes cristallographiques, la pénétration pouvant être facilitée

Figure 4: Distance parcourue en fonction de l'énergie initiale des ions: A) en unité ρ et ϵ pour différentes valeurs de k_L (Lindhart et al. 1963). B) en Å et keV pour des ions d'oxygène et de césium dans une cible de Silicium (Schlott, 1970).



suivant certains axes du cristal par un effet de canalisation dans les espaces interatomiques. La profondeur atteinte par les ions primaires a pu être déterminée pour différents cas en mesurant la distribution en profondeur d'ions implantés à différentes énergies. De tels profils sont reportés en figure 5. On peut remarquer la progression régulière de la profondeur atteinte en fonction de l'énergie des ions (Fig. 5A), et l'important effet de canalisation lorsque le faisceau primaire est orienté selon un axe principal du cristal cible (Fig. 5B).

A partir des modèles d'interaction présentés ci-dessus, de nombreux modèles ont été développés pour calculer les profils d'implantation, en prenant en compte de façon plus ou moins complète les différents processus associés au bombardement ionique : le backscattering ions primaires, la diffusion des ions cibles sous les impacts et la pulvérisation de la cible, la création de dislocations et le piégeage des ions primaires dans ces dislocations (Carter et al., 1979). En 1962, Carter et al. montraient une propriété importante de l'association entre la pulvérisation de la cible et l'implantation ionique : le profil en profondeur d'implantation ionique atteint rapidement un état stationnaire dû à l'équilibre entre l'implantation en profondeur et l'érosion de la matrice. Ce processus s'exprime par l'équation :

$$\frac{\partial n(z',t)}{\partial t} = v_s \frac{\partial n}{\partial z'} + \frac{j}{e} \alpha f(z') \quad (12)$$

où $n(z',t)$ est le profil d'implantation final, v_s est la vitesse d'érosion, j la densité de courant primaire, e la charge élémentaire, et $\alpha f(z')$ la distribution des profondeurs atteintes par les ions primaires. La solution de l'équation différentielle est :

$$n(z',t) = \frac{j\alpha}{ev_s} \alpha \int_{z'}^{z'+v_s t} f(x) dx \quad (13)$$

ce qui correspond à un état stationnaire dès que l'on a pulvérisé une couche d'épaisseur égale à la profondeur d'implantation des ions primaires.

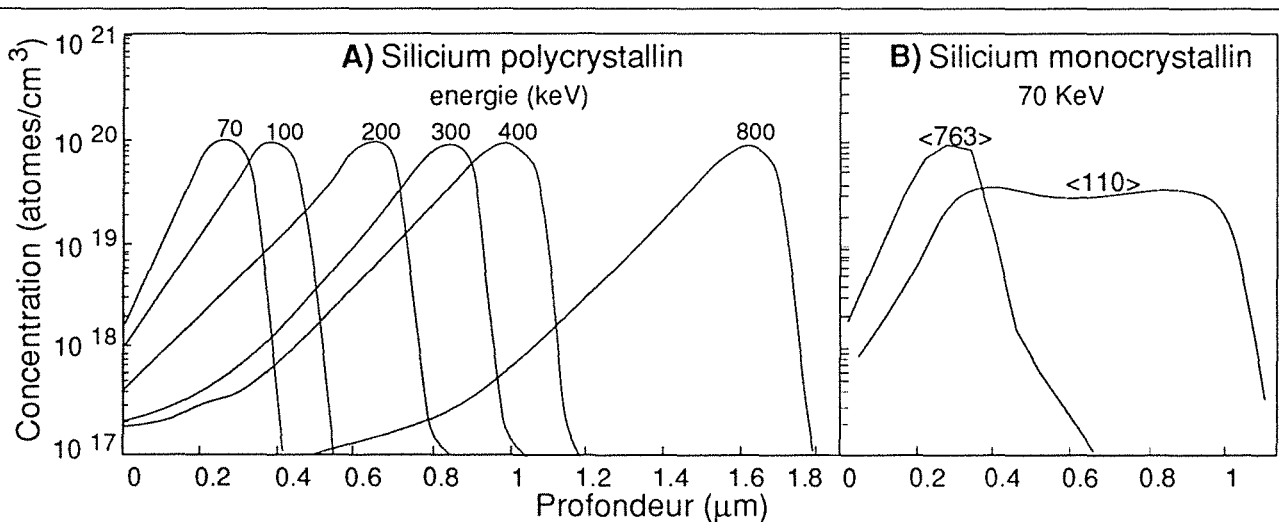


Figure 5 : Profil d'implantation de bore dans du Silicium (Hofker, 1975)

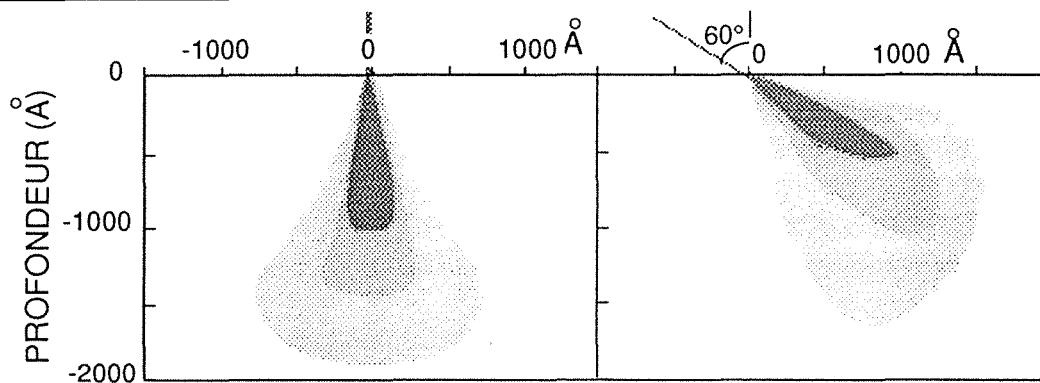


Figure 6 : Répartition des trajectoires des ions primaires H^+ à 30 keV dans une cible de cuivre (simulations numériques, Ishitani et al., 1972).

5) Volume pris en compte

Lorsque l'on effectue des analyses SIMS, l'énergie des ions primaires est relativement faible (5 à 15 keV), et leurs trajectoires sont peu profondes, de quelques centaines d'Å (Fig. 4). L'implantation des ions primaires atteint donc un état stationnaire dès que l'on a érodé quelques centaines d'Å. Vu les vitesses d'érosion (quelques μm par heure avec des densités de courants primaires faibles), l'état stationnaire est atteint de façon quasiment instantanée (≈ 1 mn), et l'on peut considérer que les analyses sont toujours réalisées sur une matrice dopée en ion primaire.

Le calcul précis des trajectoires des ions primaires permet d'obtenir par simulation numérique l'image de la dispersion spatiale du faisceau primaire pendant son interaction avec la cible, et donc d'estimer le volume pris en compte lors d'une analyse SIMS. La figure 6, réalisée d'après les trajectoires calculées par Ishitani et al. (1972) pour un bombardement de H^+ à 30 keV sur du cuivre, montre une très faible dispersion angulaire des trajectoires, la densité des trajectoires baissant rapidement lorsque l'on s'écarte de l'axe du faisceau primaire. Pourtant dans ce cas d'étude, le rapport de masse des ions primaires sur les atomes cibles est très faible, ce qui favorise leur dispersion angulaire.

Donc d'une façon générale, lors des analyses SIMS, la dispersion latérale des ions primaires à l'intérieur de la cible est faible, et inférieure à leur pénétration en profondeur. La zone analysée est définie par la taille du faisceau primaire, bien supérieure à la dispersion latérale.

B) L'émission secondaire.

Au cours du bombardement d'un échantillon par un faisceau primaire, plusieurs types de particules sont émises ou ré-émises par la cible : des ions primaires rétrodiffusés, des électrons, des ions monoatomiques ou polyatomiques, des atomes et des agrégats non chargés, et enfin des radiations électromagnétiques. Nous allons regarder les propriétés et les modes d'émissions de ces différentes espèces, et le rôle qu'elles peuvent avoir lors des analyses SIMS.

1) Les ions rétrodiffusés (Backscattering).

Il s'agit des ions primaires réfléchis par l'échantillon. La mesure de la distribution angulaire et du spectre en énergie des ions rétrodiffusés est utilisée pour décrire la cible (ISS :

ion scattering spectroscopy), en utilisant des ions primaires à des énergies allant de quelques centaines eV à quelques MeV (T.M. Buck, 1975, 1977). A haute énergie (Rutherford Backscattering Spectroscopy), les interactions nucléaires sont faibles, et les ions primaires perdent de l'énergie dans les interactions inter-atomiques, jusqu'à qu'ils rebondissent sur un noyau cible. L'énergie d'un ion réfléchi est définie dans l'équation 2 en fonction de l'angle de réflexion θ' et de la masse de l'atome cible. La composition de la cible peut donc être décrite en mesurant les énergies et les angles de réflexion des ions primaires réfléchis. L'énergie des ions primaires décroissant avec leur profondeur de pénétration, la déconvolution des spectres en énergie permet d'obtenir la distribution en profondeur des atomes cibles. Avec des faisceaux primaires de hautes énergies (\approx MeV), on obtient ainsi des profils sur quelques μm avec une résolution de l'ordre de 100 Å, et avec une énergie de 100 à 500 keV les profils atteignent 500 à 2 000 Å de profondeur avec une résolution de quelques Å. A basse énergie, de 0.1 à 5 keV, seul les couches superficielles sont prises en compte, ce qui est utilisé pour définir des taux de recouvrement lors de réactions de surface (altération, oxydation).

2) les électrons.

Le bombardement ionique induit l'émission d'électrons à partir de la cible suivant deux processus : à basse énergie par un processus de surface, l'émission potentielle par effet de champ (ou effet Auger), et à haute énergie par émission cinétique.

L'émission potentielle se produit lorsqu'un ion positif de faible énergie arrive à proximité de la surface d'une cible conductrice. Par effet de champ, cet ion peut capturer un électron de la bande de conduction du métal. L'énergie ainsi libérée permet l'émission par la cible d'un 2^{ème} électron. Le nombre d'électrons émis par ion incident γ_p est relié au niveau d'énergie ϕ de la bande de conduction du métal et à l'énergie d'ionisation E_i de l'ion incident par la relation (Baragiola et al., 1979) :

$$\gamma_p = 0.032 (0.78 E_i - 2 \phi) \quad (14)$$

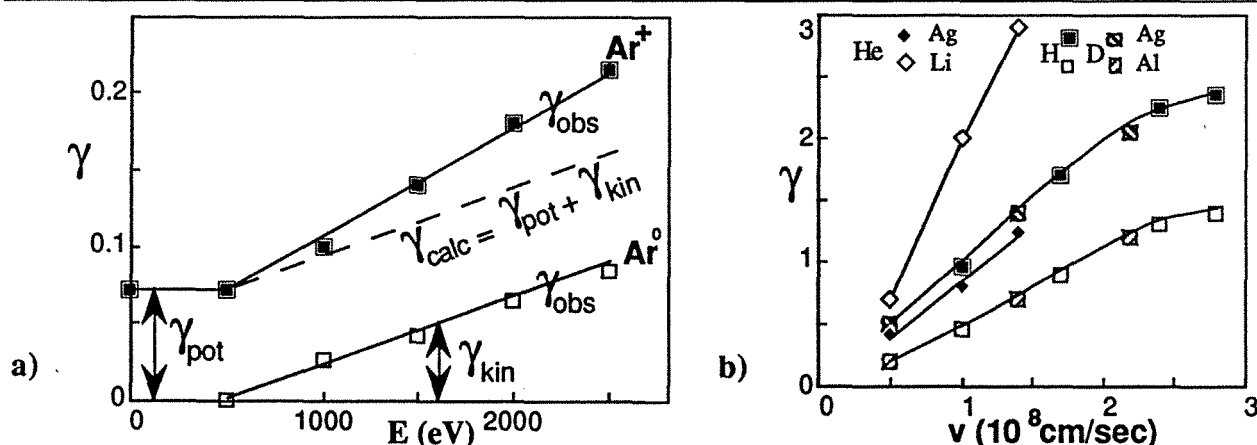


Figure 7: Variation du rendement d'émission électronique en fonction de:

a) l'énergie des ions pour Ar et Ar^+ sur Mo polycristallin (Medved et al., 1963).

b) la vitesse des ions pour H^+ et D^+ sur Ag et Al et He^+ sur Ag et Li (Baragiola et al., 1979).

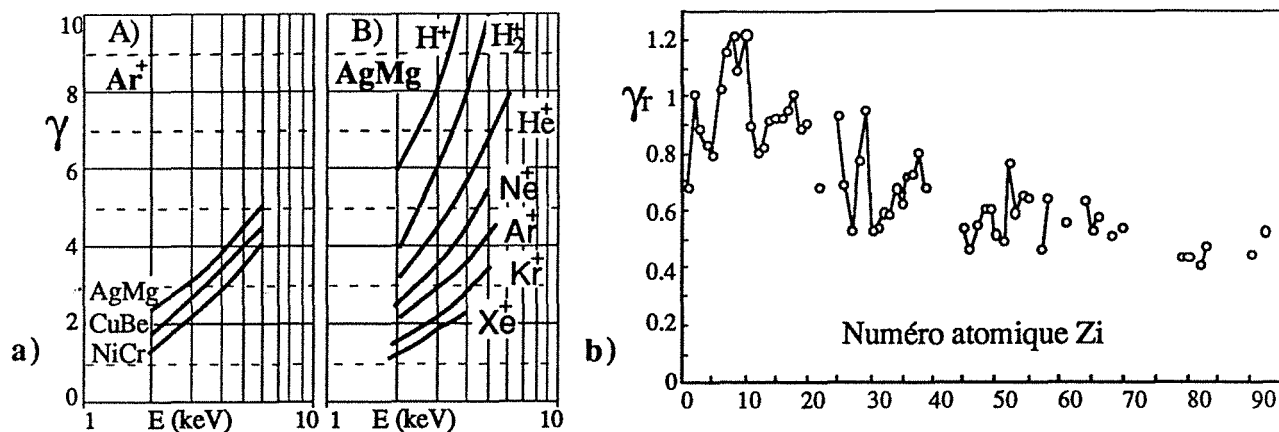


Figure 8 : a) rendement d'émission électronique en fonction de l'énergie pour Ar^+ sur les alliages AgMg, CuBe et NiCr, et pour H^+ , H_2^+ , He^+ , Ar^+ , Kr^+ et Xe^+ sur AgMg (von Ardenne, 1956)
 b) rendement d'émission électronique normalisé à Ar^+ en fonction du numéro atomique pour des ions portés à 5.1 keV sur une dynode de CuBe (Pottie et al., 1973).

La distribution en énergie des électrons émis est représentative de celle des électrons dans la bande de conduction ou de valence.

Lorsque l'énergie des ions incidents dépasse un certain seuil, un second processus d'émission, l'émission cinétique, s'ajoute à l'émission potentielle. Ceci est mis en évidence par l'augmentation du rendement d'émission avec l'énergie des ions primaires (Fig. 7a). Le rendement de l'émission cinétique est proportionnel à la vitesse des ions primaires, et dépend de leur nature chimique et de celle de la cible. Par contre aucun effet de fractionnement isotopique n'est observé entre des isotopes ayant la même vitesse (Fig.7b).

L'émission d'électrons lors de l'impact d'ions primaires sur un solide est utilisé pour mesurer les courants ioniques avec des multiplicateurs d'électrons. De ce fait, de nombreuses mesures de rendement électronique ont été réalisées, pour différentes espèces chimiques sur différentes matrices (Fig. 8).

Ces processus doivent être pris en compte lors des analyses à deux niveaux : 1) le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électron, qui peut induire un fractionnement isotopique non négligeable lors de l'analyse d'éléments légers (cf mesure de la composition isotopique de l'hydrogène, II.4.) et 2) lorsque l'on travaille avec des ions secondaires négatifs, les électrons émis sont également extraits et peuvent inter-agir avec les autres particules.

3) les radiations électromagnétiques.

Le bombardement d'une matrice par un faisceau d'ions induit l'émission d'un rayonnement dont le spectre va de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet et les rayons X. Ce rayonnement est considéré soit comme complémentaire soit comme concurrent de l'émission ionique. Avec un faisceau primaire d'ions légers d'énergie élevée (quelques MeV), le rayonnement X induit est intense, et une méthode d'analyse in situ a été développée pour permettre l'analyse de l'échantillon (sonde PIXE, pour Particle-Induced-X-ray-emission). Aux énergies plus basses couramment utilisées en SIMS (quelques keV à quelques dizaines de keV,

un rayonnement lumineux est émis de l'infrarouge à l'ultraviolet. On peut distinguer le rayonnement émis par la cible, et celui émis par les particules détachées de la cible.

-Emission par des particules pulvérisées.

Les particules libérées dans un état excité émettent un rayonnement lumineux en revenant à un état normal. Les particules simples émettent un rayonnement monochromatique, avec un rendement allant de 10^{-4} photons par ions primaires pour des métaux à 10^{-2} - 10^{-1} pour des isolants ou des oxydes. L'analyse chimique des échantillons peut être réalisée à partir de ce rayonnement (BLE pour Bombardment-induced Light Emission) avec une sensibilité proche de celle atteinte en SIMS. L'étude du spectre des longueurs d'onde permet d'estimer la distribution des vitesses d'émission des ions, les raies étant décalées par effet Doppler.

L'émission de particules multi-élémentaires ou de métaux de transition est accompagnée par un rayonnement dont le spectre est continu sur une large bande.

-Emission par la matrice.

Le solide bombardé émet 1) dans sa masse, un rayonnement avec un spectre continu non polarisé, créé lors du ralentissement des ions primaires par interaction électronique (Bremsstrahlung). 2) en surface, un rayonnement avec un spectre continu polarisé, appelé rayonnement de transition, émis lorsque les ions primaires approchent d'une surface métallique : l'ion incident et son image créent un dipôle électrostatique qui s'annule au moment du contact en libérant des photons.

4) les particules.

Le bombardement d'un solide par un faisceau d'ions permet d'en extraire des atomes et des molécules chargés ou non. On appelle rendement de pulvérisation le nombre de particules émises par ion incident. Ces particules sont différenciables selon leur nature chimique, leur état de charge, leur énergie et leur angle d'émission, et le rendement de pulvérisation dépend de la nature chimique, l'énergie et l'angle d'incidence des ions primaires. De nombreux travaux ont été réalisés pour prédire les rendements de pulvérisation de différentes matrices avec différents ions primaires. Dans le cas de matrice multi-éléments, le sputtering peut être stoechiométrique ou non.

-Cible mono-élémentaire.

Dans le cas d'une matrice simple, mono-élémentaire sans structure cristalline, les modèles théoriques permettent de prévoir les rendements d'émission de façon satisfaisante (avec des erreurs de $\approx 10\%$). Pour déterminer le rendement d'extraction des atomes de la matrice lors du bombardement, il faut déterminer la quantité d'énergie apportée lors des cascades de collisions, le nombre d'atomes de la cible mis en mouvement et le nombre parmi ceux-ci capables d'atteindre et de dépasser la surface de la cible.

L'étude théorique de Sigmund (1972) permet de calculer le nombre d^3N d'atomes atteignant la surface avec une énergie E_0 et un angle d'émergence \varnothing_0 :

$$\frac{d^3N}{dw_0dE_0} = \frac{3}{2\Pi^3} \frac{\alpha S_n(E_p) \cos\theta_0}{C_0 E_0^2} \quad 15)$$

avec S_n , l'interaction nucléaire, définie en 9), α un facteur sans dimension, dépendant du rapport des masses M_1 et M_2 et de l'angle d'incidence des ions primaires, et C_0 une constante liée à la section de capture des atomes, valant $\approx 1.88\text{\AA}^2$ pour des énergies primaires de l'ordre du keV. Pour une incidence des ions primaires normale à la surface, α peut être approximé (Zalm 1983) par :

$$\alpha = 0.15 + 0.13 M_2/M_1 \quad 16)$$

L'énergie de surface U_s est l'énergie nécessaire à une particule en mouvement pour traverser la surface de l'échantillon. L'intégration de 15) pour tous les angles et pour toutes les énergies dépassant U_s permet de définir le rendement total de pulvérisation :

$$Y_{\text{tot}}(E_p) = \frac{3}{2\Pi^2 C_0} \frac{\alpha S_n(E_p)}{U_s} \quad 17)$$

Ce rendement est dépendant de l'angle d'incidence des ions primaires, avec une valeur maximum pour un angle du faisceau avec la normale proche de 60° , avec une variation d'un facteur 2 à 3 entre une incidence normale et à 60° .

La distribution en énergie des particules peut être également dérivée de l'équation 15), ce qui donne (Gries and Ruedenauer, 1975):

$$\frac{dN}{dE} = \frac{3}{2\Pi^2} \frac{\alpha S_n(E_p)}{C_0} \frac{E}{(E+U_s)^3} \quad 18)$$

La distribution ainsi définie a une valeur maximale pour $E=1/2 U_s$, avec une croissance très rapide et une décroissance plus lente en $1/E^2$ quand $E \gg U_s$ (Fig. 9)

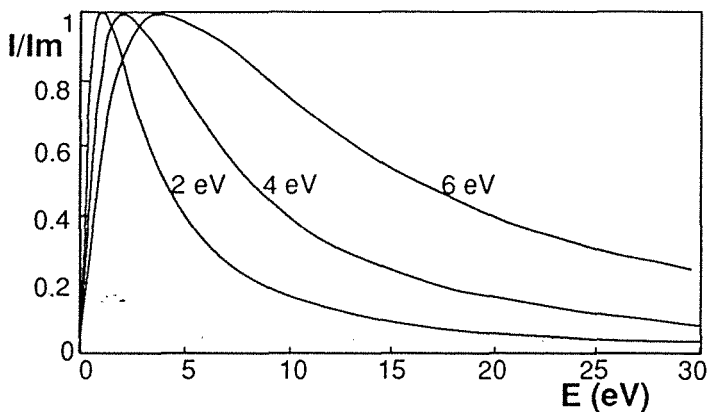


Figure 9: Distribution en énergie théorique des particules émises pour des énergies de surface de 2, 4 et 6 eV.

-Cible multi-élémentaire .

D'une manière pratique, les cibles réellement mono-élémentaires n'existent pas: l'échantillon subit dans tous les cas une implantation d'ions primaires, et adsorbe les gaz résiduels dans l'instrument. Le rendement de pulvérisation des différents éléments constituant de la cible peut être non stoechiométrique pour deux raisons : 1) des sections de capture différentes entre les éléments, ce qui entraîne un transfert inégal d'énergie des ions primaires vers les atomes cibles, 2) des énergies de surface différentes, et donc des seuils différents de libération pour chaque

espèce. Ceci implique d'étudier les rendements d'émission relatifs de chaque élément pour chaque matrice pour étalonner des analyses multi-élémentaires.

5) les ions.

L'émission d'ions secondaires est le processus de base des analyses SIMS. Le rendement d'ionisation - le nombre d'ions secondaires émis par ion primaire incident - est un paramètre essentiel dont dépend la sensibilité et la précision des analyses. Il dépend des mêmes facteurs que le rendement de pulvérisation, la nature, l'énergie et l'angle d'incidence des ions primaires, l'énergie et l'angle d'émission des ions secondaires et la composition chimique et la structure cristallographique de la cible, et de la probabilité d'ionisation des atomes pulvérisés.

-le rendement d'ionisation.

Le rendement d'ionisation absolu est très variable et de nombreuses études décrivent ces variations dans diverses conditions analytiques. On peut retenir quelques faits remarquables. Lors du bombardement d'une cible métallique par des ions de gaz rares, le rendement d'ionisation est très sensible à la présence d'oxygène. La présence d'un film d'oxygène sur l'échantillon permet de multiplier le rendement d'ionisation par 100 pour des ions positifs (Benninghoven, 1975). Ceci est expliqué par l'abaissement de l'énergie de surface des ions positifs par l'oxydation de la surface. Le rendement d'ionisation peut ainsi varier de valeurs supérieures à 1 à moins de 10^{-4} suivant le métal considéré et le taux de couverture de la surface par de l'oxygène. Cet effet s'applique évidemment lors de l'utilisation d'un faisceau primaire d'oxygène sur des métaux, l'effet le plus favorable étant observé pour la mesure d'ions positifs avec des ions primaires négatifs. De la même façon, l'utilisation comme ions primaires d'ions métalliques positifs (Cs, Ga, In, Sn) améliore de façon spectaculaire le rendement d'ionisation des ions secondaires négatifs, là aussi par diminution de l'énergie de surface de ces ions lors de l'implantation à la surface de l'échantillon des ions primaires.

Lors du bombardement de cibles composites, il est important de pouvoir calculer le rendement d'ionisation de chacune des espèces en fonction de la composition du mélange. Pivin et al. (1978) ont montré que, pour des alliages métalliques, le rendement d'ionisation d'un élément dépend linéairement de la composition de l'alliage et de son rendement d'ionisation dans les phases pures ou très diluées :

$$\alpha_{NM}^M = \alpha_M^M C(M) + \alpha_N^M C(N)$$

avec α_{NM}^M la probabilité d'ionisation de M émis d'une matrice MN, et C(M) la concentration de M dans la matrice.

De la même façon, lors de l'analyse des espèces majeures sur des amphiboles, nous avons montré que le rendement d'ionisation de chaque espèce peut être calculé comme une fonction linéaire de l'intensité de l'ensemble des espèces (chapitre II, 5).

-l'émission d'ions moléculaires.

Les ions moléculaires sont le plus souvent considérés comme une perturbation, parce qu'ils créent des interférences isobariques sur les espèces simples. Ils peuvent cependant

participer à la description de la matrice, et c'est notamment le cas lors de l'utilisation de la sonde ionique pour analyser des composés organiques : l'émission de radicaux plus ou moins lourds permet de caractériser la nature des composés initiaux.

L'émission d'ions moléculaires peut être interprétée de deux façons différentes :

- les amas moléculaires pré-existent à la surface de la cible, et sont libérés après que leur liaisons avec la matrice aient été détruites par le bombardement, ce qui permet leur émission en bloc,
- les molécules résultent de la recombinaison après pulvérisations de différents atomes émis séparément. Il faut cependant que leur émission soit proche dans le temps et l'espace pour permettre une recombinaison avant leur dispersion dans la chambre objet.

Le processus de recombinaison paraît possible pour la formation de petites molécules (Hydrures, oxydes,...), beaucoup moins pour la formation de grosses molécules. Mais même pour des hydrures, il y a peu d'arguments pour choisir entre leur formation à la surface de la cible par adsorption avant pulvérisation, ou par recombinaison après. Les deux processus coexistent plus probablement.

- la distribution angulaire des ions.

La distribution angulaire des ions secondaires est souvent considérée comme une fonction cosinus : $I(\psi) = I_0 \cos(\psi)$, incidence des ions primaires étant normale. Hennequin (1968) propose une loi plus générale tenant compte de l'angle d'incidence des ions primaires :

$$I(\psi) = \frac{I_0}{\cos\varnothing} \cos(\psi) \frac{1-\lambda \cos\alpha}{1-\lambda}$$

avec \varnothing l'angle d'incidence des ions primaires, ψ l'angle d'émission des ions secondaires, α l'angle entre les deux directions et λ un paramètre dépendant de la cible (0.85 pour Mg, 0.35 pour Si, 0.2 pour Al,...). Les distributions obtenues pour différents éléments et différents angles d'incidences sont reportées en figure 10.

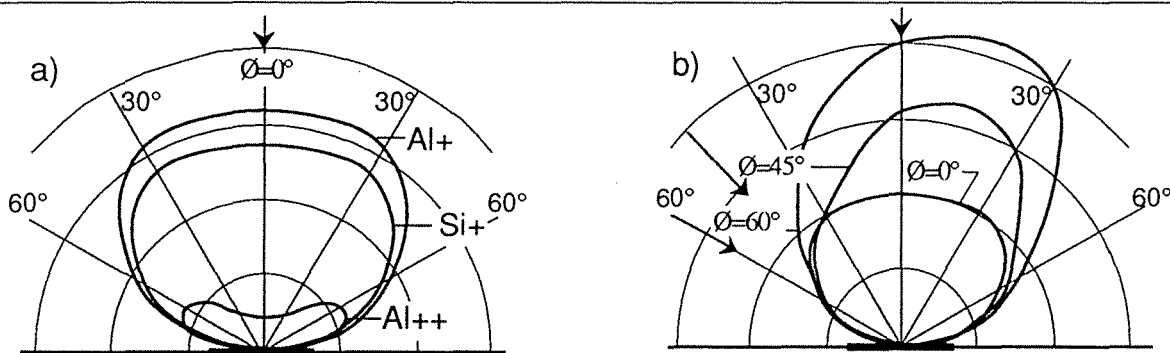


Figure 10 : Distribution angulaire des ions émis par des cibles polycristallines a) Al⁺, Al⁺⁺ et Si⁺ sous Ar⁺ à 8 keV et $\varnothing = 0^\circ$, et b) Al⁺ sous Ar⁺ à 8 keV, $\varnothing = 0^\circ, 45^\circ$ et 60° (d'après Hennequin 1968)

III) INSTRUMENTATION

1) Description de l'instrument : la sonde ionique Cameca IMS 3f

Les deux sondes ioniques utilisées au cours de ce travail sont des IMS 3F de Cameca. Cet instrument possède une optique ionique respectant trois focalisations (Lepareur 1980) :

- La focalisation spatiale : l'optique transporte les ions en respectant leur distribution spatiale à l'émission. Un système de lentilles de transfert ajustables permet de choisir le grandissement de l'objet et la taille du champ observé (25 à 400 μm), un diaphragme de contraste d'obtenir une résolution spatiale très élevée (1 μm) et un diaphragme de champ de limiter la taille de la zone observée (10 à 600 μm).

- La focalisation en énergie : un secteur électrostatique à 90° disperse les ions en fonction de leur énergie d'émission, et une fente réglable située à la sortie du secteur détermine mécaniquement la position et la largeur de la bande en énergie des ions transmis. On peut également changer la position du filtre en énergie en modifiant la tension d'accélération des ions secondaires.

- La focalisation en masse : un secteur magnétique de 90° disperse les ions en fonction de leur rapport masse/charge. Les fentes réglables en entrée et en sortie détermine la largeur de la bande de masse transmise (la résolution en masse), la valeur du champ magnétique, créé par un électroaimant, la masse transmise.

L'aspect le plus spectaculaire de cet instrument est l'imagerie ionique, capable de montrer la répartition spatiale en 3 dimensions d'un élément dans un échantillon (Slodzian 1964).

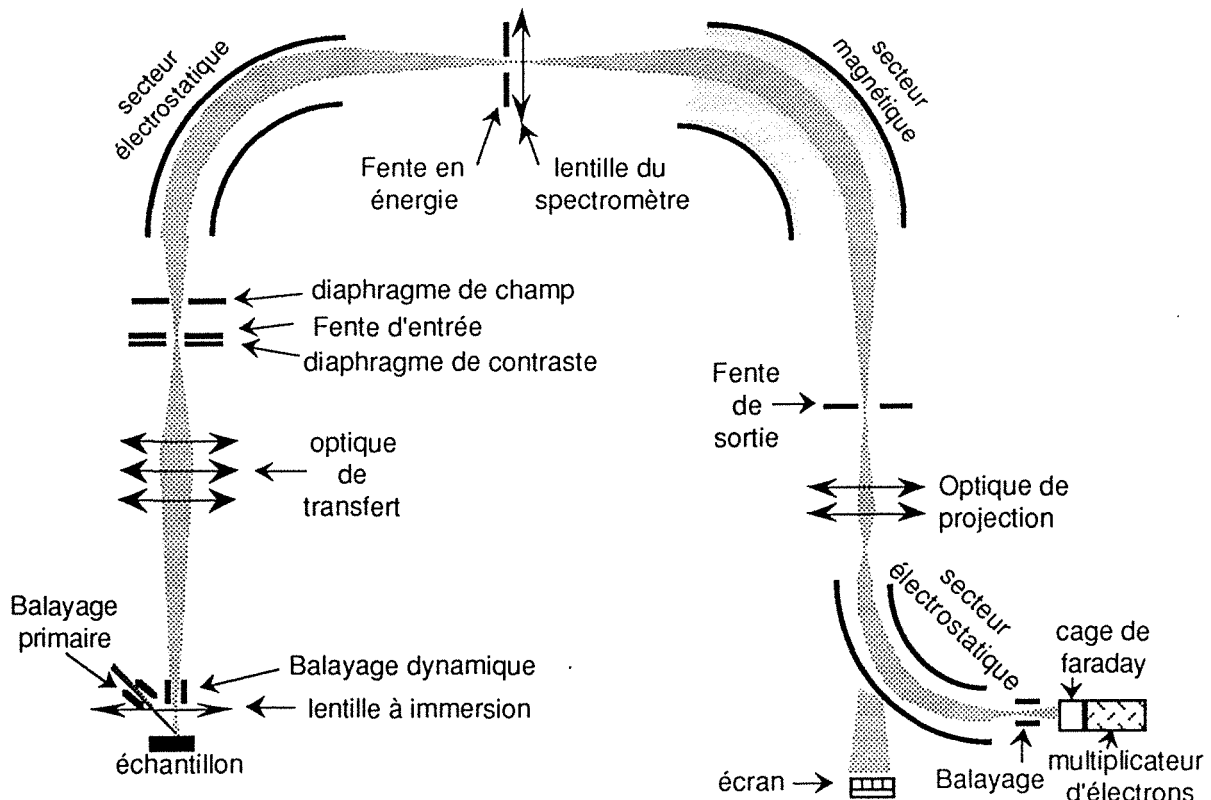


Figure 11 : Optique secondaire de la microsonde ionique Cameca IMS 3F du CRPG de Nancy

La double focalisation en masse et en énergie (Fig. 11) est particulièrement utile pour les mesures isotopiques, que leur but soit une analyse de composition isotopique ou une analyse de composition chimique. En effet, les particules ionisées émises par bombardement ne sont pas mono-énergétiques, mais ont au contraire un spectre en énergie qui atteint plusieurs centaines d'eV de large. Le spectre en énergie des espèces composées est différent de celui des espèces simples, ce qui permet de les éliminer par filtrage en énergie, et d'éviter ainsi les interférences en masse d'espèces composées avec une espèce simple. (Herzog et al 1973, Shimizu et al., 1978).

2) la source d'ions

Toutes les mesures présentées dans ce travail ont été réalisées avec comme ions primaires des ions O^- ou O^+ produit avec un duoplasmatron. En effet ce mode est celui qui permet de mesurer des isolants (donc la plupart des silicates) avec le minimum de perturbations liées aux effets de charge électrostatique de l'échantillon. Les rendements d'ionisations sont relativement élevés, même si dans plusieurs cas l'association d'un faisceau primaire de Cs^+ et des ions secondaires négatifs est plus performante.

Avec des ions O^- , la taille minimum du faisceau est de l'ordre de 5 μm pour un courant de 1 nA, 10 μm pour 5 nA. Sur des isolants, l'emploi d'un petit spot permet d'éviter de charger l'échantillon. La taille du spot est donc gardée nettement inférieure au diaphragme de champ, pour être assuré de la transmission de tous les ions émis. Par contre sur des échantillons conducteurs, des spots plus larges sont réalisés, et la zone analysée est délimitée par le diaphragme de champ. Sur la sonde du CRPG de Nancy, l'installation du transfert dynamique permet d'utiliser le balayage du faisceau primaire, donc d'élargir la zone analysée, tout en conservant un faisceau secondaire bien focalisé, le faisceau secondaire étant réaligné de façon synchrone après la lentille d'extraction (Fig. 11). Ceci permet d'analyser une zone de 30 μm de côté avec un faisceau de 10 μm centré dans le diaphragme de champ.

3) Distribution en énergie des ions secondaires et filtrage en énergie

L'énergie des ions analysés dans la sonde ionique est la somme de l'énergie initiale des ions, celle avec laquelle ils sont émis à la surface de l'échantillon, et de l'énergie qui leur est transmise par le potentiel d'accélération existant entre l'échantillon et la lentille à immersion. Le potentiel d'accélération étant constant, la distribution en énergie des ions analysés représente la distribution des énergies initiales. Le secteur électrostatique dévie les ions de façon inversement proportionnelle à leur énergie. Le rayon de courbure de la trajectoire d'un ion est :

$$R = 2 \frac{E_i + q \text{ Vac}}{q E}$$

avec E_i l'énergie initiale de l'ion, q sa charge électrostatique, Vac la tension d'accélération et E le potentiel du secteur électrostatique. L'écart des trajectoires par rapport à l'axe optique à la sortie du secteur électrostatique est donc proportionnel à E_i , Vac et E étant fixe. En déplaçant la fente en énergie perpendiculairement à l'axe optique, ou en modifiant la tension d'accélération des ions secondaires, on peut mesurer le spectre en énergie des différents ions (Fig. 12).

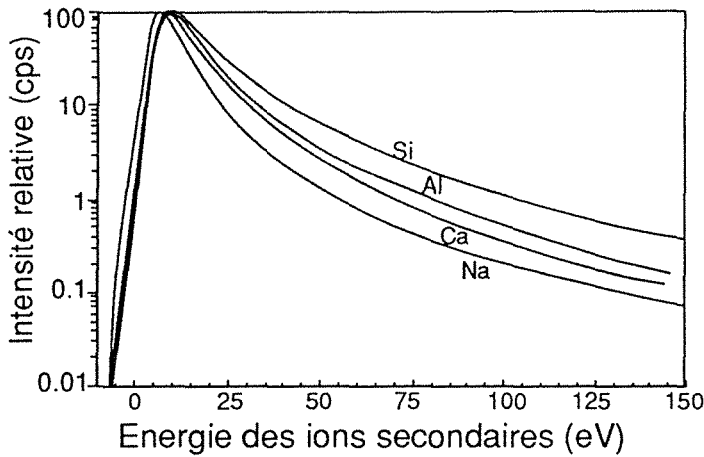


Figure 12 : Distribution en énergie des ions secondaires analysés sur une amphibole (kaersutite de Mt Emma).

Faisceau primaire O^- , 3 nA, spot 10 μm , résolution de masse 1000, \varnothing champ 60 μm , résolution en énergie 2 eV.

Mécaniquement la largeur de la fenêtre en énergie est ajustable de 0 à 130 eV, et sa position de -150 à +150 eV. Les spectres en énergie sont mesurés en faisant varier la tension d'accélération des ions secondaires, en lui ajoutant une tension de décalage allant de -125 à +125 V par pas de 0.5 V sous le contrôle du calculateur, avec une fenêtre de quelques eV. La possibilité de ne transmettre que les ions émis dans une certaine gamme d'énergie offre deux avantages : 1) En ne transmettant que les ions émis avec de faibles énergies, on diminue les aberrations de l'optique ionique, et la résolution spatiale et la résolution en masse sont bien meilleures. 2) Un décalage en énergie peut être utilisé pour éliminer en grande partie les interférences isobariques dues à des ions pluri-atomiques. Les ions monoatomiques ont en effet une distribution en énergie beaucoup plus large que des ions pluri-atomiques (Fig. 13). Lorsque seuls les ions émis à hautes énergies sont transmis (filtrage en énergie), le rapport de transmission entre les ions monoatomiques et les ions pluri-atomiques augmente rapidement en faveur des ions simples jusqu'à des valeurs de 10^3 à 10^4 pour des énergies de 80 à 120 eV.

4) Résolution de masse

L'association du secteur magnétique et des fentes réglables en entrée et en sortie permet de sélectionner la transmission d'une masse avec une résolution donnée (plus exactement un rapport masse/charge donné). Le rayon de courbure de la trajectoire d'un ion dans le champ magnétique est proportionnel à la racine carré de sa masse, et inversement proportionnel au

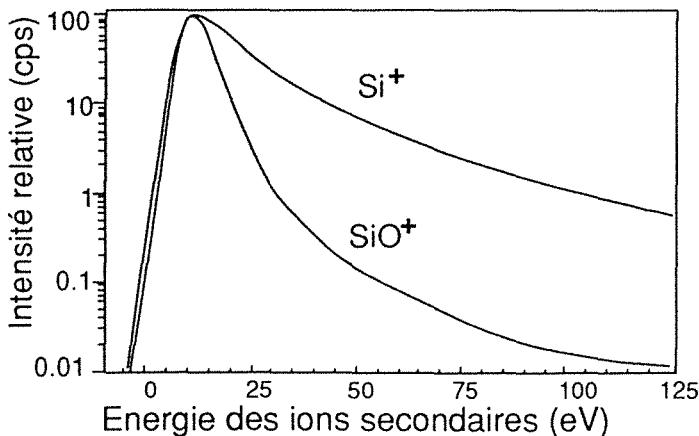


Figure 13 : Distribution en énergie des ions secondaires Si^+ et SiO^+ , mesurés sur une amphibole (kaersutite de Mt Emma). Faisceau primaire O^- , 3 nA, spot 10 μm , résolution de masse 1000, \varnothing champ 60 μm , résolution en énergie 2 eV.

champ magnétique :

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2m}{q} V_{\text{acc}}}$$

La masse transmise est sélectionnée en agissant sur le champ magnétique, et la résolution de masse $M/\Delta M$ du spectromètre est ajusté en réglant l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie (ΔM est l'écart de masse minimum entre deux pics pour qu'ils soient séparés sur le spectre). La résolution de masse ultime de l'IMS 3F est de 10 000, sans plat de pic. Pour réaliser des mesures, les pics doivent comprendre un plat en sommet de pic (Fig. 14 et 15) suffisamment large pour s'affranchir de l'incertitude sur la position du champ magnétique. Pour cela, le rapport des largeurs des fentes d'entrée et de sortie doit être de 1:3 à 1:2, ce qui ramène la résolution maximale à environ 5 000 pour effectuer des mesures.

La résolution de masse est mesurée conventionnellement à 10% de la hauteur du pic. Il faut cependant regarder à des hauteurs plus faible les contributions d'un pic sur l'autre. Les figures 14 et 15 représentent les spectres de masse de l'hydrogène aux masses 1 et 2. Ces spectres sont

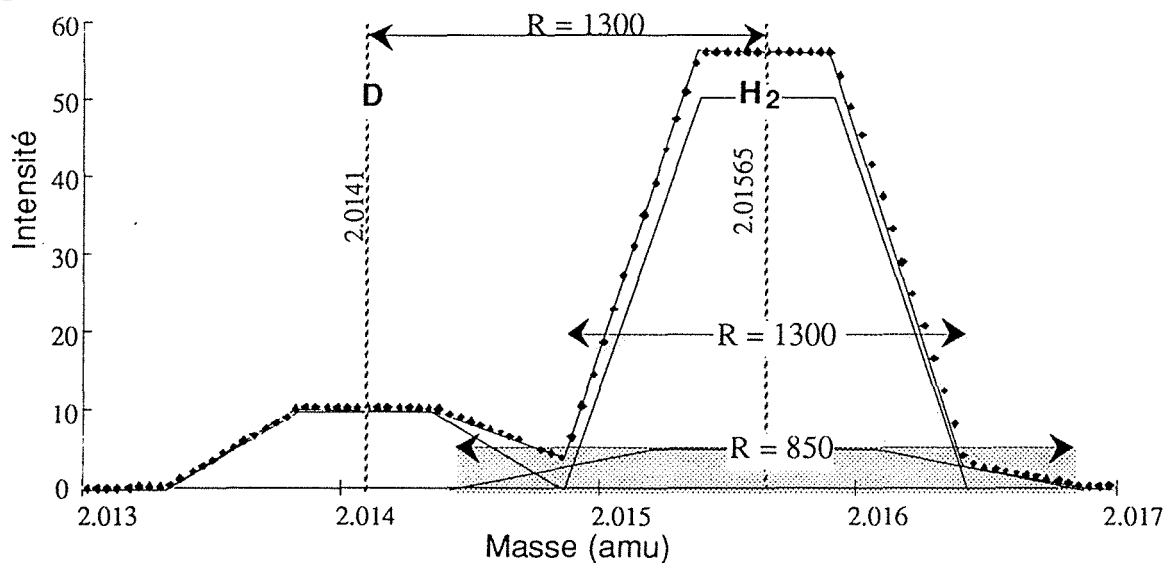


Figure 14: Spectre de masse de l'hydrogène à la masse 2 : pics D et H₂.

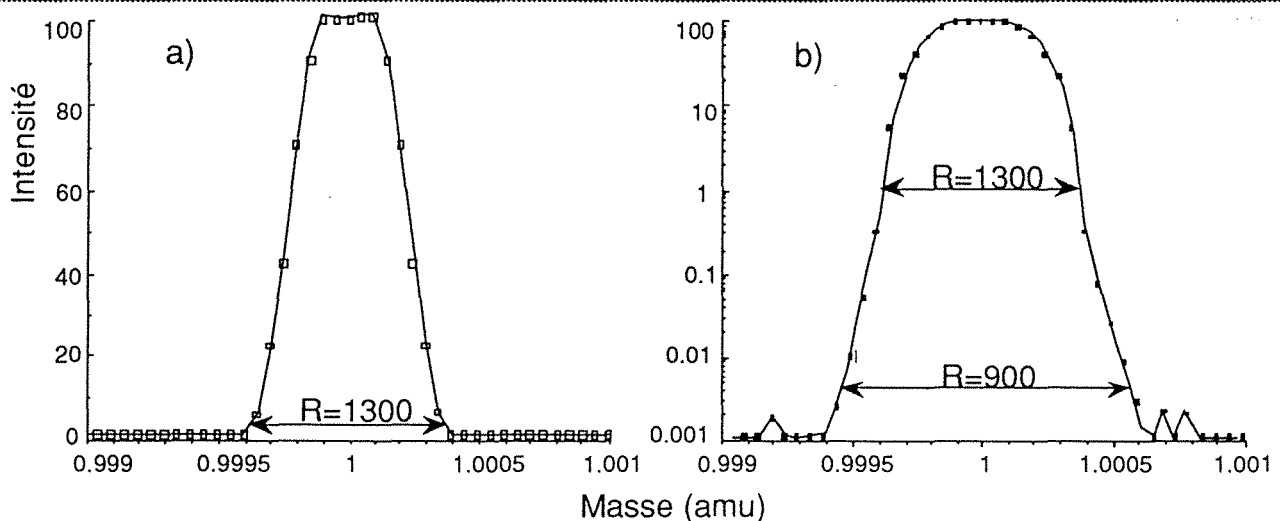


Figure 14: Spectre de masse en haute résolution de l'hydrogène en échelle linéaire et logarithmique.

réalisés avec un spot de 10 μ m, la fenêtre en énergie complètement ouverte (130 eV) et le diaphragme de champ de 60 μ m. A la masse 2, les pics de D et H₂ sont séparés avec une résolution de 1300 (Fig.14). Si l'on reporte le spectre mesuré à la masse 1 en échelle linéaire et en échelle logarithmique (Fig. 15), on constate que, avec 1300 de résolution à 10% de hauteur du pic, il reste une contribution de 50 ppm à 900 de résolution. Une telle contribution de H₂ sur D n'affectera pas la mesure de D tant que le rapport H₂/D est inférieur à 10 : les deux pics restent distincts, et le plat de pic du D (1/3 de sa largeur à 10%) ne subit pas de contribution.

5) Mesure en comptage ou en intégration.

Le système de mesure de l'IMS 3F comprend une cage de Faraday et un multiplicateur d'électrons. Dans tous les cas, les signaux mesurés étaient trop faible pour l'être sur cage de faraday, et le multiplicateur d'électron a été utilisé soit en mode analogique, soit en mode digitale. En mode digital, l'impulsion créée par l'arrivée d'un ion sur le multiplicateur est amplifiée par un amplificateur-discriminateur, puis compté. Ceci offre une très grande sensibilité grâce à un bruit de fond très faible (0.01-0.1 coups par seconde), mais est limité à des signaux inférieurs à 10⁶ cps par le temps mort. En mode analogique, le signal du multiplicateur d'électrons est amplifié et la tension est mesurée au borne d'une résistance de grande valeur ($\approx 10^{10}$ Ω) avec un voltmètre digital. Un tel système permet des mesures avec une dynamique de l'ordre de 10³ sur des signaux plus élevés que le comptage. Le choix du système de mesure est détaillé dans la présentation de chaque type d'analyse.

Précision du comptage :

Sur un compteur d'impulsions,

$P_x(t) = m^x e^{-mt} / x!$ est la probabilité de compter x coups durant un temps t, m étant le taux moyen de comptage.

Le temps mort du compteur \dagger est la durée durant laquelle, après la prise en compte d'un événement , le compteur ne voit pas les événements suivants.

Un compteur est non-paralysable si les événements se produisant durant un temps mort ne jouent pas sur la durée de ce temps mort . Les coups arrivant entre 0 et \dagger sont occultés, et le compteur est actif $1-F\dagger$ du temps. Le taux de comptage mesuré f est :

$$f = (1-F\dagger) F. \quad (1)$$

Un compteur est paralysable si un événement qui se produit alors que le compteur est paralysé ré-initialise la durée de la paralysie à 0. Dans ce cas, une succession d'événements séparés entre eux par un laps de temps inférieur au temps mort ne seront vu que comme un seul événement, quelque soit leur nombre. Pour qu'un événement soit compté, il faut qu'il n'y en ai pas eu depuis \dagger . La probabilité de ne pas avoir de coups durant le temps \dagger est :

$$P_0(\dagger) = e^{-m\dagger} = e^{-F\dagger} \quad \text{avec } F = m = \text{taux de comptage vrai.}$$

Le taux de comptage mesuré f est donc :

$$f = F e^{-F\dagger}. \quad (2)$$

Les compteurs associés à des multiplicateurs d'électrons doivent être à priori considérés comme paralysables, ou alors il faudrait avoir à la sortie du multiplicateur d'électrons un discriminateur capable de compter plusieurs impulsions sans qu'il y ait forcément une descente au seuil bas du multiplicateur. Considérer le système comme paralysable ne fait qu'augmenter le pessimisme sur la précision des mesures, ce qui n'est pas un défaut grave pour l'instant.

Pour corriger le temps mort du compteur, il faut inverser l'équation (2). On peut le faire avec différentes approximations, et des erreurs résiduelles plus ou moins grandes (Hayes and Schoeller, 1977) :

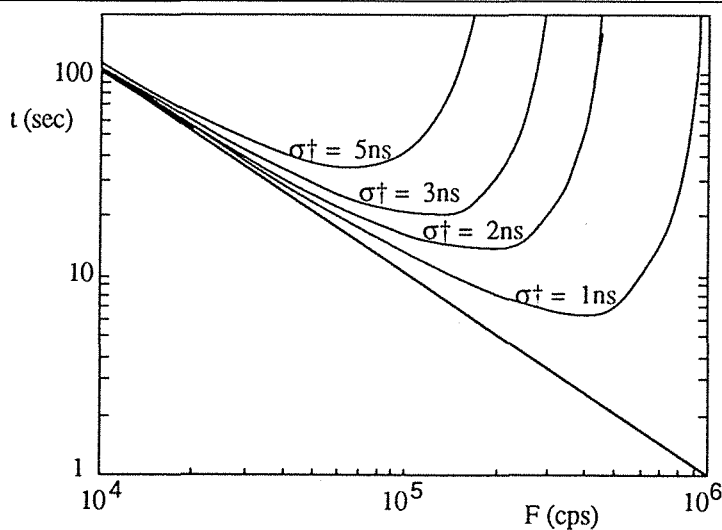
| corrections: | erreur relative: | avec $F\tau$: | Précision = 1‰ | précision = 0.1‰ |
|--|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| A) $F = f / (1 - f\tau)$ | $-0.6 (F\tau)^2$ | < 0.08 | $F\tau < 0.044$ | $F\tau < 0.014$ |
| B) $F = f / (1 - f\tau + 1.5(f\tau)^2)$ | $-1.6 (f\tau)^3$ | < 0.12 | $F\tau < 0.076$ | $F\tau < 0.034$ |
| C) $F = f / (1 - f\tau + 1.5(f\tau)^2 + 3(f\tau)^3)$ | $-5.0 (f\tau)^4$ | < 0.2 | $F\tau < 0.14$ | $F\tau < 0.091$ |

En utilisant A), avec $\tau = 35$ ns, la précision est de 1‰ pour $F < 10^6$ cps, et ≤ 0.1 ‰ pour $F < 0.4 \cdot 10^6$ cps. En utilisant C), la précision est ≤ 0.1 ‰ pour $F < 10^6$ cps. Ce calcul d'erreur systématique suppose que le temps mort τ est connu de façon exacte, et qu'il est constant. Si l'on reporte l'erreur sur la détermination du temps mort, il faut rajouter à l'erreur systématique une erreur égale à $f \sigma_\tau$, avec σ_τ est l'erreur sur τ . Ce terme devient rapidement prépondérant dans l'erreur finale sur la mesure de N coups, qui s'exprime par.:

$$\sigma_N \approx (f\tau)^{-1/2} + f \sigma_\tau$$

où le premier terme est $N^{-1/2}$, exprimé en fonction du taux de comptage et du temps nécessaire pour obtenir N coups, et le second terme la répercussion de l'erreur sur τ .

La relation entre le temps nécessaire pour obtenir une mesure précise à 1‰ et le taux de comptage est reportée sur le diagramme ci-dessous. Le taux de comptage maximum F_{max} est σ_N / σ_τ , le taux de comptage optimum $F_{opt} = 0.58 \sigma_N / \sigma_\tau$ et le temps de comptage minimum $t_{opt} = 2.60 \sigma_\tau / (\sigma_N)^3$.



Variation du temps de comptage en fonction du taux de comptage pour différentes valeurs de σ_τ

IV) PROCÉDURES ANALYTIQUES.

Pour chaque problème abordé au cours de ce travail, il a fallu mettre au point les procédures analytiques (analyse isotopique in situ de Pb, S et H) Le but de cette partie est de présenter plus en détail les différentes procédures d'analyses utilisées, les raisons qui nous ont amenés à les choisir et les modifications apportées.

A) Analyse isotopique du plomb, mise au point du système de mesure.

La mesure précise de rapports isotopiques élevés demande un système de mesure possédant à la fois une bonne dynamique et une bonne sensibilité, pour mesurer précisément un signal faible sans saturer sur les signaux élevés. Le système de mesure d'origine sur l'IMS 3F est un comptage d'ions : les ions secondaires sont envoyés sur un multiplicateur d'électrons, l'impulsion créée par l'arrivée d'un ion est amplifiée à la sortie du multiplicateur par un amplificateur-discriminateur, puis compté. Ce système offre une très grande sensibilité permettant de compter quelques ions par seconde grâce à un bruit de fond très faible (0.01-0.1 cps), et une dynamique élevée, le comptage répondant de façon quasi linéaire jusqu'à des taux de comptage de 10^5 ions par seconde (cps pour coups par seconde). Lorsque l'on atteint des taux de comptage de 10^5 cps, la correction de temps mort devient importante et la précision des mesures moins bonne. Le temps mort de l'ensemble multiplicateur-amplificateur-compteur est de 40 ± 2 ns, ce qui limite la précision du comptage à 1‰ pour des taux de comptage de 25 000 cps. Réaliser les mesures isotopiques à des taux de comptage aussi faibles aurait impliqué une durée élevée des mesures. Nous avons donc installé une chaîne de mesure analogique, similaire à celles utilisées en spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Le signal du multiplicateur d'électrons est amplifié par un amplificateur Télédyne Phillbrick 1702, avec une résistance $10^{10} \Omega$, le signal sortant mesuré avec un voltmètre digital Hewlett Packard 3456A. Les programmes de mesures sur le micro-ordinateur Hewlett Packard 9825 ont été modifiés pour lire les données sur le voltmètre.

Les mesures isotopiques sont réalisées par saut de pics, avec des temps de mesures de 4s sur les isotopes abondants, 8s sur le 204 et 4s sur le bruit de fond. Le temps de commutation entre deux isotopes est de 3s, suffisant pour la stabilisation du champ magnétique et la montée ou descente de l'amplificateur. La mesure de chaque pic est effectuée par une succession de mesures sur 200 ms, qui sont moyennées et écrêtées à 2σ à la fin de la mesure du pic. L'écrêtage des mesures est rendu nécessaire par la présence de bruits électroniques d'origine externe qui sont amplifiés par le système de mesure et provoquent des sauts brefs et intenses du signal, éliminés de façon efficace par écrêtage. L'intégration sur 8 secondes du signal du 204 correspond à 40 prises de mesures, dont 2 ou 3 sont éliminées par l'écrêtage à 2σ , avec un gain d'un facteur 2 sur le σ final. Les cycles de mesures sont réalisés par balayage symétrique du champ magnétique, en parcourant les masses alternativement selon leur ordre croissant et décroissant. A la fin d'un balayage, les signaux mesurés pour chaque isotope au cours des deux

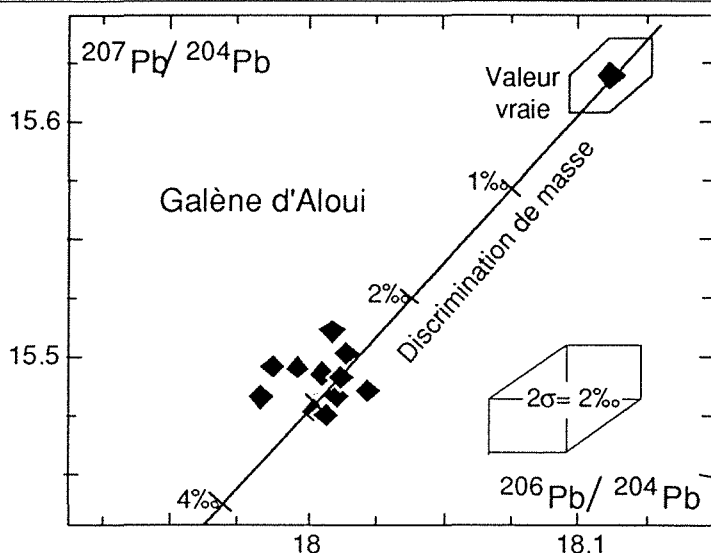


Figure 16: Étalonage de la mesure isotopique du plomb sur galène.

derniers cycles sont sommés, ce qui compense l'effet de croissance ou de décroissance du signal par interpolation dans le temps à l'instant qui sépare les deux cycles. Les rapports isotopiques sont calculés ainsi à chaque cycle. Un bloc de mesures comprend une dizaine de cycles sur lesquels on calcule la moyenne et le σ des rapports isotopiques. Une analyse est faite par la prise de 10 à 20 blocs successifs, et par le calcul de leur moyenne avec écrêtage.

La discrimination de masse mesurée sur des standards varie de 2,7‰ à 3‰ (Fig.16). La reproductibilité des mesures est de 1‰, ce qui correspond à la précision analytique calculée statistiquement pour chaque analyse (l'erreur analytique à 2σ est comprise entre 1‰ et 2‰). Pour des échantillons autre que des standards, l'incertitude systématique introduite par la correction de discrimination de masse n'est pas une cause d'erreur importante, l'incertitude sur la discrimination de masse étant inférieure à l'erreur analytique propre de l'analyse (0,6‰ sur $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 0,3‰ sur $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$).

Les conditions analytiques retenues pour ces analyses sont :

- un faisceau primaire d'oxygène chargé négativement de 50 nA, un champ analysé de 50 μm , avec un spot de 100 μm obtenu avec un balayage de 50 μm , une résolution en masse de 800, et une résolution en énergie de 30 eV initialement, amenée à 130 eV pour les mesures couplées avec celles du soufre. Aucune différence notable de la discrimination de masse n'a été observé lorsque l'on change la résolution en énergie.

- le signal mesuré est de quelques volts sur l'isotope 208, une centaine de millivolts sur le 204, alors que la dispersion du bruit de fond est inférieure à une centaine de microvolts.

Le gain du multiplicateur d'électrons, mesuré par rapport aux valeurs obtenues en comptage d'ions, est environ 10^3 . L'intensité du faisceau secondaire est donc de l'ordre de 10^{-13} A. On obtient une précision analytique de 1 à 2‰ après 10 à 15 blocs de mesures, soit 1h à 1h 30mn. Le taux d'hydrure est contrôlé en début de mesure, sur la masse 209 (^{208}PbH). Sur toutes nos mesures le rapport 209/208 est inférieur au millième. Ceci montre qu'il y a peu de Bi, et que le rapport $^{208}\text{PbH}/^{208}\text{Pb}$ est inférieur à 10^{-3} . Les interférences d'hydrures sont donc négligeables, et ne nécessitent pas de filtrage.

La surface d'une zone analysée est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, sa profondeur de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Ceci correspond à une quantité de plomb extrait de l'ordre de 20 ng. En comparant la quantité de plomb extrait au nombre d'ions analysés, on obtient le rendement utile d'ionisation pour une galène, de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} . La qualité des mesures obtenues est comparable à celle obtenue par spectrométrie de masse par thermo-ionisation, avec des durées de mesures équivalentes, mais avec l'avantage de réaliser les mesures in situ, avec une localisation à l'échelle de $50 \mu\text{m}$, sans préparation chimique.

B) Analyse isotopique du soufre.

Après avoir observé des variations de composition isotopique du plomb sur des cristaux de galène, nous avons abordé l'analyse isotopique du soufre. Le même système de mesure a été utilisé, avec le multiplicateur d'électrons en mode analogique, et le même programme de saut de pics. Par contre le réglage de l'optique ionique secondaire est très différent.

Les interférences isobariques des ions O_2 , HS et Zn^{2+} (le Zinc pouvant être présent en trace dans les galènes) doivent être contrôlées. Les ions HS^- et O_2^- sont éliminés avec une résolution en masse supérieure ou égale 4000 (Fig.17). Par contre il faudrait une résolution de masse supérieure à 6000 pour séparer les ions Zn^{++} des ions S^+ , un réglage non réaliste pour effectuer des mesures isotopiques (on perd trop de signal pour atteindre une telle résolution, et le plat de pic n'est pas suffisant). Pour éliminer les interférences avec le Zinc, nous avons travaillé en secondaire négatif, le rendement d'ionisation de S^- étant élevé et Zn^{2-} pratiquement inexistant. De fait les interférences des ions Zn^{++} sont le plus souvent négligeable également, ce qui permet de travailler alors en secondaire positif. Les ions $^{64}Zn^{++}$ et $^{66}Zn^{++}$ sont séparés de ^{32}S et ^{33}S à des résolutions respectivement de 4300 et 3900, et l'on peut vérifier leur absence sur les spectres en haute résolution à la masse 33 (Fig.17), où ils se trouveraient à gauche des ions ^{32}S et ^{33}S .

Les premiers résultats montrent la faisabilité de ces analyses, la précision analytique étant de 0,1% après 45 mn de mesure. Nous mesurons les isotopes 32, 33 et 34 bien que le seul

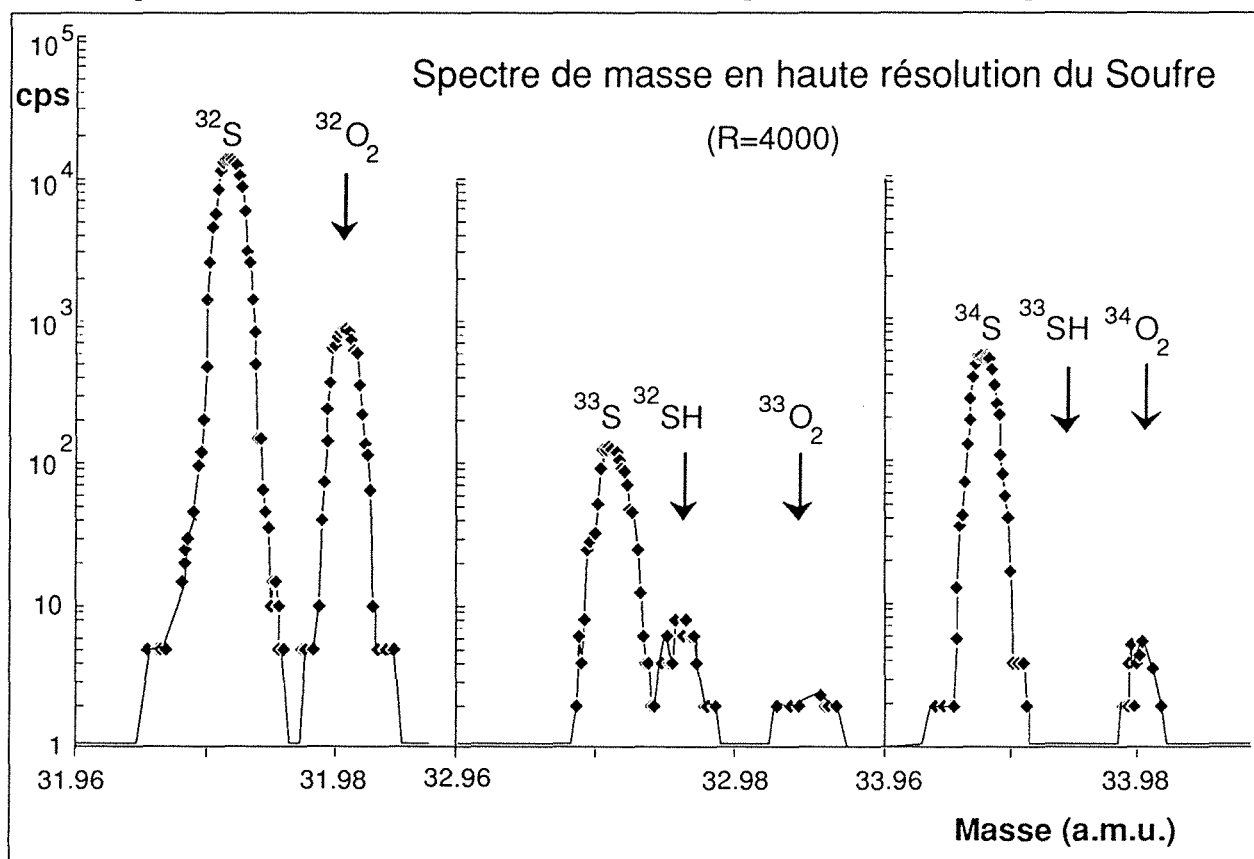


Figure 17 : Spectre de masse en haute résolution du soufre.

rapport utilisé dans les études géologiques soit le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Le rapport $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ permet de vérifier que l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie, pour des analyses de standard, est dû à un effet de discrimination de masse instrumentale.

La discrimination de masse instrumentale lors de l'analyse d'éléments légers par émission secondaire est élevée (Slodzian et al. 1980, Shimizu et Hart 1982). Pour le soufre, la discrimination de masse a une valeur de l'ordre de 2%. Mais la valeur de cette discrimination de masse est très variable, les valeurs mesurées sur un standard pouvant être très dispersées, donnant une reproductibilité inférieure à 1%. Ceci nous a amené à étudier de façon systématique les causes de ces variations.

1) La distribution en énergie des isotopes.

Slodzian et al. (1980) ont montré l'effet du filtrage en énergie sur la discrimination de masse lors de la mesure d'éléments majeurs (Ca, Si, Fe) dans des minéraux silicatés, à la sonde ionique. Ils proposent un modèle d'ionisation qui associe le fractionnement isotopique à l'énergie des liaisons chimiques qui lie les éléments analysés à la matrice silicatée, la distribution en énergie des ions émis étant lié à leur interaction avec la matrice, dont le spectre en énergie est lié à la masse atomique des isotopes.

Shimizu et Hart, 1982, ont effectué un travail parallèle sur les métaux, et montrent également l'effet du filtrage en énergie sur le fractionnement de masse. Sur des métaux, l'enrichissement des isotopes légers par rapport aux isotopes lourds est proportionnel au rapport de la masse de l'isotope lourd sur la masse de l'isotope léger, et les auteurs proposent un modèle dans lequel l'ionisation a lieu après la pulvérisation de l'échantillon, et suit une loi de physique quantique prenant en compte la masse des particules libérées. Andersen and Hinthorne (1973) avaient proposé, pour calculer les rendements d'ionisation par bombardement ionique, un modèle prenant en compte les réactions chimiques intervenant après la libération des particules, en les considérant en équilibre thermique localisé à la surface de l'échantillon.

Nous avons effectué des séries de mesures pour définir la discrimination de masse en fonction de l'énergie des ions mesurés (Table 1, Fig. 18). La valeur de la discrimination de masse varie de 2,6% à 1,6% lorsque l'on déplace la position d'une fenêtre en énergie de 10 eV de 0V à 25V. Pour des valeurs au-delà de 25V, le signal devient trop faible pour obtenir des mesures significatives. On remarque que si la discrimination de masse est fonction de l'énergie des ions émis, elle est fonction aussi de l'énergie des ions primaires (Fig 18), ce qui est prédit par le modèle d'ionisation proposé par Shimizu et Hart (1982).

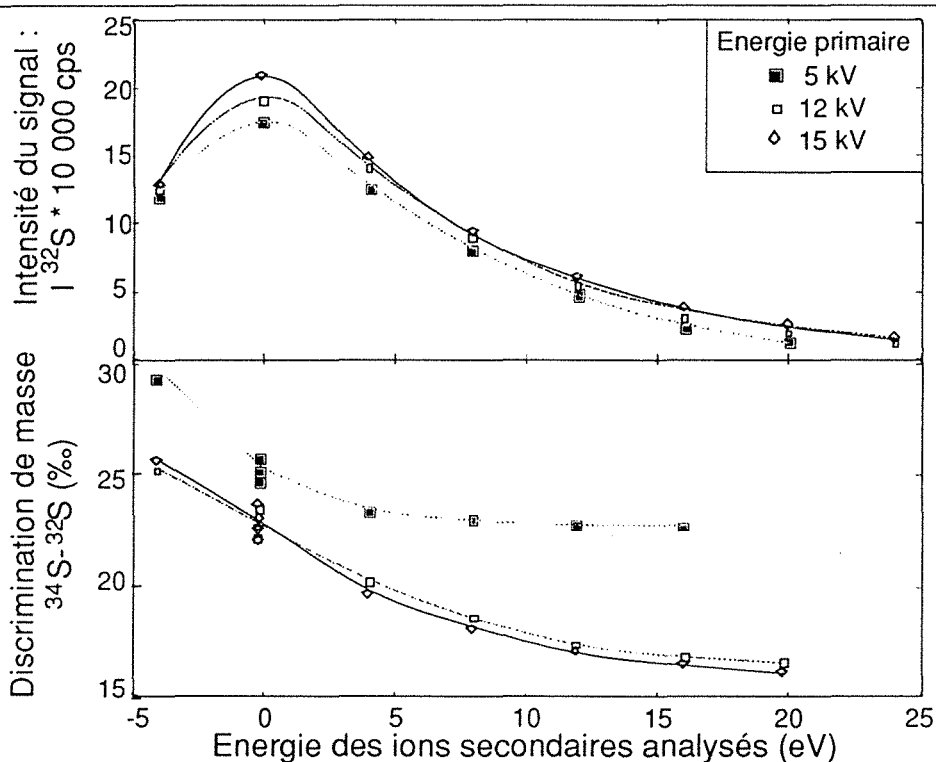


Figure 18 : Variation de l'intensité du signal et de la discrimination de masse en fonction de l'énergie des ions secondaires.

Travailler avec les ions secondaires émis dans une bande d'énergie restreinte présente l'intérêt de pouvoir éliminer les interférences des ions complexes sur les ions simples, et le défaut d'agir sur la discrimination de masse, importante pour les espèces légères. En principe, en travaillant avec une bande d'énergie bien définie, les résultats devraient être reproductibles. Cependant l'expérience nous a montré le contraire, ce qui s'explique par le rôle joué par plusieurs facteurs. Sous bombardement ionique, l'échantillon peut se charger en électricité statique, plus ou moins rapidement et violemment selon sa conductivité. Cette charge électrostatique, localisée au point d'impact du faisceau primaire, crée un décalage du potentiel d'extraction des ions secondaires, normalement fixé à 4 500 V. Cela décale la distribution en énergie, soit en ajoutant une énergie initiale aux ions émis, soit en retenant les ions dont l'énergie initiale est inférieure à ce potentiel.

- La stabilité du secteur électrostatique est donnée à $5 \cdot 10^{-5}$, ce qui se traduit par une stabilité de la focalisation en énergie de 2 eV. Toute instabilité ou dérive de ce secteur aura un effet désastreux pour la mesure isotopique d'élément léger. Nous avons donc choisi d'effectuer nos mesures sans filtrage en énergie, c'est-à-dire en ouvrant la fenêtre en énergie à son maximum, 120V. Le fait de travailler à une résolution de masse suffisante pour éliminer les interférences en diminuait de toute façon l'intérêt.

2) La focalisation spatiale.

Nous avons mesuré l'homogénéité spatiale des ions émis sur un spot, en mesurant la discrimination de masse en différents points d'un large spot (Fig. 19).

Les variations de discrimination de masse observées en fonction de la position du champ analysé par rapport à la zone soumise au bombardement primaire posent un problème pour deux raisons ; liées au fait que le faisceau primaire a un angle d'incidence de 70° par rapport à la surface de l'échantillon.

- au cours d'une analyse, le bombardement creuse l'échantillon, et déplace le point d'impact selon l'axe du faisceau primaire.

- au cours d'analyses successives, lorsque l'on déplace l'échantillon, si il n'est pas parfaitement plan, le décalage de sa surface va déplacé le point d'impact du faisceau primaire. Pour travailler en haute résolution de masse, nous utilisons un diaphragme de champ de $10\ \mu\text{m}$ de diamètre. Si l'on utilise un faisceau primaire de la même taille, quelques μm d'écart de son point d'impact auront un effet très sensible. Nous avons donc travaillé avec des spots beaucoup plus larges, $50\ \mu\text{m}$, en balayant le faisceau primaire de $25\ \mu\text{m}$ de large. Le balayage du faisceau primaire homogénéise l'émission secondaire dans l'espace, et diminue l'effet de l'érosion de l'échantillon, dans lequel on creuse une cuvette à fond plat, et non pas un cratère.

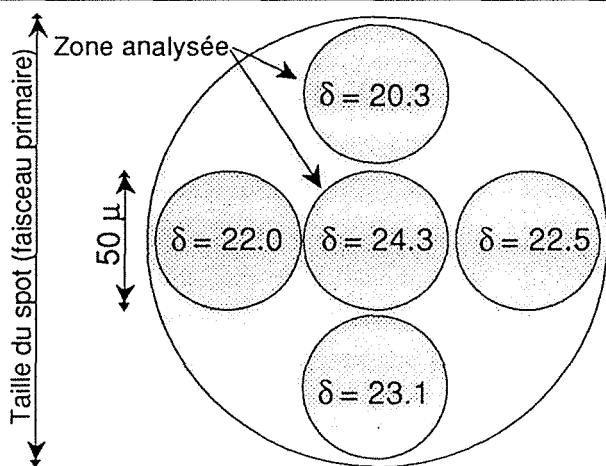


Figure 19 : Variation spatiale de la discrimination de masse instrumentale ^{34}S - ^{32}S au travers d'un spot (exprimée en $\delta^{34}\text{S}$). La zone analysée est délimitée par le diaphragme de champ.

Pour obtenir un signal stable dans le temps, avec une intensité suffisante durant toute la durée d'une masse, il faut une densité de bombardement pas trop forte, pour éviter de former des cratères trop profonds qui défocalisent le faisceau secondaire, et risque de charger électrostatiquement l'échantillon. Nous utilisons donc un faisceau primaire de $10\ \text{nA}$. Nous avons utilisé successivement des ions primaires Ar^+ et O^- , les résultats sont comparables, mais un primaire oxygène négatif à l'avantage de rester stable plus longtemps, et de moins créer d'effets de charge électrostatique sur l'échantillon.

Dans la mesure où l'oxygène est séparé en résolution de masse du soufre, le faisceau primaire d'oxygène ne présente pas de défaut. La taille de la zone bombardée est de $50\ \mu\text{m}$ de côté, avec un balayage du faisceau primaire de $25\ \mu\text{m}$.

Les ions analysés sont les ions S^- , sans filtrage en énergie, avec une résolution de masse de 4000, et un champ analysé de $10 \mu m$. Le signal mesuré est de l'ordre de 10^{-13} à $5 \cdot 10^{-13}$ A, avec un rendement d'ionisation supérieur à celui du plomb. La durée d'une analyse est de 45 mn à 1 heure, pour obtenir une précision analytique de 0,1% (erreur à 2σ). La reproductibilité des mesures (Fig. 20) est de 0,1% sur une échelle de temps de 24h, de 0,2% sur une échelle de temps de 3 mois. Chaque série de mesures est encadrée par des mesures de standard, qui permettent de calculer la discrimination de masse instrumentale pour le réglage en cours, et de normaliser avec peu d'erreurs les mesures d'échantillons.

En mesurant la discrimination de masse à la fois sur une galène et une troilite, un écart de 2‰ par unité de masse atomique apparaît dans des conditions de mesure identiques. La discrimination de masse dépendant de la matrice, les mesures sur les galènes sont donc étalonnées avec la galène d'Aloui, dont le $\delta^{34}S$ mesuré par spectrométrie de masse classique vaut 0.

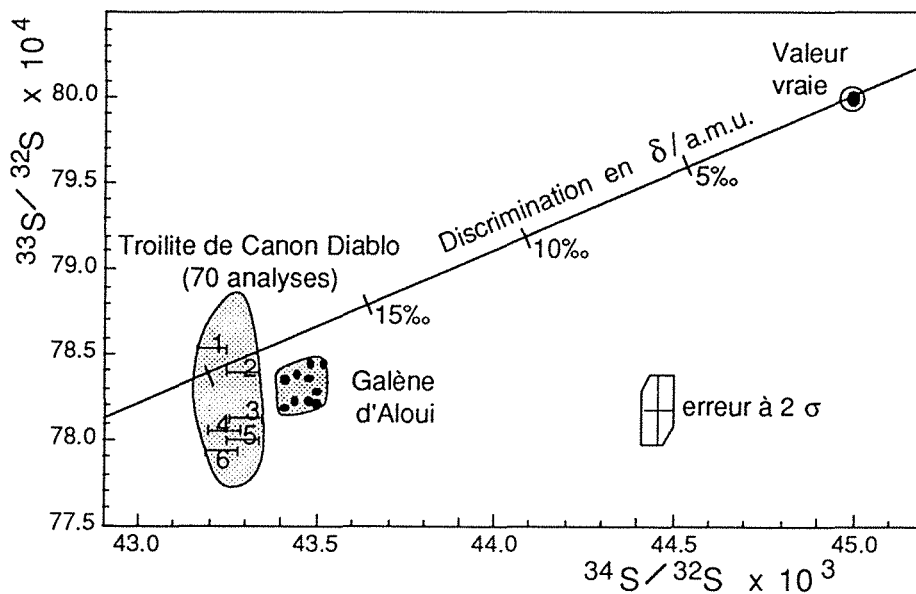


Figure 20 : Étalonage et reproductibilité de la mesure du $\delta^{34}S$. Les mesures sur la troilite de Canon Diablo ont été effectuées sur une période de 1 mois, celles sur la galène d'Aloui sur plusieurs mois.

L'AUTOMATISATION DES MESURES :

-En établissement, le protocole analytique pour le soufre et le plomb, nous avons constaté qu'il fallait avant tout éviter de modifier les conditions analytiques pour obtenir des analyses reproductibles. Le protocole choisi donne une bonne reproductibilité entre différentes séries de mesures (2% sur le $\delta^{34}\text{S}$), les options choisies étant reproductibles lors de différents réglages. Les différentes séries de mesures sont séparées par des arrêts de la sonde, qui sont forcés et périodiques, pour démonter et nettoyer le duoplasmatron toutes les 100 heures de mesures, si l'on veut garder un signal primaire stable.

Au cours d'une série de mesures, l'intervention de l'analyste doit se limiter au minimum en évitant toute intervention sur les réglages de l'optique primaire et secondaire. L'IMS 3F possède une platine motorisée pour le support de l'échantillon. On peut donc déplacer l'échantillon et analyser différents points par l'intermédiaire de l'ordinateur qui pilote la machine. Cela nous permet donc en indiquant les coordonnées des points à analyser, d'effectuer une suite d'analyses automatiquement. L'intérêt de l'automatisation est double : exploiter la sonde 24 heures sur 24, et conserver des conditions d'analyses constantes au cours d'une série de mesures. Le contrôle des conditions analytiques reste cependant une nécessité. Pour cela, le programme d'analyse inclut des procédures de contrôles pour les principaux paramètres : intensité du faisceau primaire, du faisceau secondaire, hautes tensions primaires et secondaires, tension du secteur électrostatique, et étalonnage du champ magnétique sur les différents pics. Leurs valeurs sont régulièrement mesurées, et quand c'est nécessaire et possible (tension secondaire et champs), réajustées à leurs valeurs prédéfinies. En cas de dysfonctionnement, la mesure est interrompue et les alimentations haute-tension coupées pour éviter les risques de pannes graves. Le suivi des conditions de mesure permet lors du dépouillement des mesures, d'éliminer celles effectuées en dehors des conditions standards. Certains paramètres n'étant pas ajustables par programme, (par exemple la focalisation du faisceau primaire), sur une suite de mesures automatisées, un certain nombre ne sera pas utilisable. Le taux de rejet est $\approx 30\%$ pour l'analyse du soufre, et 20% pour l'analyse du plomb. Ceci étant, l'utilisation de la sonde en mode automate est très rentable, d'une part parce qu'elle fonctionne ainsi 24h sur 24, et d'autre part parce que même sous surveillance humaine, une partie des analyses est à éliminer pour dérèglement en cours de mesures.

C) Composition isotopique de l'hydrogène des minéraux hydroxylés (amphiboles et micas).

La distribution et les échanges de l'eau dans le manteau et la croûte terrestre peuvent être étudiés en mesurant la composition isotopique de l'hydrogène dans des minéraux hydroxylés ou des inclusions fluides. Nous avons entrepris d'effectuer des mesures isotopiques D/H in situ en utilisant la sonde ionique, pour pouvoir étudier d'une part des roches où les minéraux hydroxylés ne sont présents qu'à l'état de traces, impossibles à mesurer par des méthodes conventionnelles qui requièrent des quantités d'échantillons de l'ordre de 100 mg, et d'autre part pour pouvoir analyser séparément les différentes phases minérales qui retracent les injections successives d'eau dans des bassins sédimentaires.

La procédure analytique mise au point pour la mesure de l'hydrogène est plus contraignante que pour la plupart des autres éléments, à cause de la discrimination de masse élevée entre D et H, et de la présence d'une contribution importante de l'hydrogène de contamination (humidité en trace dans l'instrument). Les échantillons sont des sections polies ou des lames minces recouvertes d'un film d'or, stockées dans une étuve à 70°C. Le faisceau primaire, 2 à 5 nA d'oxygène négatif, est focalisé en un spot de $\approx 10 \mu\text{m}$, et balayé sur $25 \mu\text{m}$. Le faisceau d'ions secondaires positifs est ajusté pour respecter les points suivants.

1) Séparation des interférences isobariques :

La résolution de masse nécessaire pour séparer les ions H_2 et D est de 1300 (Fig.21). L'absence de contribution de H_2 sur D est assurée avec une résolution ≈ 1000 à 50 ppm de hauteur de pic. Pour pouvoir travailler à cette résolution, la gamme de variation du champ magnétique a été modifiée. En effet, la digitalisation du champ magnétique est réalisée sur 19 bits. Si la gamme de champ est 0-300 amu, la largeur du pic de la masse 1 à 1500 de résolution de masse ne représente que 5 pas de champ. En commutant sur une gamme plus petite (0-50 amu), le nombre de pas est multiplié par 3, ce qui permet d'avoir un plat de pic qui s'étale sur plusieurs (5) pas (Fig.21).

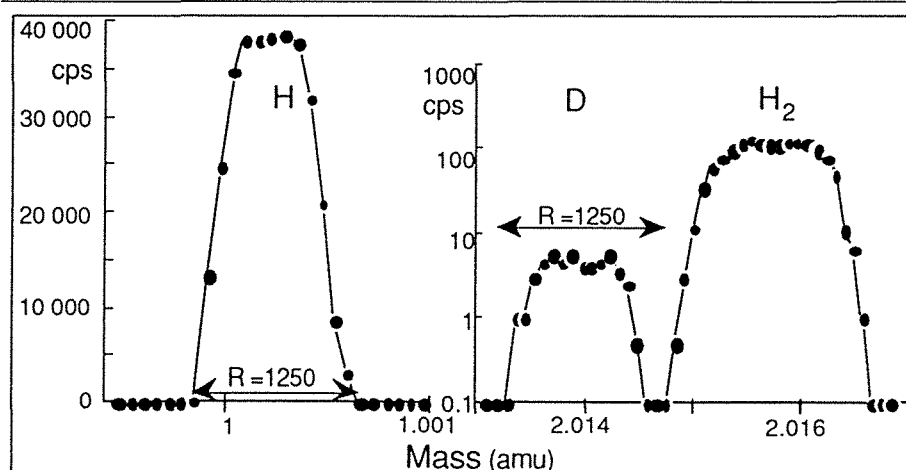


Figure 21: Spectre de masse en haute résolution. Intensité du faisceau primaire 5 nA, $\varnothing 15 \mu\text{m}$, champ $\varnothing 60 \mu\text{m}$, fente en énergie grande ouverte, gamme du champ magnétique 0-50 amu.

Le centrage du champ sur les différents pics est également un problème majeur. D'une part l'étalonnage du champ sur des pics de très faibles intensités (quelques cps sur D) nécessite des temps d'intégration importants pour pouvoir définir la position du pic. D'autre part sa dérive est très importante et sensible à la température pour des masses faibles. Un protocole intégrant l'auto-étalonnage du champ a donc été mis en place.

Les mesures sont faites par saut de pics, H, H₂ et D étant mesurés pendant 3, 2, et 15 s respectivement, avec un temps d'attente de 1.5 s entre 2 pics, et 3 s au début du cycle. Les pics sont mesurés chacun sur trois positions du champ magnétique, séparées de un pas de champ pour H, de 2 pour H₂ et D. Les mesures sont accumulées pendant 5 minutes (10 cycles), puis le plat de pic pour H est vérifié sur les mesures acquises, et l'étalonnage du champ modifié si nécessaire. La position de H₂ et D est corrigée proportionnellement à celle de H, le nombre de coups comptés sur D n'étant pas suffisant pour qu'il soit étalonné de façon autonome. A la fin d'une mesure (1h 30mn), les positions de D et H₂ sont par contre ajustées par rapport à celle de H. Ces positions sont ensuite conservées pour la mesure suivante. L'étalonnage précis du champ magnétique demande donc un temps considérable (\approx 6 heures). Cette procédure d'auto-étalonnage automatique en dynamique corrige la dérive en temps réel, sans introduire de biais dans la mesure si l'on reste sur le plat de pic, donc si la dérive n'a pas une vitesse plus élevée que la procédure de correction (1 pas de champ par 5 mn). En d'autres termes, les mesures seront stables si la stabilité de la climatisation est suffisante pour éviter des dérives brutales.

2) distribution spatiale des isotopes :

Le faisceau secondaire d'une taille de 10-15 μm est soigneusement centré dans le deuxième diaphragme de champ (diamètre du diaphragme 750 μm , champ imagé de 60 μm). Le diaphragme de contraste le plus grand est utilisé pour optimiser le rendement de transmission et la fente en énergie est gardée grande ouverte. La taille du champ imagé est suffisamment petite pour obtenir une résolution de masse de 1300, et suffisamment grande pour transmettre la totalité du faisceau, y compris les aberrations spatiales du faisceau liées à l'utilisation d'un grand diaphragme de contraste. Comme pour le soufre, la distribution spatiale des deux isotopes n'est pas similaire, l'hydrogène ayant une plus grande dispersion spatiale que le deutérium. Cette différence a été mesurée en effectuant des mesures du rapports D/H sur un même cristal en utilisant successivement les diaphragmes de champ de 400 et 750 μm , donc en transmettant des champs imagés de 32 et 60 μm . Les intensités et les rapports isotopiques mesurés avec chacun des diaphragmes sont reportés ci-dessous et représentés en figure 22 :

| \varnothing du champ (μm) | H (cps) | D (cps) | D/H ($\times 10^6$) |
|--|---------|---------|-----------------------|
| 60 μ | 116500 | 10.3 | 88.4 |
| 32 μ | 93334 | 8.5 | 91.1 |
| 32-60 μ | 23167 | 1.8 | 77.6 |

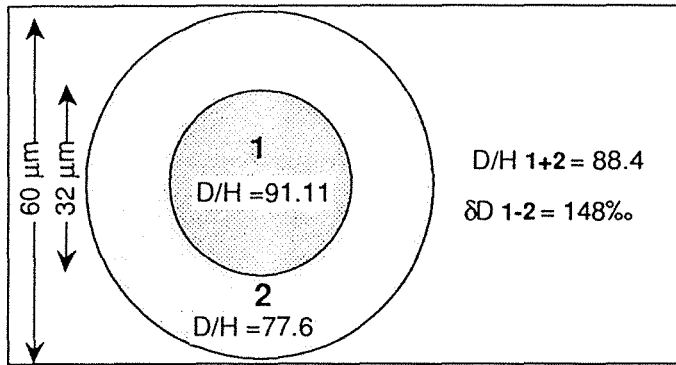


Figure 22 : Distribution spatiale des isotopes de l'hydrogène dans un spot analysé.

Pour centrer le faisceau secondaire dans le diaphragme de champ de 60 μm de diamètre, le faisceau est centré dans le diaphragme de 32 μm, avant de passer sur celui de 60 μm. En effet, les deux diaphragmes sont concentriques et le positionnement du faisceau est plus précis dans le petit diaphragme, ce qui permet une meilleure reproductibilité. Enfin le rapport des intensités de H mesurées sur les deux positions permet de contrôler la bonne focalisation du spot.

3) la distribution en énergie des isotopes.

Comme pour le soufre, la discrimination de masse D-H change en fonction de l'énergie des ions secondaires (Fig. 23). la discrimination en faveur de l'isotope léger augmente lorsque l'énergie des ions augmente pour l'hydrogène, alors que, pour le soufre, elle diminue lorsque l'énergie augmente. Le modèle de rupture de liaison de Slodzian et al, 1980, prédit une relation inverse entre l'énergie d'émission et le fractionnement, comme nous l'observons pour le soufre, et comme de nombreux auteurs ont pu l'observer sur différents éléments (Gnaser H. and Hutcheon I. D., 1987, 1988, Goldberg et al., 1988, Soedervall et al., 1988). Les implications de cette relation inversée pour l'Hydrogène sont discutées au chapitre 6.

Pour les analyses isotopiques, pour s'affranchir des problèmes de stabilité du secteur électrostatique et des effets de charge des échantillons, aucun filtrage en énergie n'est appliqué, et la fente en énergie tenue grande ouverte.

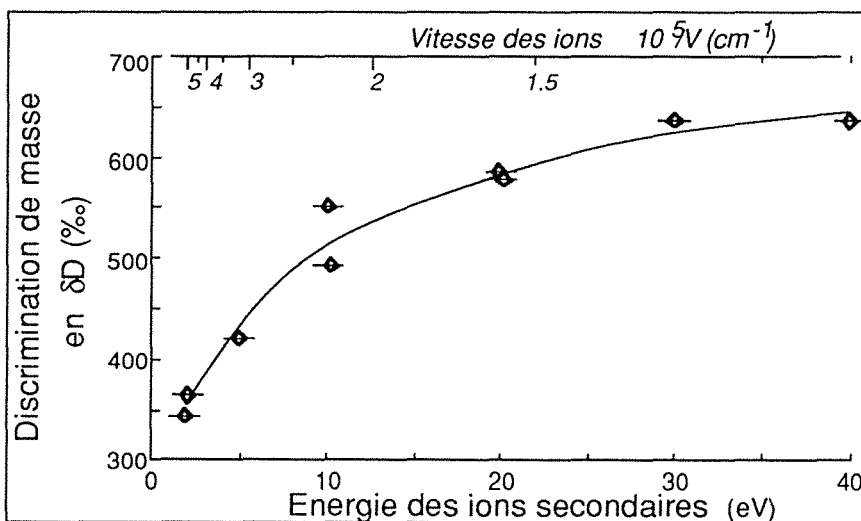


Figure 23 : Variation du fractionnement isotopique instrumental en fonction de l'énergie des ions secondaires.

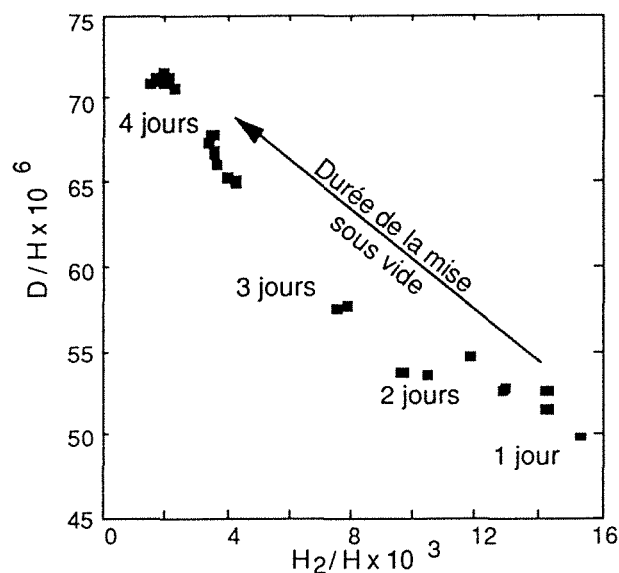


Figure 24 : Evolution des rapports D/H et H_2/H avec la durée du pompage.

(mesures réalisées sans étuvage de la sonde ionique et sans piège froid).

4) La contamination instrumentale.

La contamination instrumentale de l'échantillon est un problème bien spécifique de la mesure de l'hydrogène. La contamination des mesures par de l'hydrogène libéré par l'instrument (décomposition de la vapeur d'eau absorbée sur les parois de l'enceinte) peut être mesurée en regardant l'évolution des deux rapports H_2/H et D/H pendant le pompage de l'enceinte, en la gardant close pendant plusieurs jours (Fig. 24). L'eau de contamination étant produite par évaporation à basse température (et sous vide) de l'eau adsorbée sur les parois, son δD est très bas. D'autre part le taux d'hydrure est lié à l'importance de cette contamination. La contamination se caractérise à la fois par un rapport D/H très faible ($\approx 50 \cdot 10^{-6}$) et un rapport H_2/H très élevé ($15 \cdot 10^{-3}$).

La mesure au cours des analyses du rapport H_2/H permet donc de contrôler cette contamination, une valeur de ce rapport supérieur à $1.5 \cdot 10^{-3}$ étant considérée comme la preuve d'une contamination de la mesure.

Pour éliminer cette contamination, les échantillons sont d'abord conservés dans une étuve à 70°C avant leur introduction dans la sonde. Ensuite, après l'introduction de chaque échantillon, la source de la sonde et l'échantillon sont étuvés à 150°C pendant une nuit, et les mesures réalisées en utilisant un piège froid à azote liquide proche de l'échantillon.

5) Reproductibilité et étalonnage de la discrimination de masse.

La reproductibilité des mesures effectuées en respectant les différents points ci-dessus est meilleure que 10 ‰ (Fig 25) pour des échantillons supposés homogènes. Un des problèmes de l'étalonnage est en effet de trouver des standards homogènes : la mesure du δD à la sonde ionique est réalisée à une échelle de $30 \times 30 \times 5 \mu\text{m}$, ce qui représente quelques nanogrammes

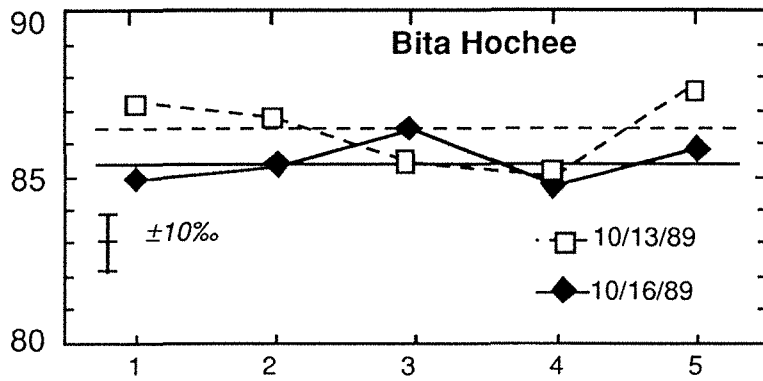


Figure 25 : Reproductibilité des mesures D/H sur une amphibole. zone analysée : 30 x 30 μm , durée : 1.5 heures. Distance entre les spots : 125 μm . les lignes horizontales représentent la valeur moyenne de 5 analyses successives.

d'échantillon, quand les méthodes classiques requièrent 10 à 100 milligrammes d'échantillons. Il n'est donc pas possible de déterminer de façon préalable le degré d'homogénéité des échantillons utilisés comme standards.

Un autre problème est apparu une fois que la méthode de mesure a été mise au point, et que nous avons pu définir des standards. Le fractionnement isotopique instrumental peut varier de façon importante en fonction du réglage et du vieillissement du multiplicateur d'électrons. Nous avons vu que le nombre d'électrons émis par une cible sous l'impact d'un ion est proportionnel à sa vitesse (Fig. 26). A énergie égale, un ion D a une vitesse très inférieure à celle d'un ion H ($E = 1/2 mv^2$ et $v = (2E/m)^{1/2}$). Donc le nombre d'électrons émis par les ions D est inférieur à celui émis par H d'un facteur proportionnel à $1/\sqrt{2}$. En mode comptage, le nombre d'électrons émis sur la première dynode n'intervient pas, chaque impulsion étant comptée. Pourtant un biais apparaît si l'on s'intéresse à la distribution du nombre d'électrons émis par impact, qui suit une loi de Poisson (Barrington et Anderson, 1958). La probabilité d'émettre n électrons est :

$$P_n = \frac{\gamma^n \exp(-\gamma)}{n!}$$

où γ est le nombre moyen d'électrons émis. La probabilité de n'émettre aucun électron $P(n=0)$ dépend de γ , et diffère pour H et D, ce qui induit un fractionnement. Avec le vieillissement, le rendement du multiplicateur γ diminue, et le fractionnement augmente (Fig.26). Le fractionnement introduit est calculé dans plusieurs cas : 1) seuls les ions n'ayant émis aucun

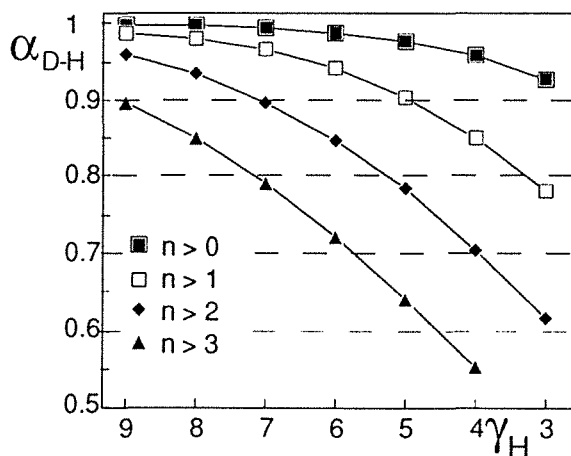


Figure 26 : Variation du fractionnement instrumental D-H du multiplicateur d'électrons en mode comptage d'impulsions, en fonction du rendement de la première dynode.

électron ($n=0$) créent le fractionnement, 2) en considérant que l'impulsion résultante de l'émission d'un nombre faible d'électrons ($n=1$ à 3) sur la première dynode sera trop faible et éliminée par le discriminateur comme le bruit de fond ou les rebonds électroniques. Ce deuxième cas est réaliste, dans la mesure où la valeur du seuil de discrimination est souvent au dessus de 25 % de la hauteur moyenne des impulsions, engendrées sans doute avec 4 à 6 électrons pour H. La hauteur du seuil dépasse donc la hauteur des impulsions engendrées par un seul électron. Cette dépendance du fractionnement instrumental vis à vis de l'état du détecteur est visible expérimentalement, avec des variations du fractionnement instrumentales de plusieurs % en quelques semaines. Ceci entraîne les contraintes suivantes sur la procédures analytiques : 1) étalonner la discrimination de masse instrumentale avec des standards avant et après chaque série de mesures, et 2) maintenir le multiplicateur à un bon niveau d'efficacité (ce qui réduit leur durée de vie à environ 6 mois!).

6) Les effets de matrice : composition chimique et structure cristallographique.

L'étalonnage du fractionnement instrumental a été réalisé en mesurant à la sonde ionique et par des méthodes classiques à la fois la composition isotopique et la composition chimique de nombreux standards (13 amphiboles, 7 biotites, 3 muscovites), pour couvrir assez bien le champ de variation de ces minéraux. La discrimination de masse varie de façon importante en fonction de la composition chimique des minéraux (Fig. 27 et chap. 6).

La mise en évidence du rôle des cations en position octaédrique autour des sites de l'hydroxyle dans les minéraux hydratés nous a permis d'étalonner la discrimination de masse avec une précision meilleur que $\pm 10\%$ (Fig 27), suffisante pour répondre à un certain nombre de problèmes terrestres (Cf chap. 7).

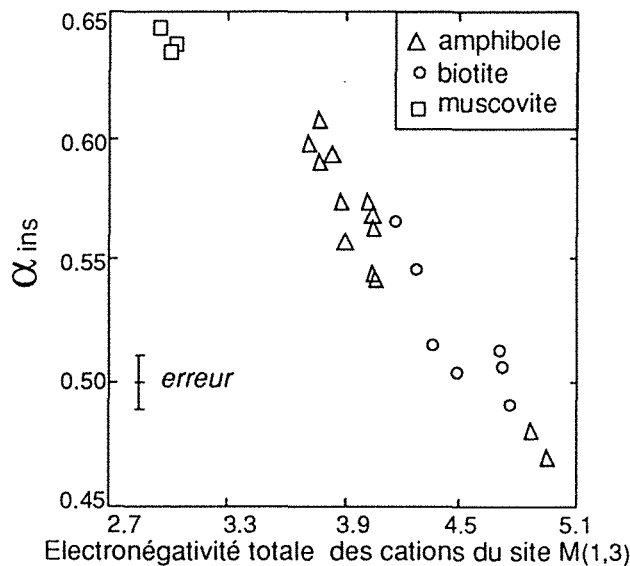


Figure 27 : Variation du fractionnement isotopique instrumental D-H α_{ins} en fonction de la somme des électronégativités des ions en sites octaédriques

$$(\alpha_{ins} = D/H_{mesuré}/D/H_{vrai}).$$

D) Compositions chimiques, rendement d'ionisation et distribution en énergie.

1) Mesure des majeurs pour l'étalonnage du fractionnement D-H

L'étalonnage de la discrimination de masse de l'hydrogène ayant mis en évidence un rôle important de la composition chimique des minéraux, nous avons entrepris de mesurer également la composition chimique à la sonde ionique, pour calibrer les mesures de δD sans avoir recours à un autre instrument d'analyse, et en mesurant les majeurs aux mêmes points que l'hydrogène.

L'analyse des éléments majeurs (H, Li, F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe) est réalisée dans des conditions expérimentales similaires à celle de l'hydrogène, sauf deux points : une résolution de masse de 4500 pour éliminer les interférences isobariques (hydrures et oxydes), et la fente en énergie fermée à ± 20 V pour obtenir cette résolution. Les abondances de O^+ et Cl^+ sont trop faibles pour être mesurées. Les pics de Ca et Cr sont corrigés des contributions respectives de Ti et Fe, et les interférences contrôlées en vérifiant le rapport isotopique de deux isotopes pour chaque élément si possible. Les proportions d'oxydes, d'hydrures et d'ions doublement chargés sont inférieures à quelques % de l'abondance des ions simples, avec un taux d'hydrure typique de quelques 10^{-3} . Les intensités sont gardées au dessous de $5 \cdot 10^5$ cps et corrigées du temps mort. Les majeurs et le rapport D/H ont été mesurés pour 14 amphiboles (cf Chap. 7), en 10 ou 20 points sur différents grains pour chaque échantillon.

Le fractionnement instrumental D/H α_{ins} , défini comme le rapport D/H_{SIMS} sur D/H_{MS}, a été calculé comme une fonction linéaire de l'intensité des différents éléments majeurs et les coefficients calculés avec SYSTAT. Les éléments qui ne jouent pas sur la qualité de la régression ont été retirés un par un de la fonction, et la meilleure régression est obtenue avec la fonction suivante :

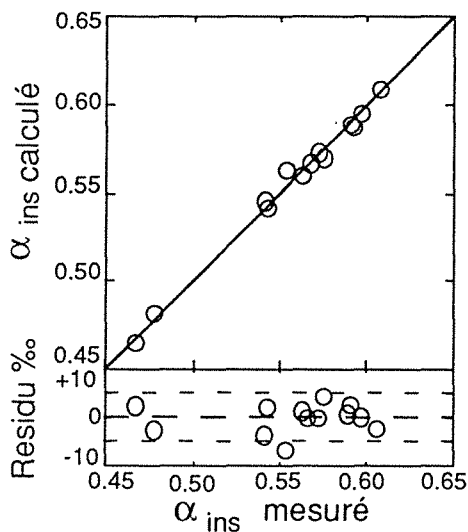


Figure 28 : Etalonnage du fractionnement instrumental D/H α_{ins} pour les amphiboles, en fonction des intensités de Si, Ca, Ti, & Mn.

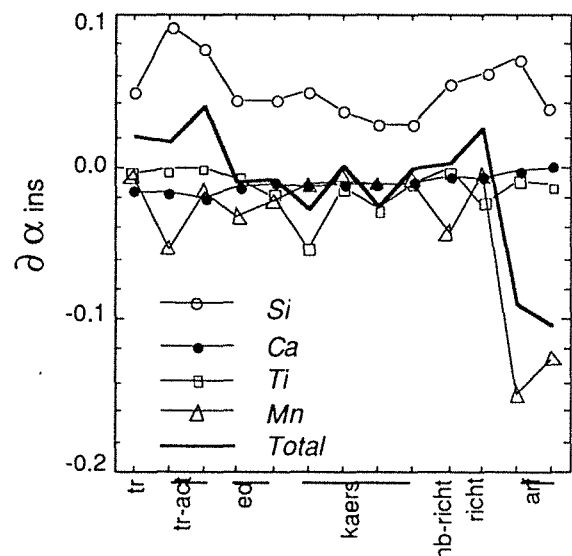


Figure 29 : rôle des différents éléments (Si, Ca, Ti et Mn) dans la variation du fractionnement isotopique α_{ins} .

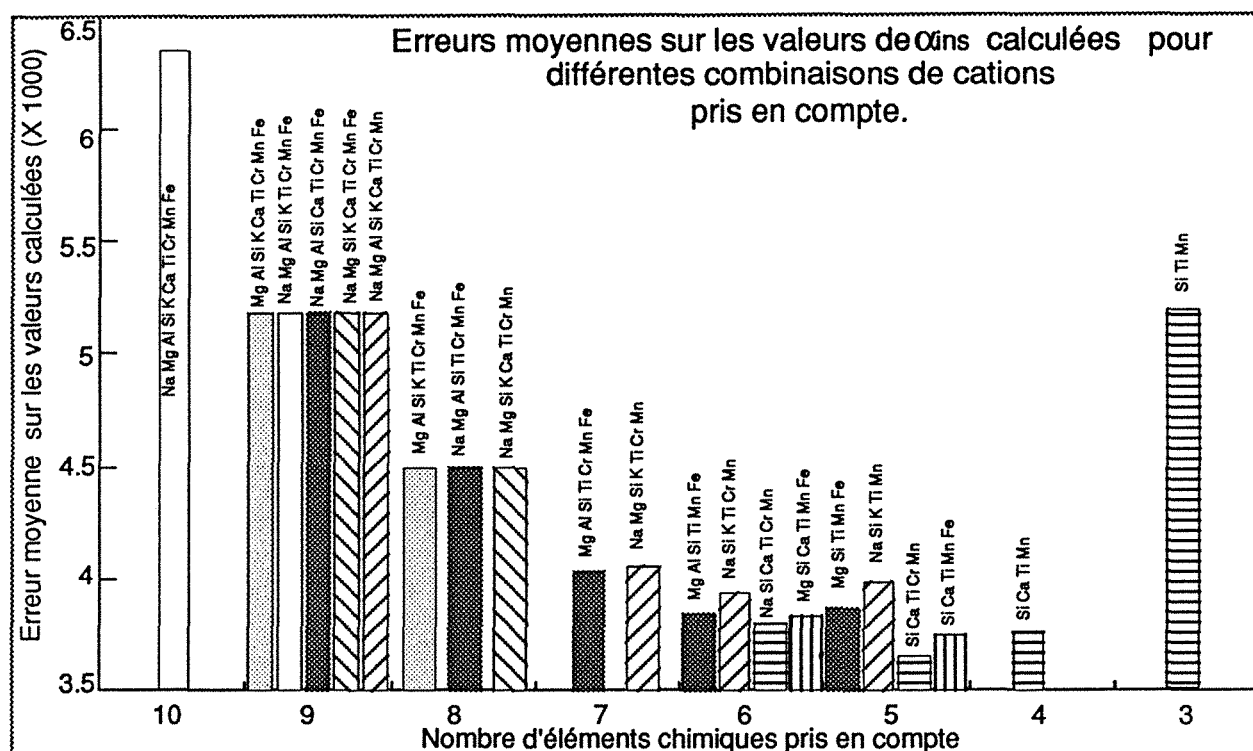


Figure 30 : évolution de l'erreur sur les valeurs calculées de α_{ins} en fonction du nombre et de la nature des cations pris en compte dans la régression polynomiale.

$$\alpha_{ins} = 0.56975 + 0.00604 I_{Si} - 0.00056 I_{Ca} - 0.01799 I_{Ti} - 0.16976 I_{Mn}$$

où I_j est l'intensité mesurée à la sonde ionique de l'élément j corrigée pour obtenir l'abondance atomique et normalisée pour obtenir une somme de 1 avec tous les éléments mesurés. L'erreur moyenne sur la régression est de 0.00376, soit une incertitude de 7 ‰ (Fig.28).

La contribution des différents éléments est illustrée en figure 29 : Si induit les plus fortes variations de α_{ins} , puis viennent Mn, alors que Ca et Ti ont un effet relativement petit. La contribution de chaque élément au fractionnement D/H peut être comparée à celle qu'il a sur le rendement d'ionisation des autres éléments. Les éléments retenus dans ce calcul peuvent surprendre, à cause d'une part de la faible abondance de Ti et Mn, et d'autre part de l'existence d'une corrélation entre les cations en position octaédrique (Al, Mg, Ti, Cr, Mn, Fe) et le fractionnement isotopique. Notre ensemble de standards comprend plusieurs kaersutites, avec une abondance élevée de Ti (3-5 % TiO_2), et même si Mn est moins abondant, ($\approx < 1\%$), sa mesure à la sonde ionique est faite avec une précision de $\approx 1\%$, ce qui exclue que leur rôle dans ce calcul soit un artefact lié aux erreurs de mesure. Par contre sur l'ensemble de nos échantillons, on peut remarquer une corrélation significative entre Fe et Mn, avec un coefficient de 0.8. De même Al en position octaédrique et Si sont anticorrélés, alors que Ti et Mg ont une corrélation positive. Le nombre de variables indépendantes pour décrire la composition chimique de l'ensemble est proche de 4. Donc une relation entre α_{ins} et la composition des amphiboles se réduira à 4 ou 5 éléments, et ceux qui ressortent actuellement sont les plus significatifs pour notre base d'étalonnage. Les meilleures régressions sont effectivement obtenues avec 4 ou 5 éléments pris en compte (Fig 30 et Tableau 2). Nous préférons ne pas ajouter Cr ou Fe dans l'expression

Tableau 2 : Coefficients a_i obtenus pour différents polynomes pour calculer α_{ins} :
$$\alpha_{ins} = cst + \sum a_i I_{Mi}$$

Les coefficients et les erreurs sont multipliés par 1000.

| | cst | Na | Mg | Al | Si | K | Ca | Ti | Cr | Mn | Fe | erreur |
|---|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | 574. | 0.16 | -1.3 | -0.3 | 8.7 | 0.26 | 0.2 | -20. | 42. | -205. | -0.5 | 6.346 |
| ± | 1121. | 11.81 | 11.3 | 10.9 | 14.4 | 11.05 | 11.6 | 13. | 134. | 112. | 11.5 | |
| | 590. | | -1.47 | -0.295 | 8.73 | | | -21.0 | | -202. | -0.77 | 3.852 |
| ± | 11. | | 0.57 | 0.290 | 1.42 | | | 2.5 | | 24. | 0.37 | |
| | 585.3 | | -1.41 | | 8.82 | | | -21.5 | | -195. | -0.94 | 3.863 |
| ± | 10.7 | | 0.57 | | 1.42 | | | 2.5 | | 22 | 0.33 | |
| | 543 | 0.304 | | | 6.44 | 0.398 | | -17.09 | 50.55 | -169.1 | | 3.9329 |
| ± | 7 | 0.141 | | | 0.58 | 0.202 | | 1.62 | 46.37 | 6.8 | | |
| | 545 | 0.290 | | | 6.49 | 0.305 | | -17.3 | | -168.1 | | 3.982 |
| ± | 7 | 0.142 | | | 0.59 | 0.185 | | 1.6 | | 6.8 | | |
| | 568.8 | | | | 6.015 | | -0.505 | -17.58 | | -161.5 | -0.30 | 3.739 |
| ± | 4.8 | | | | 0.408 | | 0.190 | 1.52 | | 10.4 | 0.28 | |
| | 570.9 | | | | 5.99 | | -0.650 | -17.73 | 51.4 | -171.0 | | 3.652 |
| ± | 4.8 | | | | 0.42 | | 0.195 | 1.45 | 42.0 | 6.7 | | |
| | 569.8 | | | | 6.038 | | -0.557 | -17.98 | | -169.8 | | 3.764 |
| ± | 4.8 | | | | 0.43 | | 0.185 | 1.48 | | 6.9 | | |
| | 560.7 | | | | 5.33 | | | -17.3 | | -153.3 | | 5.187 |
| ± | 5.2 | | | | 0.50 | | | 2.0 | | 5.7 | | |

de α_{ins} , un tel ajout n'apportant pas un gain en précision significatif, vu l'erreur dans la détermination de leur coefficient (Tableau 2).

Disposant de la mesure par SIMS des éléments majeurs sur notre ensemble d'amphiboles, nous avons entrepris de calculer la composition chimique d'une amphibole d'après sa mesure à la sonde ionique. Le rendement d'ionisation d'un élément relatif à Si est défini pour un élément j comme :

$$RIY_j = \frac{I_j / C_j}{I_{Si} / C_{Si}}$$

où C_j est la vraie concentration de l'élément j. Les valeurs de RIY_j vont de 0.06 pour H à 53 pour K. Les valeurs moyennes des rendements d'ionisation de chaque élément donnent un alignement satisfaisant au premier ordre lorsqu'on les reporte en fonction exponentielle de leur potentiel d'ionisation (Fig. 30), en accord aussi bien avec le modèle de rupture de liaisons (Slodzian et al., 1982) qu'avec l'approche thermodynamique de Andersen et Hinthorne (1973).

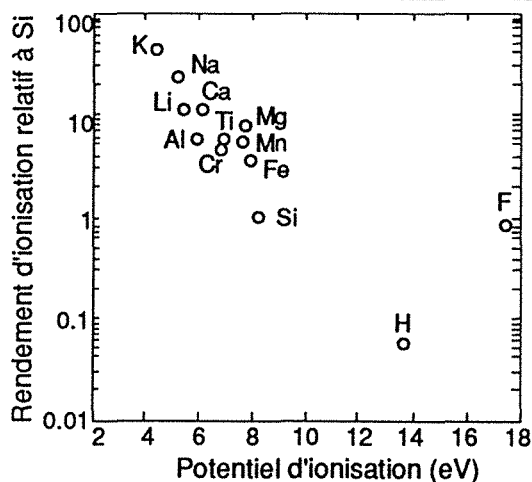


Figure 30: rendements d'ionisation des éléments majeurs des amphiboles relatifs à Si en fonction de leur potentiel de première ionisation (valeurs moyennes mesurées sur 14 cristaux).

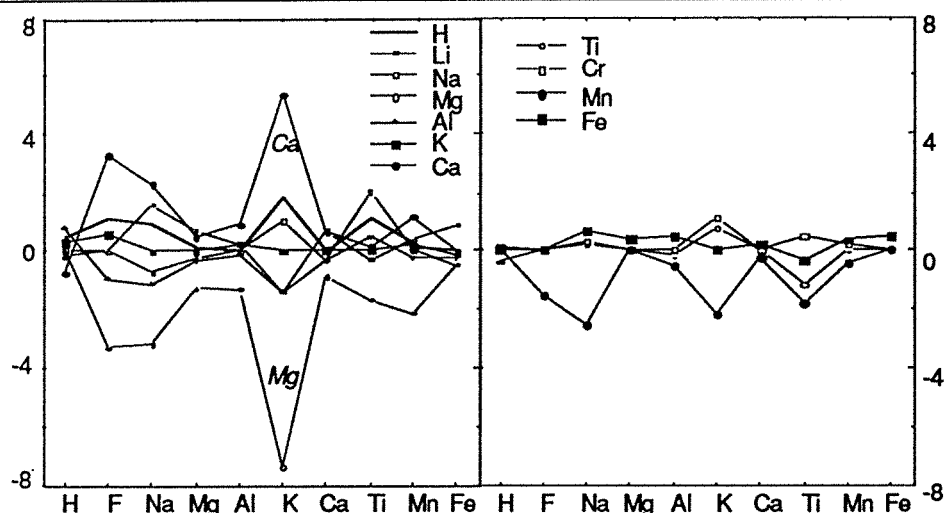


Figure 31 : contribution de chaque élément sur la variation du rendement d'ionisation R_{IY_j} pour H, F, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe. .

Par contre le rendement d'ionisation d'un élément varie d'un ordre de grandeur en fonction de la composition du minéral (Cf Chap. 6, Table 2). De la même façon que le fractionnement isotopique, on peut calculer le rendement d'ionisation de chaque espèce pour chaque minéral comme une fonction linéaire de l'intensité de l'ensemble des espèces :

$$R_{IY_j}^c = \overline{R_{IY_j}} + \sum_{k=1}^N c_k I_k$$

avec $\overline{R_{IY_j}}$ la valeur moyenne de R_{IY_j} , I_k est l'intensité normalisée de l'élément k , c_k le coefficient de l'élément k , et N l'ensemble des majeurs. On obtient ainsi des régressions avec des erreurs résiduelles très faibles pour chacun. Mais le rôle de chaque éléments sur l'émissivité des autres, représenté en figure 31, ne peut pas être expliqué de façon simple. Ca augmente l'émissivité des autres espèces alors que Si, Mg et Mn la diminuent.

Le rendement d'émission de l'hydrogène semble plutôt distinct de celui des autres éléments, avec une influence positive de Al et une influence négative de Ca et Ti. Les hydrures, qui ne représentent que quelques ‰ des métaux auxquels ils sont associés, peuvent représenter une partie importante de l'hydrogène, et expliquer ce comportement différent. Mais de fait, la distribution de l'hydrogène entre les différentes espèces ionisées (Fig. 32) ne laisse pas un rôle important aux hydrures, qui ne représentent moins de 10% de l'hydrogène analysé.

Le fractionnement isotopique de l'hydrogène lors de l'émission ne peut donc pas non plus être lié à la formation des hydrures, parce qu'il faudrait un fractionnement trop élevé lors de leur formation.

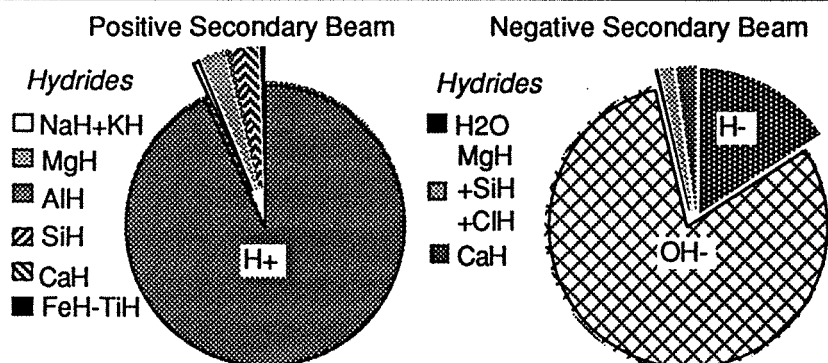


Figure 32 : Distribution de l'hydrogène entre les différentes espèces ionisées, en ions secondaires positifs et négatifs.

2) Distribution en énergie.

Nous avons reporté en figure 23 la variation de la discrimination de masse de l'hydrogène en fonction de l'énergie des ions secondaires. Il est remarquable que le fractionnement isotopique diminue avec l'inverse de la vitesse des ions, ou augmente avec leur énergie. En effet, de manière classique, le fractionnement isotopique pour des oxydes varie de façon inverse, en décroissant lorsque l'inverse de la vitesse augmente (Slodzian et al., 1980). Cette décroissance est un des arguments de base en faveur du modèle d'ionisation par rupture de liaison ionique proposé par Slodzian et al., en 1980, et soutenu plus tard par plusieurs auteurs (Slodzian, 1982, Sroubek, 1988, Gnaser et Hutcheon, 1987,1988, Goldberg et al., 1988, Soedervall et al., 1988). Le comportement inverse du fractionnement isotopique de l'hydrogène indique un mode d'ionisation différent que celui proposé par le modèle de rupture de liaison. La distribution en énergie de l'hydrogène (Fig. 33) est elle-même différente de ce qui est prédit par les modèles (cf chapitre 6). La distribution en énergie de l'hydrogène peut être décomposée en une somme de deux distributions, une centrée à basse énergie et une s'étendant vers les hautes énergies :

$$f(E) = 2.0 \cdot 10^{-5} E^{7.2 \pm 3} \exp(-0.86 \pm 3 E) + 3.2 \cdot 10^{-3} \exp(-0.0089 \pm 6 E). \quad (19)$$

La forme du deuxième terme, une simple exponentielle, suggère une distribution de Boltzman, dont la constante dans le terme exponentiel correspond à une énergie de 112 eV ($1/0.00879$), qui peut être l'énergie moyenne transmise dans une chaîne de collisions.

La forme du premier terme, celui qui prévaut à basse énergie, est celle d'une fonction gamma :

$$f(e) = \frac{\lambda^n}{\tau(n)} E^{n-1} \exp(-\lambda E)$$

Une telle distribution représente la somme de n distributions exponentielles ayant la même espérance $1/\lambda$. Pour l'hydrogène, n_H vaut 8.16 est λ^{-1} 1.16 eV. L'énergie d'émission d'un ion serait donc la somme de environ 8 transferts d'énergie de 1.16 eV.

Ce niveau d'énergie correspond aux longueurs d'ondes de l'infrarouge proche (9300 à 10700 cm^{-1}), et aux bandes d'absorption des éléments de transition en position octaédrique (Hawthorne, 1981). Nous avons vu par ailleurs au II de ce chapitre que l'interaction des ions primaires sur un solide produit des photons en abondances (Brehmstrahlung).

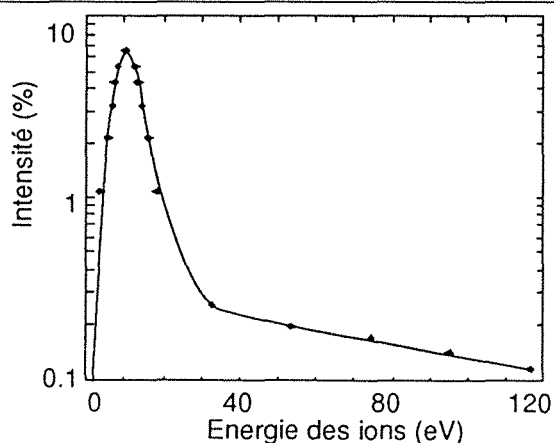


Figure 33 : Distribution en énergie de l'hydrogène analysé sur une amphibole, en ions secondaires positifs. Les points représentent les valeurs mesurées. La résolution en énergie est $\pm 1V$, la résolution de masse 1300, le courant primaire 5 Na en O-, et la charge de l'échantillon inférieur à 2 V. La courbe est calculée d'après l'équation 19.

L'émission de l'hydrogène résulterait donc de deux processus concurrentiels, l'un par impact au cours des cascade de collision, fournissant des ions secondaires avec une énergie élevée, l'autre par photo-ionisation au cours de la pulvérisation de l'échantillon, avec une énergie faible.

Pour les éléments majeurs des amphiboles, les spectres en énergies des ions secondaires positifs sont relativement semblables entre eux (Fig. 12) : la partie à haute énergie des spectres suit une loi proche d'une loi exponentielle, à laquelle s'ajoute à basse énergie une seconde distribution plus étroite. Comme pour l'hydrogène, ces distributions en énergie ne correspondent pas à celles proposées par les modèles. La distribution mesurée de Si^+ est comparé Fig. 34 aux distributions calculées(1) d'après le modèle de Gries and Ruedenauer (1975) (équation 18, courbe 1), et (2) d'après le modèle de rupture de liaison (Slodzian et al., 1980, courbe 2) en utilisant le premier modèle pour la distribution en énergie avant ionisation. . Comparé au spectre de l'hydrogène, l'ensemble des spectres des majeurs (Fig.12) montrent des pentes plus fortes pour le terme de haute énergie. Ceci correspond à une énergie moyenne d'émission plus faible que l'hydrogène, et donne une importance relative moins grande au processus d'émission à basse énergie. Les mêmes remarques s'appliquent aux distributions en énergie mesurées avec des ions secondaires négatifs (Fig. 34). Par contre, lors de l'émission ions secondaires un processus de photo-ionisation ne peut s'appliquer, la photo-ionisation produisant des ions positifs. Un autre processus peut par contre prendre place : les électrons émis par le bombardement primaire sont extraits et accélérés par le champ électrostatique comme les ions. Les particules neutres pulvérisées sont donc soumises à un courant électrique, et donc susceptibles d'être post-ionisées. Les particules neutres émises avec une énergie initiale non nulle auront un temps de séjour trop bref pour bénéficier de façon sensible de cette post-ionisation, alors que les atomes libérés à très faible énergie voient leur chance augmenter.

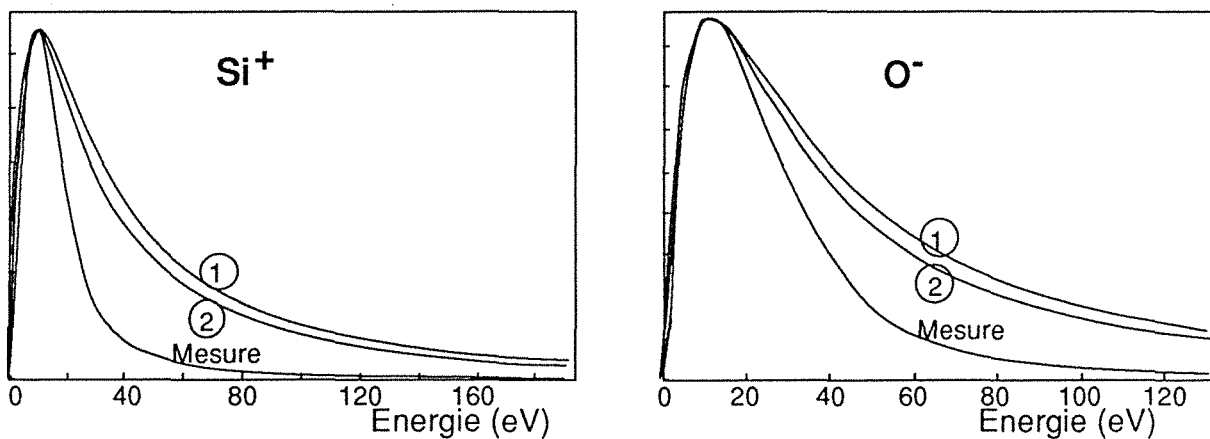


Figure 34 : Distributions en énergie mesurées et calculées de Si^+ et O^- .

Ce processus de post ionisation se met très bien en évidence lorsque l'on peut accumuler une charge électrostatique à la surface de l'échantillon. Pour cela, il suffit de bombarder un certain un échantillon sur le quel on a supprimé la couche d'or conductrice. De part l'effet de charge de l'échantillon, les ions émis depuis l'échantillon voit leur énergie augmentée du potentiel atteint par l'échantillon, alors que les ions produit par post-ionisation ont un potentiel d'accélération, et donc un centrage en énergie normal. Des distributions en énergie mesurées dans ces conditions sont reportées en figure 35. L'importance relative de la post ionisation est extrêmement variable, nul pour Si, quelques % pour O, 50 % pour OH et F, 70 % pour H, 95% pour Cl, et 99% pour Mg.

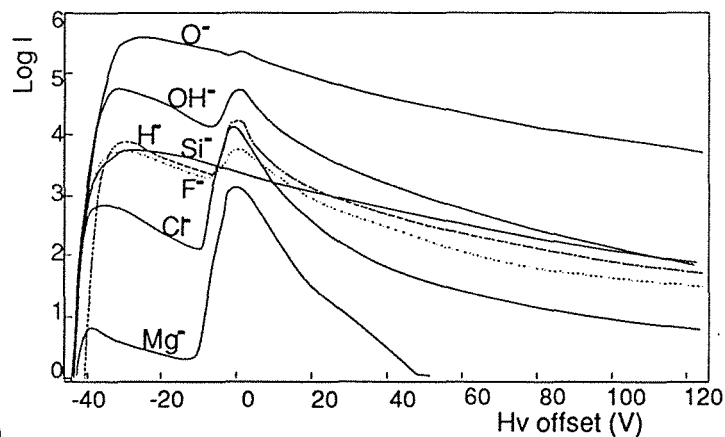
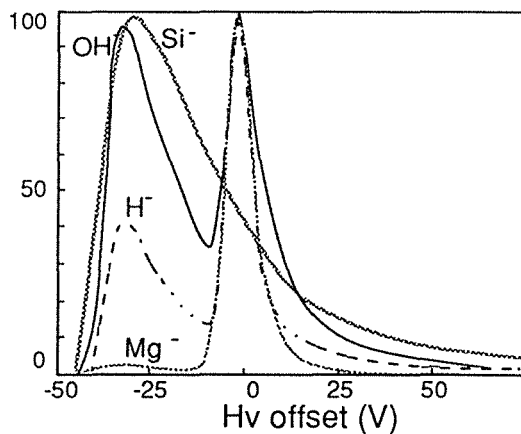


Figure 35 : distribution en énergie des ions secondaires négatifs analysés sur un amphibole (kaersutite Mt Emma). Courant primaire 5 nA O^- , résolution de masse 2500, résolution en énergie ± 1 V. Charge de l'échantillon ≈ 40 V

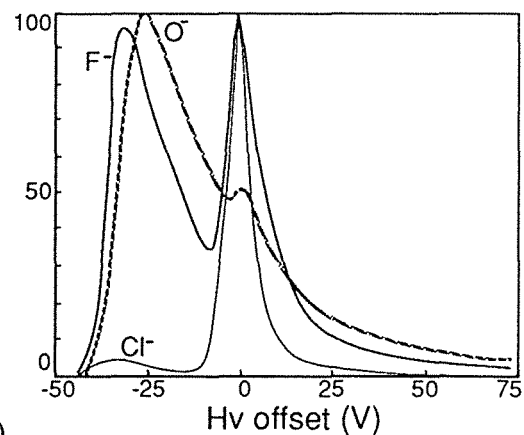
a)

a) en échelle logarithmique

b) et c) en échelle linéaire.



b)



c)

V) Limitations actuelles et développements attendus :

Le développement, dans les Sciences de la Terre, de nombreuses applications sur la sonde ionique a montré l'intérêt de la très grande sensibilité et de la possibilité d'analyse in situ offertes par cet instrument. Les limites rencontrées, qu'elles soient inhérentes au processus physique de l'analyse (mode d'ionisation), ou liées à la mise en oeuvre et aux performances des sondes actuelles, sont maintenant bien connues. Nous utiliserons l'expérience acquise au CRPG et à l'IPGP sur la sonde IMS 3f pour la mesure d'éléments en trace (Li, H₂O, REE ou platinoïdes à des teneurs allant jusqu'au ppb) ou pour l'analyse isotopique d'éléments légers (H, Li, B, C ou S), et lourds (Pb, U-Pb) pour évaluer les limites des sondes ioniques et estimer les développements possibles en SIMS.

A) Limitations actuelles en analyse ionique:

1) Dimension de la zone analysée:

Sur une sonde ionique de type 3-4f utilisant un faisceau primaire d'O⁻, le diamètre minimum des spots est de 3 à 5 µm. En routine, à cause des contraintes d'intensités nécessaires pour un comptage précis du signal, les zones analysées sont de l'ordre de 10 à 30 µm de diamètre (sur des profondeurs <5µm). Cette taille de spot limite l'analyse ionique d'échantillons géologiques dans un certain nombre de cas tels que l'analyse in situ de micro-inclusions de l'ordre de 10-20 µm de diamètre ou l'analyse sélective de phases dans des réseaux d'exsolutions à l'échelle de quelques microns. La limite inférieure de 3 à 5 µm sur le diamètre des spots provient de l'utilisation du duoplasmatron, qui est une source moins focalisée que les sources à thermo-ionisation de type source à césium ou à gallium. De plus l'accumulation plus rapide de charges électrostatiques sur l'échantillon sous bombardement d'ions O⁺ que sous bombardement d'ions O⁻ oblige à utiliser pour les échantillons géologiques isolants un faisceau primaire d'ions O⁻. La sonde IMS3f n'étant isolée d'une manière fiable que pour des tensions totales de ≈ 17kV la tension du faisceau d'O⁻ est limitée à -12.5kV puisque la tension de l'échantillon est de +4.5kV. Cette tension de -12.5kV focalise moins bien le faisceau primaire qu'une tension de 17kV.

2) Sensibilité:

Avant d'être détecté, un atome doit être ionisé, puis doit traverser les trois secteurs optiques de la sonde : optique de transfert (focalisation spatiale), secteur électrostatique (focalisation en énergie) et secteur magnétique (focalisation en masse). Le rendement utile est le rapport du nombre d'atomes comptés sur le nombre d'atomes pulvérisés. Il prend en compte à la fois le rendement de l'ionisation à la source et de la triple focalisation des ions. Le rendement d'ionisation d'un élément peut varier de plusieurs ordres de grandeur d'un élément à l'autre (entre plusieurs % pour Na, K ou Ca par exemple à quelques 10⁻⁵ pour C, O ou S), en fonction

de la nature de l'élément (potentiel de première ionisation), de la matrice (forces de liaison interatomiques) et de la nature du faisceau primaire (O^- , O^+ , Ar^+ , Cs^+ ,...). Le rendement de la triple focalisation est la transmission du spectromètre qui elle fait intervenir entre autres l'intensité du filtrage en énergie ou de la résolution de masse. Cependant l'utilisation d'un système de comptage d'ions, avec un bruit de fond très faible (< 0.1 cps), permet la mesure de signaux très bas. Les rendements utiles pour un certain nombre d'éléments dans des roches ou minéraux sont reportés dans les tableaux 1 et 2, et les variations de la transmission en fonction du filtrage en énergie et de la résolution de masse dans la figure 36.

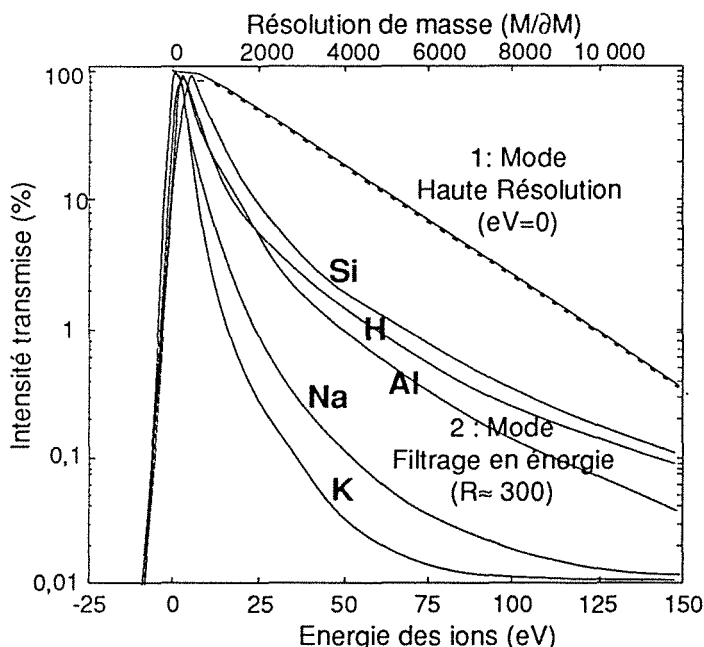


Figure 36 : Variation de l'intensité transmise du faisceau secondaire

1) en fonction de la résolution de masse, mesurée sur Si (indépendante de la masse).

2) en fonction du filtrage en énergie pour différents ions.

Mesures réalisées sur un verre albitique. Faisceau primaire O^- , 10kV, 20nA, résolution en énergie ± 5 eV, diaphragme de champ 32 μm .

3) Contamination:

La pulvérisation continue de l'échantillon durant l'analyse rend les effets de contamination de surface généralement négligeables, sauf pour quelques cas précis.

La désorption continue de l'eau adsorbée à la fois sur l'échantillon à proximité du spot et sur les parois de la chambre objet introduit une contamination en hydrures. Cet effet de contamination est particulièrement sensible pour les mesures de teneurs en H_2O ou de rapport isotopique D/H (Fig 26). Sur l'IMS 3f, sa suppression nécessite soit un étuvage des échantillons et de la sonde (12h) et l'utilisation d'un piège froid (analyse isotopique), soit un filtrage en énergie élevé (mesure de teneurs). Pour la mesure d'autres éléments, les hydrures interfèrent de manière significative sur un grand nombre de masses, et nécessitent une résolution de masse assez élevée pour être séparés (e.g. 1500 entre D et H_2 , ≈ 4000 entre ^{12}CH et ^{13}C et ≈ 3500 entre ^{34}S et ^{33}SH), entraînant donc une perte en sensibilité.

D'autres contaminations sont introduites par le faisceau primaire comme par exemple OH^- avec le faisceau O^- (un peu plus d'hydrures), ou Ni provenant de l'érosion de la cathode du duoplasmatron. Ni interfère soit directement dans les spectres (après "rebond" sur l'échantillon) empêchant la mesure aisée de traces de Ni dans des verres, des olivines ou des sulfures, soit

Tableau 2 : Mesures de concentration d'éléments en traces (données CRPG)

| <i>Elément</i> | <i>Matrice</i> | <i>teneur</i> | <i>Conditions :</i> | <i>Précision</i> | \varnothing <i>spot</i> | <i>rendement</i> |
|--------------------------|--------------------------------|---------------|----------------------------------|------------------|---------------------------|--|
| REE | zircon, | 0.1 ppm→ | filtrage: 45±10V | ±1-5% | 25μ | 10 ⁻³ |
| REE | amphibole | 0.1ppm→ | filtrage: 30±10V | ±1-5% | 15μ | 3.10 ⁻³ |
| REE | phosphate | ppm → % | filtrage:90±25 V | ±5% | 50μ | 10 ⁻⁴ |
| H ₂ O | verre | 0.1→10% | Filtrage:80±6 V | ±2% | 10μ | 5.10 ⁻⁵ |
| B, Be, Li, F | verre, mica | ppm → % | Filtrage:60±10 V | ±1-5% | <10μ | 5.10 ⁻⁴ 2.10 ⁻⁶ |
| Ir, Pd, | Sulfure, verre | ppb → % | Filtrage:30-80±10V | ±1-5% | 20μ | 10 ⁻² |
| Ni,Cu, Fe | Sulfure | ppm→35% | Filtrage:60±10V, ou M/ΔM≈3500 | ±1% | 10μ | 2.10 ⁻⁴ 10 ⁻³ |
| Al, Si | tissu syno- vial, cartilage | ≈ ppm | M/ΔM≈2000 +filtrage | ±5-10% | 50μ | 10 ⁻² |
| Tableau de Mendeleiev | Tout ou rien | ppb→∞ | Secrètes | ≈ absolue | ≈ 0 | ∞ |

indirectement en formant des ions complexes, par exemple ZrNi qui, lors de l'analyse de zircons, interfèrent aux masses 148 à 153 avec le Sm, Nd et Eu.

La contamination par des hydrocarbures est négligeable pour des mesures d'éléments légers parce que les hydrocarbures sont séparés en même temps que les hydrures en augmentant la résolution de masse. Pour les éléments lourds l'élimination des interférences dues aux hydrocarbures ne peut se faire qu'en utilisant un filtrage en énergie éliminant les clusters. Cette technique ne peut pas être utilisée pour les mesures isotopiques d'éléments lourds qui nécessitent une grande dynamique ou pour les mesures de concentrations de traces de masse élevées. Il n'y a donc pas de moyen efficace d'éliminer les contaminations par des composés organiques provenant du mauvais vide résiduel de la sonde (10⁻⁷ torr), de la faible température de l'étuvage (≈150°C) et de la présence de joints viton dans la source.

4) Interférences:

La résolution des interférences isobares est indispensable à cause de la superposition d'isotopes d'éléments différents et d'ions pluriatomiques (e.g. hydrures, oxydes, ...). Elle est obtenue par filtrage en énergie ou par filtrage en haute résolution de masse. Le filtrage en énergie utilise le fait que les ions monoatomiques ont une distribution en énergie plus étendue à haute énergie que les ions pluriatomiques (Herzog, 1973, Shimizu et al, 1978). En se plaçant dans le domaine de haute énergie, on diminue la contribution des seconds sur les premiers. Les interférences sont ainsi suffisamment réduites pour permettre des mesures précises de concentrations avec des sensibilités en abondance allant du ppb au % pour les éléments ayant une forte émission ionique. La séparation en résolution de masse se fait en diminuant la largeur des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre de manière à séparer des masses très voisines. La valeur de la résolution en masse est chiffrée par le rapport M/ΔM. Pour obtenir un plat de pic suffisant, le rapport d'ouverture de la fente de sortie sur la fente d'entrée doit être supérieur à 3. Ces deux techniques de filtrage ont le défaut commun de réduire d'une manière significative la

Tableau 3 : Mesures de rapports isotopiques (données CRPG)

| <i>Elément</i> | <i>Matrice :</i> | <i>Teneur :</i> | <i>Conditions</i> | <i>Précision</i> | <i>Ø spot</i> | <i>rendement</i> |
|----------------|------------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| D-H | amphibole,biotite muscovite | 0.5 → 2% | M/ΔM≈1500 | 5 → 10 ‰ | 10μ, bal. 25μ | 10 ⁻⁴ |
| 11B-10B | tourmaline | ≈ 3% | M/ΔM≈2000 | ±1‰ | <5μ | 10 ⁻³ |
| | verres | 0.5ppm→% | M/ΔM≈2000 | ±3‰ | 25μ | 5.10 ⁻³ |
| 13C-12C | diamant | 100% | M/ΔM≈3500 | ±1‰ | <20μ | 10 ⁻⁷ |
| 34S-33S-32S | sulfure | 30→35% | M/ΔM≈3500 | ±0.8→2‰ | 25μ | 2.10 ⁻³ |
| 37Cl-35Cl | verre,NaCl | 0.05→60% | filtrage 50V | ±2‰ | 5 à 50μ | - |
| 87Sr-86Sr | phosphate de Sr phosphate de Ca | 1→15% | M/ΔM=2500 ou filtrage 50±10V | ±1.5‰ | 5μ | 7.10 ⁻² |
| 204Pb-208Pb | galène | 85% | M/ΔM≈800 | ±2‰ | 50μ | 10 ⁻⁴ |
| 206Pb-208Pb | zircon | 50 ppm | M/ΔM≈7000 | ±0.5 à±1% | 50μ | - |
| U - Pb (*) | uraninite | ≈% | M/ΔM≈800 | ±5‰ | 50μ | - |
| Hf | zircon | ≈1% | filtrage 45±10V | ±3‰ | 50μ | 10 ⁻³ |

(*) : d'après Fourel et al. (1988) et Holliger (1988)

transmission ionique (le signal) et donc de diminuer la sensibilité (Fig. 36). Cependant en pratique, les mesures de haute précision de rapports isotopiques ne sont jamais obtenues avec cette technique à cause des variations importantes de la discrimination de masse instrumentale en fonction de l'énergie des ions secondaires (Shimizu and Hart, 1982). Seule la haute résolution de masse peut supprimer totalement des interférences pour obtenir des mesures isotopiques précises (Tableau 3). Sur une sonde IMS 3f, la perte de sensibilité à des résolutions >5000 est trop grande pour atteindre une précision de l'ordre du ‰, sauf pour les éléments ayant une très forte émissivité.

5) Précision des mesures:

Les tableaux 2 et 3 donnent un "état des lieux" des ordres de grandeur des précisions obtenues sur l'IMS 3f du CRPG. La précision des mesures dépend de l'intensité du signal mesuré, de la stabilité de l'ensemble signal + sonde ionique pendant toute l'analyse et des corrections qui doivent être faites ensuite.

L'intensité du signal mesuré est une fonction de la concentration de l'élément considéré, de son émission sous bombardement ionique et des conditions d'analyse (taux de filtrage et de résolution). Pour obtenir une précision théorique de ±1%, plus de 10⁴ ions doivent être comptés. Pour certains éléments, les signaux mesurés sont de quelques coups par seconde (cps), ce qui implique des temps de comptage très longs (3 heures avec un signal de 1 cps et $\sigma = \pm 1\%$, 1 heure avec 280 cps et $\sigma = \pm 1\%$). Les taux de comptage ne peuvent pas être augmentés librement en augmentant l'intensité du faisceau primaire car la taille du spot croît proportionnellement (10 μm pour 5 nA, 60 μm pour 100 nA), ce qui est contraire à une bonne résolution spatiale. D'autre part, pour des mesures isotopiques, la taille du spot doit être inférieure à la taille du champ transmis (limité à 60μm pour une résolution de masse > 1000) du

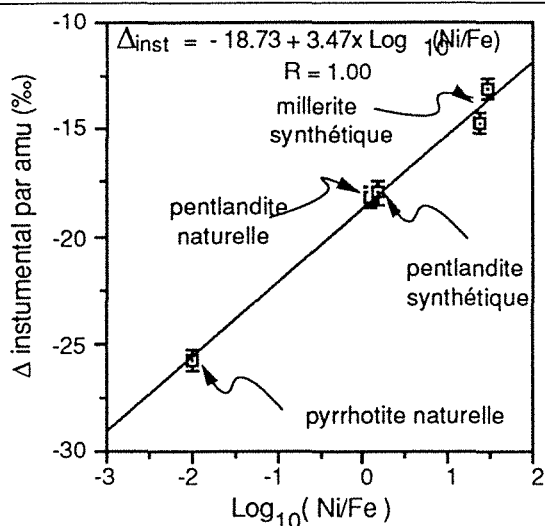


Figure 37 : Calibration des mesures isotopiques ^{34}S : exemple de variations du fractionnement isotopique instrumental Δ pour des sulfures du système Fe-Ni-S

$$(\Delta = 0.5 (\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{vrai}})).$$

fait de l'hétérogénéité isotopique du faisceau secondaire (Shimizu and Hart, 1982). Les mesures isotopiques de H et S sont ainsi réalisées avec 5 à 15 nA d'intensité primaire, et des temps de comptage de 1 à 2 heures. Dans ces conditions, la stabilité du courant primaire, des hautes tensions et du champ magnétique est cruciale. Il faut, par exemple, réajuster la calibration du champ magnétique en haute résolution toutes les 5 minutes pendant des mesures isotopiques de H, B, S... Bien que ce contrôle automatisé empêche l'apparition de biais importants, les effets de dérive détériorent la précision analytique. Les analyses isotopiques actuelles obtenues avec des précisions variant entre $\pm 0.8\%$ et quelques ‰ sont réalisées aux limites de stabilité de la machine. Il est difficile d'imaginer des gains de précision d'un facteur 2 à 10 sans des modifications majeures de la physique de la sonde.

Les mesures faites à la sonde ionique demandent un travail de calibration important. Le rendement d'ionisation d'un élément dépend en effet de la matrice et des conditions analytiques, de même que le fractionnement de ses isotopes. Pour être précise une mesure doit donc être calibrée à partir de mesures faites dans les mêmes conditions sur des standards de même composition. Les corrections peuvent être très importantes, de l'ordre de $\approx 400\%$ pour les rapports D/H et de $\approx 40\%$ pour les rapports $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ (Fig. 37). Elles reposent sur la mesure de standards dont la composition a été déterminée par spectrométrie de masse classique.

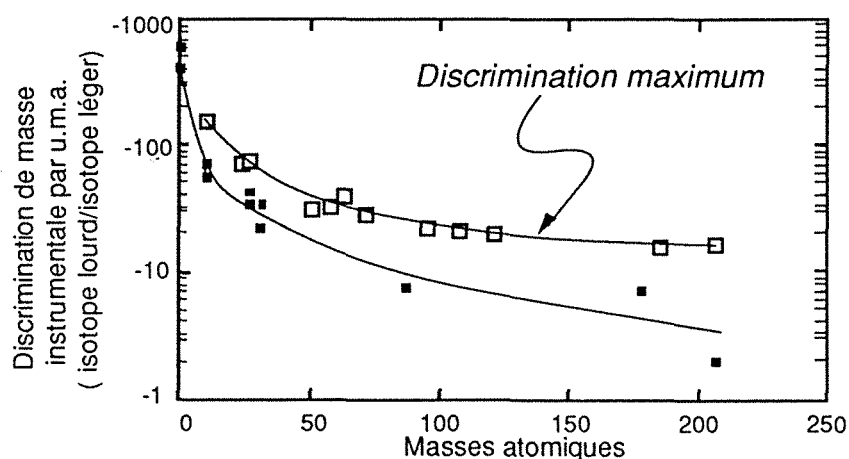


Fig 38 : variation de la discrimination de masse instrumentale en fonction de la masse de l'élément. Les carrés blancs représentent la discrimination maximale mesurée par Shimizu et Hart (1982), les carrés noirs celle obtenue au CRPG dans différentes conditions analytiques (tableau 3).

Les effets de matrice sont calibrés à partir des mesures de compositions chimiques et isotopiques faites par sonde ionique sur les mêmes spots. Les précisions données dans les tableaux 2 et 3 incluent les erreurs de mesure des compositions chimiques et isotopiques, à la fois sur l'échantillon et sur les standards.

6) Conclusions

Malgré les limitations des sondes actuelles, leur bilan d'activité est positif (cf I). Ces instruments possèdent un atout important qui est leur capacité à analyser les compositions chimiques ou isotopiques in situ sans traitement préalable des échantillons. De plus l'IMS 3f possède une sensibilité suffisante pour travailler à des résolutions de masse allant jusqu'à 4000-5000 et des filtrages en énergie jusqu'à 100 V. Enfin c'est un instrument qui répond à de multiples besoins des Sciences de la Terre puisqu'il est capable théoriquement de déterminer les concentrations et les rapports isotopiques de tous les éléments dans une matrice quelconque. Il dispose de deux modes de transmission (microscope ou microsonde) qui permettent d'optimiser et de reproduire les réglages. Si le mode "microscope ionique" est rarement utilisé, comme par exemple pour produire des images ioniques en mode direct d'échantillons géologiques, il l'est par contre en permanence pour aligner la machine lorsque l'on passe d'une application à une autre, et parfois pour repérer les zones à analyser.

B) Gain possible sur une sonde de nouvelle génération :

En dépit de ses limitations, énumérées dans le paragraphe précédent, la sonde ionique CAMECA IMS 3-4f reste sans doute la plus performante sur le marché actuel, si l'on exclut la SHRIMP de Canberra. Pourtant sa conception remonte à 1970 (Lepareur, 1970), et elle est orientée vers des applications dans l'industrie des matériaux et des composants électroniques plus que vers des applications analytiques en géologie. Cette section passe en revue les améliorations possibles sur une sonde ionique plus spécifique aux Sciences de la Terre, et les gains que l'on peut en espérer.

1) Amélioration de la transmission :

Le seul moyen radical d'améliorer la transmission des ions dans un spectromètre à haute résolution de masse est d'augmenter le rayon du secteur magnétique. En effet pour deux masses données et une largeur de fente d'entrée du spectromètre définie, la résolution de masse finale est donnée par l'écart existant entre les deux images (correspondant à chacune des masses) de la fente d'entrée dans le plan de la fente de sortie du spectromètre. En augmentant le rayon de l'aimant on augmente proportionnellement l'écart entre deux masses différentes à la sortie du spectromètre. Avec une augmentation d'un facteur 5 du rayon de l'aimant, comme c'est le cas entre l'IMS3f (117 mm) et l'IMS 1270 (585 mm), la largeur de la fente d'entrée du spectromètre est multipliée par 5 à résolution de masse équivalente. La figure 39 montre la variation de l'acceptance du spectromètre, proportionnelle à la transmission, en fonction de la résolution de masse, pour une sonde IMS3f et une sonde IMS 1270. Pour fixer les ordres de

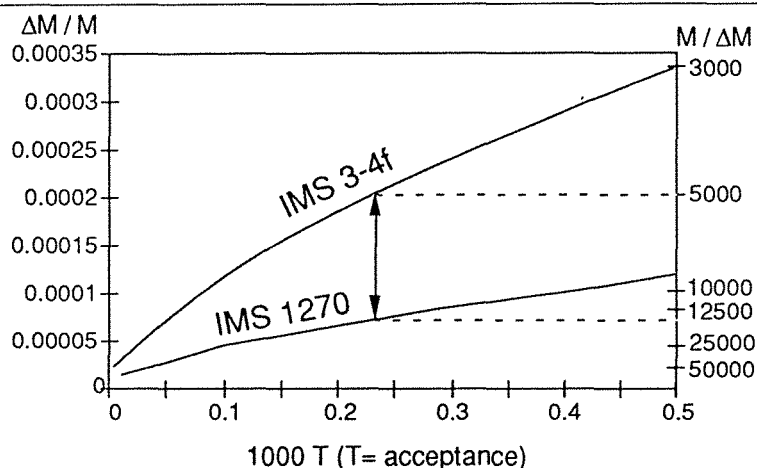


Figure 39 : relation entre l'acceptance du spectromètre (proportionnelle à la transmission) et la résolution de masse pour les sondes ioniques IMS3f et 1270. (Données, CAMECA)

grandeurs, la sensibilité est multiplié par 5 à résolution de masse constante, et une sensibilité équivalente est obtenue avec une résolution de masse de $\approx 13\ 000$ sur une IMS 1270 et de $\approx 5\ 000$ sur une IMS3f (Fig. 39). De plus une résolution ultime de l'ordre de 100 000 peut être atteinte pour des éléments à fortes émissivité avec une sonde à grand rayon.

Deux améliorations importantes peuvent être attendues de l'augmentation des hautes tensions secondaires. Sur le plan de la sensibilité tout d'abord une tension d'accélération secondaire élevée permet à l'optique de transfert de refocaliser dans le plan d'entrée du spectromètre une part importante des ions secondaires émis avec des vitesses initiales latérales élevées. On estime (données CAMECA) un gain d'un facteur 1.4 entre une tension secondaire de 4.5kV et une tension de 10kV. D'autre part une haute tension secondaire élevée devrait permettre de diminuer les écarts de discrimination de masse et d'énergie existant à l'intérieur du cross-over situé dans le plan de la fente d'entrée du spectromètre, et donc d'assurer une meilleure stabilité et reproductibilité des mesures.

2) Amélioration du vide :

Si l'on veut pouvoir tirer partie au maximum de la haute sensibilité d'une sonde à grand rayon, il est indispensable que l'ensemble de la sonde soit conçu pour opérer sous ultravide avec un vide limite souhaitable de 10^{-10} torr sur l'échantillon sous bombardement césium. Cela représente un gain d'un facteur 100 environ en vide par rapport à l'IMS 3f. Les colonnes primaires et secondaires doivent pouvoir être étuvées à $\approx 200^\circ\text{C}$ de manière à éliminer les interférences dues aux hydrures ou aux composés organiques. Cela nécessite par rapport à la sonde IMS 3F la suppression des joints viton, l'installation entre la source et la colonne secondaire d'une vanne à tiroir, la mise au point d'un sas à vide limite plus poussé polluant moins le vide de la chambre lors du changement de l'échantillon et enfin l'installation d'un pompage différentiel à plus fort débit sur la colonne primaire. Un système, semblable à celui prévu sur l'IMS 1270, permettant de dégazer et d'étuver un échantillon dans le sas apparaît aussi indispensable.

3) Système de comptage en multi-collection :

Un système de comptage en multi-collection permet d'augmenter d'une manière importante la précision des mesures, comme le montre la pratique des analyses en spectrométrie de masse à source gazeuse ou solide. D'une part les durées des mesures sont réduites, tous les isotopes étant mesurés simultanément et les temps de commutation entre les différents isotopes supprimés, d'autre part la stabilité des mesures est grandement accrue, les rapports isotopiques étant obtenus sur des signaux simultanés (minimisant les problèmes de dérive et d'instabilité au cours du temps). La multicollecion doit être implantée dans le plan focal de sortie de l'aimant pour ne pas introduire d'aberrations sur la forme des images de la fente d'entrée du spectromètre. Elle doit fonctionner à la fois pour des masses faibles (au moins jusqu'au carbone) et pour des masses élevées, et à différentes résolutions de masses. Cela suppose une ouverture de fente réglable de 4 à 0.06 mm (résolution de 500 à 20 000) sur chaque position, et un écart entre deux collecteurs allant de 6 mm (^{206}Pb ^{207}Pb) à 110 mm (^{12}C - ^{13}C).

4) Ionisation SIRIMS :

L'utilisation de l'ionisation résonante sous faisceau laser (SIRIMS = Secondary Ion Resonance Ionization Mass Spectrometry) couplée à une sonde ionique n'est pas encore très bien connue, mais semble prometteuse pour améliorer le rendement d'ionisation qui varie de 0.1 à 10 en SIMS. L'ISOLAB VG 54 implanté au Lamont Doherty (Pr. A. Zindler) par exemple, est équipé avec un système SIRIMS qui donne une grande sensibilité sur Os et Hf. La post-ionisation laser peut être envisagée en complément de l'ionisation SIMS, ou en remplacement en ne laissant que les atomes neutres atteindre la chambre de post-ionisation. Une sonde ionique à grand rayon doit être conçue en prévoyant l'installation d'un système SIRIMS, sans avoir à faire des modifications au niveau de la physique de la machine. Pour cela il faut prévoir le passage dans la chambre objet d'un laser éclairant de façon tangentielle l'échantillon, un système de réglage en profondeur de la position du porte-échantillon de manière à pouvoir installer un espace de post-ionisation, un système de pulsation du faisceau primaire pour ne pas éroder l'échantillon entre les impacts laser et enfin une optique de transfert suffisamment performante pour refocaliser les ions émis avec des énergies latérales très importantes. Enfin il faut prévoir de développer les compétences nécessaires dans le laboratoire.

5) Gains prévisibles sur la sensibilité et la précision :

Un gain en sensibilité d'un facteur 15 par rapport à une sonde IMS 3f est attendu sur une sonde IMS 1270. Il se décompose en un gain d'un facteur 5 par augmentation du rayon de l'aimant, un gain d'un facteur 1.4 par l'augmentation de la haute tension secondaire de 5 à 10kV et un gain d'un facteur 2.2 dû à la réduction d'un certain nombre d'aberrations de second ordre du faisceau secondaire. En plus du gain en sensibilité (le facteur 15 ne tient pas compte du SIRIMS) des gains importants en précision sont attendus. La précision des mesures est augmentée tout d'abord par le gain en transmission par un simple effet de statistique mais

d'autres facteurs s'ajoutent à cette augmentation de précision. La stabilité des différentes parties d'une sonde de conception actuelle sera meilleure, du fait de l'utilisation d'une électronique récente (stabilité en énergie, intensité et focalisation des faisceaux primaire et secondaire). L'utilisation d'un aimant feuilleté minimise les problèmes d'hystérésis lors du cyclage du champ magnétique entre des masses éloignées, permettant une calibration plus stable, et des temps de passage plus rapides. Enfin on peut s'attendre à une réduction et surtout une stabilité plus poussée de la discrimination de masse instrumentale qui est un des facteurs limitant de l'analyse ionique.

Les gains obtenus sur la précision des mesures (chimiques et isotopiques) sont en fait doublement importants puisqu'ils contribuent à augmenter à la fois la précision des mesures sur les standards et les échantillons. En améliorant la précision des courbes de calibration on améliore d'autant la mesure corrigée finale.

En plus de ces gains, le fait d'avoir à très haute résolution de masse ($\approx 12-15000$) sur une sonde à grand rayon une sensibilité équivalente à celle obtenue sur une IMS 3f à haute résolution de masse (5-6000), change complètement les possibilités d'analyse par sonde ionique. On peut par exemple prévoir que la technique de suppression des interférences par filtrage en énergie qui diminue très rapidement le signal (cf Fig 36) sera abandonnée au profit de l'utilisation de hautes résolutions de masses.

La mesure d'un grand nombre d'éléments, de masse élevée notamment, sera ainsi facilitée. Le tableau 4 donne quelques exemples d'interférences qui seront résolues en haute résolution de masse de préférence au filtrage en énergie.

Tableau 4 : Séparation d'interférences isobares par résolution de masse

| | R < 4 000 | R=4 000 6 000 | R=6 000 8 000 | R= 8 000 10 000 | R=10 000 15 000 | R > 15 000 |
|-------------------|--|------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| ^{93}Nb | | | NiO_2 | | SeO | |
| ^{94}Mo | | | K_2O | NiO_2 | | NbH, SeO |
| ^{95}Mo | | | | MoH | | |
| ^{97}Mo | | | | CuO_2 | | |
| ^{104}Pd | | | FeO_3 | | GeO_2 | |
| ^{140}Ce | | ZrSiO | | ZrO_3 | LaH | |
| ^{142}Ce | | ZrSiO | | ZrO_3 | PrH, Nd | |
| ^{175}Lu | | NdO_2 | TbO | | | |
| ^{176}Lu | $\text{Ni}_3\text{NdO}_2, \text{SmO}_2$ | | DyO, GdO, Hf | | Yb | |
| ^{186}Os | | | | YbO | ErO | |
| ^{191}Ir | | | LuO | | | |
| ^{193}Ir | | | HfO | | | |
| ^{197}Au | | | TaO | | | |
| ^{204}Pb | $\text{Zr}_2\text{O, Zr}_2\text{OH, RecO}_2$ | HfSi | | | | |
| ^{206}Pb | $\text{Zr}_2\text{O, RecO}_2$ | HfSi | $\text{HfO}_2,$ | | | |
| ^{207}Pb | $\text{Zr}_2\text{OH, RecO}_2$ | HfSi | | | | |
| ^{208}Pb | $\text{Zr}_2\text{O, RecO}_2$ | $\text{Zr}_2\text{Si, HfSi}$ | $\text{HfO}_2,$ | | | |

Références :

- Alt J. C. and Chaussidon M., 1989, Ion microprobe analyses of the sulfur isotopic composition of sulfides in hydrothermally altered rocks DSDP/ODP hole 504B. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Vol 111 Part B (eds Becker K., Sakai H. et al.), 41-45.
- Andersen C.A., Hinthorne J.R. and Fredriksson, K., 1970, Ion microprobe analysis of lunar material from Apollo 11 : *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 159-167.
- Andersen C.A. et Hinthorne J.R., 1972, U, Th, Pb and REE abundances and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of individual minerals in returned lunar material by ion microprobe mass analysis : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 195-200.
- Andersen C.A. and Hinthorne J.R., 1973, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of individual mineral phases in Luna20 material by ion microprobe mass analysis : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 745-754.
- Andersen C.A. and Hinthorne J.R., 1973, Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra. *Anal. Chem.* **45**, 1421-1438.
- von Ardenne M., 1956, in Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, p.544.
- Baragiola R.A., Alonso E.V., Ferron J., and Oliva-Florio A., 1958, *Surf. Sci.*, **90**, 240, 1979
- Barrington R.E. and Anderson J.M., *Proc. Phys. Soc.*, **72**, 717.
- Benninghoven A., 1975, *Surf. Sci.*, **53**, 596 .
- Benninghoven A., Rüdener F.G. and Werner H.W., 1987, Secondary ion mass spectrometry : Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and trends, Chemical Analysis Vol 86, 1227 p. John Wiley & Sons.
- Black L.P., Williams I.S. and Compston, W., 1986, Four zircon ages from one rock : the history of a 3930 Ma-old granulite from Mount Sones, Enderby Land, Antarctica : *Contr. Mineral. Petrol.*, **94**, 427-437.
- Bohr N., 1948, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, **18**.
- Bowring S. A., Williams I. S. and Compston W., 1989, 3.96 Ga gneisses from the Slave Province, Northwest Territories, Canada. *Geology* **17**, 971-975.
- Bradley J.G., Huneke J.C. and Wasserburg G.J., 1978, Ion microprobe evidence for the presence of excess ^{26}Mg in an Allende anorthite crystal : *J. Geophys. Res.*, **83**, 244-254.
- Brevart O., Shimizu N. and Allegre C.J., 1978, Intra and inter crystalline variations of Pb isotopic composition in galenas from the Mississippi Valley-type ores : an ion microprobe study : *U.S. Geol. Survey Open-File Rept.*, **78-701**, 49-50.
- Brougersma H.H., Beirens L.C.M. and v.d. Ligt O.C.J., 1978, in Material Characterization using ion beams, J.P. Thomas and A. Cachard (Eds), Plenum, New York.
- Buck T.M. and Poate J.M., 1974, Ion scattering for analysis of surfaces and surface layers : *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 289-296.
- Buck T.M., in Methods of Surface Analysis, 1975, A.W. Czanderna (Ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Buck T.M., 1977, in Inelastic Ion-Surface Collisions, N.H. Tolk, J.C. Tully, W. Heiland and C.W. White (Eds), Academic Press, New York.
- Cannon R.S Jr., Pierce A.P. and Delevaux, M.H., 1963, Lead isotope variation with growth zoning in a galena cristal : *Science*, **142**, 574-576.

- Carter G., Colligon J.S. and Leck J.H., 1962, Ion sorption in the presence of sputtering :*Proc. Phys. Soc.*, **79**, 299-309.
- Carter G., Webb R. and Collins R., 1979, *Radiat. Eff. Lett.*, **43**, 125.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S.M.F., 1987, Ion probe $\delta^{34}\text{S}$ analysis of hydrothermal deposits from the EPR at 21°N. *Terra Cognita* **7**, p 229.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S. M. F., 1987, Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature* **330**, 242-244.
- Chaussidon M. and Demange J.-C., 1988, Instrumental mass fractionation in ion microprobe studies of sulphur isotopic ratios : in SIMS VI proceedings (eds : A. Benninghoven, A. M. Huber and H. M. Werner), John Wiley & Sons, p. 937-940.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S.M.F., 1989, Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, 144-156.
- Chaussidon M. and Lorand J.-P., 1990, Sulphur isotope composition of orogenic spinel ilherzolite massifs from Ariège (North Eastern Pyrénées, France) : an ion microprobe study : *Geochim. Cosmochim. Acta* , **54**, 2835-2846.
- Chaussidon M. and Albarède F. An ion microprobe evidence of secular $\delta^{11}\text{B}$ variations in tourmalines (in prep)
- Compston W., Williams I. S. and Clement S. W., 1982, U-Pb ages within single zircons using a sensitive high mass-resolution ion microprobe (Abstract). *Am. Soc. Mass Spectrom. Conf.*, 30th, Honolulu, 593-5.
- Compston W., Williams I.S., Campbell I.H. and Gresham J.J., 1986, Zircon xenocrists from the Kambalda volcanics : Age constraints and direct evidence for older continental crust below the Kambalda Norseman greenstones : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 299-311.
- Compston W. and Kröner A., 1988, Multiple zircon growth within early Archean tonalitic gneiss from the ancient gneiss complex, Swaziland : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **87**, 13-28.
- Cracken G.M., 1975, Rep. Prog. Phys, **38**, 241.
- Crozaz G. and Zinner E., 1985, Ion probe determinations of rare earth concentrations of individual meteoritic phosphate grains : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**, 41-52.
- Delaney J.R. and Karsten J.L., 1981, Ion microprobe studies of water in silicate melts : concentration dependant water diffusion in obsidian : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **52**, 194-202.
- Deloule E. and Allègre C. J., 1984, Isotopic microstratigraphy in a single galena crystal. *EOS* **65**, 304.
- Deloule E., Allègre C. J. and Doe B., 1986, Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi-Valley type deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1307-1321.
- Deloule E. and Turcotte D. L., 1989, The flow of hot brines in cracks and the formation of ore deposits. *Econ. Geol.* , **84**, 2217-2225.
- Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F., 1989, Assesments of the analytical fractionation factors in ion-probe measurements of amphibole and mica D/H ratios : *EOS*, **70**,489.
- Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F. D/H Analysis of Mineral by Ion Probe, submitted to "Samuel Epstein 70th Birthday special volume", Geochemical Society V.3, (in press)

- Deloule E., Albarède F. and Sheppard S.M.F. D/H Analysis of amphiboles from mantle lherzolite xenoliths by Ion Probe, (soumis à *EPSL*).
- Eldridge C. S., Compston W., Williams I. S., Ohmoto H., Walshe J. L. & Both R. A., 1985, Ion microprobe determination of sulfur isotopic variation in pyrite from a sample of Rammelsberg ore. (Abstract). Abstracts with progr. *Geol. Soc. Am.*, **17**, 573.
- Eldridge C. S., Compston W., Williams I. S., Patterson D. J., Walshe J. I. & Both R. A., 1985, Ion microprobe determination of sulfur isotopic compositions of sulfides from the Mt Isa Pb-Zn orebody. (Abstract). Abstracts with Progr. *Geol. Soc. Am.*, **17**, 573.
- Eldridge C. S., Compston W., Williams J. L., Walshe J. L. & Both R. A., 1987, In situ microanalysis for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios using the ion microprobe SHRIMP. *Internat. Jour. Mass Spectrometry Ion Processes*, **76**, 65-83.
- Eldridge C. S., Compston W., Williams I. S., Both R., Walshe J. L. & Ohmoto H., 1988, Sulfur isotope variability in sediment hosted massive sulfide deposits as determined using the ion microprobe SHRIMP I. An example from the Rammelsberg orebody. *Econ. Geol.* **83**, 443-449.
- Eldridge C. S., Compston W., Williams J. L., Bristow, J. & Harris, J.W., 1987, Mantle contamination as recorded in sulfur-bearing diamond inclusions, Abstract of ICOG 7, *Geol. Soc. Australia Abstr.*, **27**, 30.
- Elphick S. C., Graham C. M. and Dennis P. F., 1988, An ion microprobe study of anhydrous oxygen diffusion in anorthite : a comparaisn with hydrothermal data and some geological implications. *Contrib. Mineral. Petrol.* **100**, 490-495.
- Evans C.A. Jr, 1972, Secondary ion mass analysis : a technique for three dimensional characterization : *Anal. Chem.*, **44**, 67AA-80A.
- Exley R.A. and Jones A.P., 1983, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in kimberlitic carbonates by ion microprobe : hydrothermal alteration, crustal contamination and relation to carbonatite : *Contr. Mineral. Petrol.*, **83**, 288-292.
- Exley R.A., 1983, Evaluation and application of the ion microprobe in the strontium isotope geochemistry of carbonates : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **65**, 303-310.
- Fourel F., Lancelot J.R., Allègre C.J. and Dupré B., 1988, Isotopic analyses of uraniferous minerals by both U-Pb and Sm-Nd methods : *Chem. Geol.*, **70**, 134.
- Froude D.O., Ireland T.R., Kinny P.D., Williams I.S., Compston W., Williams I.R. and Myers J.S., 1983, Ion Microprobe identification of 4,100-4,200 myr-old terrestrial zircons : *Nature*, **304**, 457-459.
- Giletti B.J., Semet M.P. and Kasper R.B., 1976, Self diffusion of potassium in low albite using an ion microprobe : *Geol. Soc. Am. Abstr. with Programs*, **6**, 754.
- Giletti B.J., Semet M.P. and Yund R.A., 1978, Studies in diffusion -III. Oxygen in feldspars, an ion microprobe determination : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 45-57.
- Giletti B.J. and Hess K.C., 1988, Oxygen diffusion in magnetite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 115-121.
- Giletti B.J. and Shimizu N., 1989, Use of the ion microprobe to measure natural abundances of oxygen isotopes in minerals : *US Geol. Surv. Bull.*, **1890**, 129-136.
- Gnaser H. and Hutcheon I. D., 1987, Velocity-dependent isotope fractionation in secondary ion emission : *Physical Rev.*, **B35**, 877-879.

- Gnaser H. and Hutcheon I. D., 1988, The velocity dependence of isotope effects in secondary ion emission : in SIMS VI proc., Benninghoven, A., Huber A. M., and Werner, H. M., editors, John Wiley & Sons, p. 29-32.
- Gnaser H. and Hutcheon I. D., 1988, Preferential emission of lighter isotopes in the initial stage of sputtering. *Surf. Sci.*, **195**, 499-512.
- Goldberg, E. C., Ferron, J., and Passeggi, M. C. G., 1988, Effects of the ion velocity changes on the ionization probability in secondary ion emission. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 75-78.
- Grandjean P. et Albarède F., 1989, Ion probe measurement of rare earth elements in biogenic phosphates : *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3179-3183.
- Grew E.S., Hinthorne J.R. and Marquez N., 1986, Li, Be, B, and Sr in margarite and paragonite from Antarctica : *Am. Mineral.*, **71**, 1129-1134.
- Gries, N.H., and Ruedenauer, F.G., 1975, A quantitative model for the interpretation of secondary ion mass spectra of dilute alloys. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **18**, 111-127.
- Hallwig D., Schactner R. and Sockel H. G., 1981, In Proc. 9th Int. Symp. React. Solids, ed. K. Ryrek, J. Aber, and J. Nowotny. Elsevier.
- Hart S. R., Shimizu N. and Sverjensky D. A., 1981, Lead isotope zoning in galena: an ion microprobe study of a galena crystal from the Black Mountain, Southeast Missouri. *Econ. Geol.* **76**, 1873-1878.
- Hart S. R., Shimizu N. and Sverjensky D. A., 1983, Toward an ore fluid lead isotope "stratigraphy" for galenas from the Viburnum trend, S.E. Missouri, in *proc. International Conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits*, Kisvarsanyi, G., Grant, S.K., Pratt, W.P., and Koenig, J.W., eds, Rolla, Univ. Missouri-Rolla Press, 257-270.
- Hawthorne, F.C., 1981, Amphibole spectroscopy, vibrational spectroscopy, the hydroxyl stretching region. In: *Amphiboles and other hydrous pyriboles - Mineralogy*, (eds D.R. Veblen), Reviews in Mineralogy, Min. Soc. Amer., **9a**, pp. 103-140.
- Hayes J.M. and Schoeller D.A., 1975, High precision pulse counting : limitations and optimal conditions : *Analyt. Chemist.*, **49**, 306-313.
- Hennequin J.F., 1968, *Rev. Phys.*, **29**, 957.
- Hervig R.L., Smith J.V., Steele I.M. and Dawson J.B., 1980, Fertile and barren Al-Cr-Spinel harzburgites from the upper mantle : ion and electron probe analysis of trace elements in olivine and orthopyroxene : relation to lherzolites : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **50**, 41-58.
- Hervig R.L., Kortemeier W.T. and Burt D.M., 1987, Ion microprobe analyses of Li and B in topaz from different environments : *Am. Mineral.*, **72**, 392-396
- Hervig R. L., Dunbar N., Westrich H. R. and Kyle P. R., 1989, Pre-eruptive water content of rhyolitic magmas as determined by ion microprobe analyses of melt inclusions in phenocrysts. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **36**, 293-302.
- Herzog, R.F.K., Poschenrieder W.P. and Satkiewicz F.G., 1973, *Radiat. Eff.*, **18**, 199.
- Hinthorne J.R., Andersen C.A., Conrad R.L. and Lovering J.F., 1979, Single grain $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and U/Pb age determinations with a $10\mu\text{m}$ spatial resolution using the ion microprobe mass analyser : *Chem. Geol.*, **25**, 271-303.
- Hinton R. W. and Long J. V. P., 1979, High resolution ion microprobe measurement of lead isotopes: variations within single zircons from Lac Seul, Northwestern Ontario. *Earth Planet. Sci. Lett.* **45**, 309-325.

- Hinton R. W., Long, J. V. P., Fallick A. E. and Pillinger C. T., 1983, Ion probe measurements of D/H ratios in meteorites : *Lunar Planet. Sci.* **XIV**, 313-314.
- von Hippel A., 1926, *Ann. Phys.*, **81**, 1043.
- Hofker W.H., 1975, Thesis, Université d'Amsterdam.
- Hofmann A.W., Giletti B.J., Hinthorne J.R., Andersen C.A. and Comaford D., 1974, Ion microprobe analysis of a potassium self-diffusion experiment in biotite : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **24**, 48-52.
- Holliger P., 1988, Ages U-Pb définis in situ sur oxydes d'uranium à l'analyseur ionique : méthodologie et conséquences géochimiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* **307**, 367-373.
- Huneke J.C., Armstrong J.T., Wasserburg G.J., 1981, ^{41}K and ^{26}Mg in Allende inclusions and a hint of ^{41}Ca in the early solar system : *Lunar Planet. Sci.*, **XII**, 482-484.
- Huneke J.C., Armstrong J.T., Wasserburg G.J., 1983, FUN with panurge : high mass resolution ion microprobe measurements of Mg in Allende inclusions : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1635-1650.
- Hutcheon I.D., Steele I.M., Solberg T.N., Clayton R.N. and Smith J.V., 1977, Ion probe measurements of excess ^{26}Mg in Allende inclusions : *Meteoritics*, **12**, 262.
- Hutcheon I. D., Steele I. M., Smith J. V. and Clayton R. N., 1978, Ion microprobe, electron microprobe and cathodoluminescence data for Allende inclusions with emphasis on plagioclase chemistry. *Proc. 9th Lunar Sci. Conf.* 1345-1368.
- Hutcheon I. D., 1982, Ion probe magnesium isotopic measurements of Allende inclusions. "Nuclear and chemical dating techniques: interpreting the environmental record", edit. L.A. Curie, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. n° 176, 95-128.
- Ireland T.R., Compston W. and Heydegger H.R., 1985, Titanium isotopic anomalies in hibonites from the Murchidson carbonaceous chondrite : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1989-1993.
- Ishitani T., Shimizu R. and Murata K., 1972, Monte Carlo simulations on scattering of bombarded ions in solids : *Japanese Journal of applied physics*, **11**, 125-133.
- Jambon A. and Semet M. P., 1978, Lithium diffusion in silicate glasses of albite, orthoclase and obsidian composition : an ion probe determination : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **37**, 445-450.
- Jaoul O., Froidevaux C., Durham W.B. and Michaut M., 1980, : Oxygen Self-diffusion in forsterite : implications for the high-temperature creep mechanism : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **47**, 391-397.
- Kröner A. and Todt W., 1988, Single zircon dating constraining the maximum age of the Barbeton greenstone belt, Southern Africa : *J. Geoph. Res.*, **93 B**, 15289-15307.
- Lee T., Papanastasiou D.A., and Wasserburg G.J., 1976, Demonstration of ^{26}Mg in Allende and evidence for ^{26}Al : *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 41-44.
- Lepareur M., 1980, Le micro-analyseur ionique de seconde génération Cameca, modèle 3F. *Rev. Techn. Thomson CSF* **12** (1) 225
- Lindhard J. and Scharff M., 1961, *Phys. Rev.*, **124**, 128.
- Lindhard J., Scharff M. and Schiott H.E., 1963, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vidensk. Selsk.*, **33**.
- Lorin J.C., Havette A. and Slodzian G., 1982, Isotope effects in secondary ion emission : in SIMS III, proceedings, Benninghoven, A., Giber, J., Laszlo, J., and Werner, H. M., editors, Springer Series in Chemical Physics, p. 140-150.

- Lorin J.C., Shimizu N., Christophe-Michel Levy M. and Allegre C.J., 1977, The Mg isotope anomaly in carbonaceous chondrites : an ion probe study : *Meteoritics*, **12**, 299-300.
- Luck J.M. and Allègre C.J., 1983, ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences : *Nature*, **302**, 130-132.
- Luck J.M., Birck J.L. and Allègre C.J., 1980, ^{187}Re - ^{187}Os Systematics in meteorites: early chronology of the solar system and the age of the galaxy : *Nature*, **283**, 256-259.
- Mason R.A., 1982, Trace element distributions between the perthite phases of alkali feldspars from pegmatites : *Mineral. Mag.*, **45**, 101-106.
- Mason R.A., Smith J.V., Dawson J.B. and Treves S.B., 1982, A reconnaissance of trace elements in anorthoclase megacrysts : *Mineral. Mag.*, **46**, 7-11.
- McKeegan K.D., Walker R.M. and Zinner E., 1985, Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1971-1987.
- McKeegan K.D., 1987, Oxygen isotopes in refractory stratospheric dust particles: proof of extraterrestrial origin : *Science*, **237**, 1468-1471.
- McKibben M. A and Eldridge C. S., 1989, Sulfur isotope variations among minerals and aqueous species in the Salton Sea geothermal system : a SHRIMP ion microprobe and conventional study of active ore genesis in a sediment hosted environment. *Am. J. Sci.* **289**, 661-707.
- Medved D.B., Mahadevan P., and Layton J.K., 1963, *Phys. Rev.*, **129**, 2086.
- Meyer C., Anderson D.H., Bradley J.G., 1974, Ion microprobe mass analysis of plagioclase from "non-mare" lunar samples : *Proc. Lunar Sci. Conf. 5th*, 685-706.
- Meyer C., 1978, Ion microprobe mass analysis of plagioclase from "non-mare" lunar samples : *Proc. 9th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 1551-1570.
- Okano J. and Nishimura H., 1984, Energy distribution of secondary ions emitted from silicate minerals : in SIMS IV, proceedings, Benninghoven, A., Okana, J., Shimizu, R., and Werner, H. M., editors, *Chemical Physics* , **36**, Springer, p. 76-78.
- Palmer M.R., Falkner K.K., Turekian K.K. and Calvert S.E., 1988, Sources of Osmium isotopes in manganese nodules : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1197-1202.
- Phinney D., Whitehead B. and Anderson D.H., 1979, Li, Be, and B minerals of a refractory-rich Allende inclusion : *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 10th*, 885-905.
- Pimminger M., Grassenbauer M., Schroll M. and Cerny I., 1984, Microanalysis in galena by secondary ion mass spectrometry for determination of sulfur isotopes. *Anal. Chem.* **56**, 407-411.
- Pivin J.C., Roques-Carmes C. and Slodzian G., 1978, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **26**.
- Pottie R.F., Cocke D.L., and Gingerich K.A., 1973, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **11**.
- Ray G.L., 1980, An ion microprobe study of trace element partitioning between clinopyroxene and liquid in the diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)-albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)-anortite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) system. PhD thesis, Mass. Inst. Technol., Cambridge, 142 pp.
- Reed S. J. B., Scott, E. R. D. and Long, J. V. P., 1979, Ion microprobe analysis of olivine in pallasite meteorites for Nickel : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **43**, 5-12.
- Reed S. J. B and Enright, M. C., 1981, Trace distributions in meteorites determined by ion microprobe analysis : *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **374**, 195-205.
- Reed, S. J. B and Smith D. G. W., 1985, Ion probe determination of rare earth elements in merrillite and apatite in chondrites : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **72**, 238-244.

- Reed S. J. B., 1989, Ion microprobe analysis-a review of geological applications : *Mineral. Mag.*, **53**, 3,24.
- Schiott H.E., 1970, *Radiat. Eff.*, **6**, 107.
- Shimizu N., 1978, Analysis of zoned plagioclase of different magmatic environments : a preliminary ion microprobe study : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **39**, 398-406.
- Shimizu N. and Allegre C. J., 1978, Geochemistry of transition elements in garnet lherzolite nodules in kimberlites : *Contr. Mineral. Petrol.*, **67**, 41-50.
- Shimizu N., Semet M. P. and Allegre C. J., 1978, Geochemical applications of quantitative ion-probe analysis : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1321-1334.
- Shimizu N., 1981, Trace element incorporation into growing augite phenocryst : *Nature*, **289**, 575-577.
- Shimizu N. and Hart S. R., 1982a, Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry : *J. Appl. Phys.*, **53**, 1303-1311.
- Shimizu N. and Hart S. R., 1982b, Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry : *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **10**, 483-526.
- Shimizu N., 1986, Silicon-induced enhancement in secondary ion emission from silicates : *Intern. J. Mass. Spectrom. Ion proc.*, **69**, p.325-338.
- Sigmund P., 1972, Collision theory of displacement damage, ion ranges, and sputtering : *Rev. Roum. Phys.*, **17**, 823-870, 969-1000, 1079-1106.
- Sigmund P., 1981, in Topics in Applied Physics, Vol. 47, Sputtering by Particle Bombardement I, R. Behrisch (Ed.), Springer-Verlag, Berlin
- Simons D.S., Baker J.E. and Evans C.A., 1976, Evaluation of the local thermal equilibrium model for quantitative secondary ion mass spectrometric analysis: *Anal. Chem.*, **48**,1341-48.
- Slodzian G., 1964, Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. Thèse Doc. ès-Sciences Physiques, Fac. Sciences de l'Univ. Paris-Orsay. Annales de Physiques, Masson & Cie, ed., série A, Orsay, 58 p.
- Slodzian G., Lorin, J. C. and Havette A., 1980, Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission : *J. Phys.*, **23**, p. 555-558.
- Slodzian G., 1982, Dependence of ionization yields upon elemental composition; isotopic variations : in SIMS III, proceedings, Benninghoven, A., Giber, J., Laszlo, J., , and Werner, H. M., editors, Chemical Physics v.19, Springer, p. 115-123.
- Soedervall U., Engstroem E. U., Odelius H. and Lodding A., 1988, Isotopes mass effects in secondary ion emission : in SIMS VI, proceedings, Benninghoven, A., Huber A. M., and Werner, H. M., editors, John Wiley & Sons, p. 83-88.
- Sroubek Z., 1988, Formation of secondary ions : in SIMS VI, proceedings, Benninghoven, A., Huber A. M., and Werner, H. M., editors, John Wiley & Sons, p. 25-28.
- Steele I.M. and Lindstrom D.J., 1981, Ni partitioning between diopside and silicate melt : a redetermination by ion microprobe and recognition of an experimental complication : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2177-2183.
- Steele I.M., Hutcheon I.D. and Smith J.V., 1980, Ion Microprobe analysis and petrogenetic interpretations of Li, Mg, Ti, K, Sr, Ba, in lunar pyroxenes : *Proc. 11th Lunar Planet. Sci. Conf.*, 571-590.
- Vander Wood T.B. and Clayton R.N., 1985, Age relationships in the Abitibi greenstone belt : evidence from ion-microprobe determined lead isotope ratios : *J. Geol.*, **93**, 251-270.

- Thompson D. A., 1981, High density cascade effects : *Radiat. Eff.*, **56**, 105-150.
- Townes C.H., 1944, Theory of cathode sputtering in low voltage Gaseous Discharges : *Phys. Rev.*, **65**, 319 -327.
- Vander Wood T.B. and Clayton R.N., 1985, Age relationships in the Abitibi greenstone belt : evidence from ion-microprobe determined lead isotope ratios : *J. Geol.*, **93**, 251-270.
- Williams I.S., Compston W., Black L.P., Ireland T.R., and Foster J.J., 1984, Unsupported radiogenic lead in zircon : a cause of anomalous high Pb-Pb, U-Pb, and Th-Pb ages : *Contr. Mineral. Petrol.*, **88**, 322-327.
- Williams I.S. and Claesson S., 1987, Isotopic evidence for the Precambrian provenance and Caledonian metamorphism of high grade paragneisses from the Seve Nappes, Scandinavian Caledonides : II ion microprobe zircon U-Th-Pb : *Contr. Mineral. Petrol.*, **97**, 205-217.
- Wilson W.D., 1977, Haggmark L.G., and Biersack J.P., *Phys. Rev. B*, **15**, 2458.
- Yu M. L., 1988, A bound-breaking model for the sputtering of secondary ions and excited atoms : in SIMS VI, proceedings, Benninghoven, A., Huber A. M., and Werner, H. M., editors, John Wiley & Sons, p. 83-88.
- Zalm P.C., 1983, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2660.
- Zinner E., 1980, Depth profiling by secondary ion mass spectrometry : *Scanning*, **3**, 57-78.
- Zinner E., McKeegan R. M. and Walker R.M., 1983, Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust : *Nature*, **305**, p. 119-121.
- Zinner E., Ming T. and Anders E., 1989, Interstellar SiC in the Murchisons and Murray meteorites : Isotopic composition of Ne, Xe, Si, C, and N : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, p. 3273-3290.
- Zinner E., 1989, Isotopic measurements with the ion microprobe : *US Geol. Surv. Bull.*, **1890** , 145-162.

Chapitre III

Etude de gisements de la Mississippi Valley :
Viburnum Trend et Tristate, S.E. Missouri.

- A) Mesure des zonations isotopiques en Pb et S
- B) Modélisation de circulations hydrothermales dans des fractures.

ECONOMIC GEOLOGY

AND THE

BULLETIN OF THE SOCIETY OF ECONOMIC GEOLOGISTS

VOL. 81

SEPTEMBER–OCTOBER, 1986

NO. 6

Lead and Sulfur Isotope Microstratigraphy in Galena Crystals from Mississippi Valley-type Deposits*

ETIENNE DELOULE, CLAUDE ALLEGRE,

Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris et Département des Sciences de la Terre, Universités de Paris VI et VII, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

AND BRUCE DOE

U. S. Geological Survey, Isotope Branch, National Center, Mail Stop 981, Reston, Virginia 22025

Abstract

The development of an analytical procedure for lead and sulfur isotope analysis by secondary ion microprobe mass spectrometry allowed us to provide in situ isotopic microanalyses of galena crystals.

We performed analyses across the growth zones of two crystals of galena from Mississippi Valley-type ore deposits, with a spatial resolution of 50 μm and a spacing of 250 μm . These analyses show frequent variations for both lead and sulfur isotope compositions which occurred during the time of the crystal growth. We can demonstrate that, for both elements, these variations involved changes in the sources of the brines which formed the ore deposits. The comparison of lead and sulfur isotope behavior suggests that for the Picher deposit lead and sulfur originated from common sources, whereas for the Buick mine deposit lead and sulfur had separate sources.

The two galenas exhibit rapid and frequent changes in isotopic composition; this suggests numerous and discontinuous inputs of lead and sulfur to the ore deposits. This model agrees well with a physical model for Mississippi Valley-type deposits proposed by Cathles and Smith (1983). The isotopically different sources were probably different sedimentary layers and perhaps basement rocks in the same basin, whose formation waters were channeled in preferred water conduits to the ore deposit location during the subsidence of the basin, allowing mixing between the different sources to occur during the brines' travel.

Introduction

CLASSICAL mass spectrometric studies of lead isotopes in galena from Mississippi Valley-type deposits have shown that such deposits have quite variable isotopic compositions, from an ore deposit scale (Heyl et al., 1966; Doe and Stacey, 1974; Heyl et al., 1974) to an individual crystal scale (Cannon et al., 1963). Sulfur isotope studies have revealed a similar behavior (Ohmoto and Rye, 1979; Sverjensky et al., 1979; Sverjensky, 1981). More recently, the development of lead isotope microanalysis with the secondary ion microprobe mass spectrometer has demonstrated that lead isotope variations in galena exist on microscales (Brevart et al., 1978; Shimizu et al., 1978). With this technique, it is possible, in principle, to set up an isotopic microstratigraphy, both on an ore scale and on a district scale (Hart et al., 1981, 1983). More

recently, sulfur isotope analysis with the ion microprobe has been developed (Deloule et al., 1983; Deloule and Allegre, 1984; Pimminger et al., 1984). We present here a study of both sulfur and lead isotope measurements at the microscale of two galena crystals from different Mississippi Valley-type deposits. The simultaneous use of these two geochemical tracers has provided further insights into the genesis of these ore deposits.

Analytical Procedure

The measurements presented here have been performed over a period of more than a year. With time, successive improvements have been realized both at the instrumental level as well as in terms of our own experience, leading to continuous changes in the analytical procedures.

* IPG contribution 840.

Samples are polished sections of sulfides embedded in a low melting point alloy. As sulfides are conductive, no gold coating has been used.

We worked with "Denise," a Cameca IMS 3f ion microprobe (Lepareur, 1979), with a duoplasmatron as a primary ion source. The vacuum system includes a turbomolecular pump for the duoplasmatron, a cryogenic pump for the sample chamber, and two ion pumps for the mass spectrometer. Under working conditions, the vacuum is $2 \cdot 10^{-8}$ torr in the source and $5 \cdot 10^{-9}$ torr in the collector. The detection system uses an analogue ion multiplier, a Teledyne Phillbrick 1702 amplifier with a $10^{10} \Omega$ resistor, followed by a Hewlett Packard 3456A digital voltmeter (Papanastassiou and Wasserburg, 1969). The magnet is coupled to a peak-switching system. The magnetic field stability, expressed in terms of mass resolution ($M/\Delta M$), is better than 10^5 for a one-hour interval and is near $3 \cdot 10^5$ for a one-day interval.

Though only ^{32}S and ^{34}S isotopes are usually measured for sulfur analysis, we also measured the ^{33}S isotope to get better analytical control. We analyzed sulfur with a mass resolution better than 4,000, which allowed us to separate O_2 and SH ions from S ions. Additionally, we used negatively charged sulfur secondary ions to avoid Zn^{+2} interferences.

The lead isotope composition was analyzed completely, including the measurement of the ^{204}Pb isotope which constitutes only about 1.3 percent of the lead. As the PbH contribution is always very low (the 209/208 ratio is always at the 10^{-5} level), we used a mass resolution of 800 and we employed positively charged secondary ions of lead.

The primary ions employed were, successively, Ar^+ , O^- , and O_2^+ without significant modifications in results. Primary beam intensity ranged from 3 to 5 nA for sulfur and 10 to 15 nA for lead. Secondary beam intensity was in the range of 10^{-4} nA for the ^{32}S and ^{208}Pb isotopes.

Each peak was integrated for a 4- to 8-sec period, while background was integrated for a 4-sec period. Instrumental switching time was 3 sec. Each peak measurement is divided into 200-msec individual measurements and then averaged, discarding the values beyond 2σ . The mass spectrum is scanned six times in a symmetric way for the different isotopic masses. After each scan the two last mass spectra are added and isotopic ratios are calculated. At the end of the six scans, averaged ratios are calculated. A single spot analysis is the average of 12 to 15 successive blocks. Total analysis time per spot is 35 min for sulfur and 45 min for lead.

Successive analyses on the same sample are automated, with sample movements under computer control. Magnetic field calibration is automatically readjusted and all high-voltage values are measured and registered before each block of measurements. For

each profile, we first measured all sulfur analyses and then all lead analyses. The sample position reproducibility between the two sets of analyses is $1 \mu\text{m}$. We developed all the software required for the automated analyses, with the result that the ion probe is able to work alone night and day. As all the analytical parameters are recorded, we could reject analyses performed under unexpected conditions. The rejection rate was up to 50 percent for sulfur isotope analyses, mainly due to focus variation and consequent loss of signal intensity.

Instrumental adjustments

When analyzing light elements such as sulfur by secondary ion microprobe mass spectrometry, the mass discrimination effect during the ionization process is significant, producing a deviation of up to 2 percent amu^{-1} between the true isotopic ratio and the measured one. This deviation may change from 1 to 2 percent amu^{-1} according to the analytical conditions, introducing variations of up to 20 in measured $\delta^{34}\text{S}$ values [$\delta^{34}\text{S} = (1 - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}/^{34}\text{S}/^{32}\text{S}_{\text{standard}}) \cdot 1,000$], if the analytical adjustments are not carefully monitored.

Slodzian et al. (1980) and Shimizu and Hart (1981) showed that important variations of mass discrimination correlated with secondary ion energy for metals and silicates. The same observation holds for sulfur; the $\delta^{34}\text{S}$ measured value changes by 10 units for a 30-V energy offset with a 20-V energy bandpass. Shimizu and Hart (1981) also demonstrated that the isotopic composition of the secondary ions was spatially heterogeneous. The mass discrimination value depends upon the position of the analyzed field relative to the primary beam spot.

Instrumental effects are less important for lead (mean value for the instrumental mass discrimination is $0.27\% \text{amu}^{-1}$) than for sulfur, so we focused our attention on sulfur measurements, assuming that progress in adjustment for sulfur analysis would be reflected in lead isotope analysis.

Instrumental limitations for the stability of the energy window offset and the stability of the spot position are as follows. The secondary ion acceleration voltage stability is better than 1 V for a nominal value of 4,500 V for conductive samples such as sulfides. The electrostatic sector voltage relative stability is about $5 \cdot 10^{-5}$, which is equivalent to an offset stability of 2 V for the energy window. Thus the total stability for the offset of the energy window is about 3 V.

As the primary beam is not perpendicular to the sample surface, this surface has to be strictly planar and perpendicular to the secondary optic axis to obtain a spot independent of the sample position. For the same reason, the primary beam acceleration voltage has to be constant because the primary beam position and focus depend on it. Under normal analytical

conditions, the relative stability of this voltage is never better than 10^{-3} , and is sometimes worse, due to internal ion current instabilities in the duoplasmatron.

In order to have good spatial resolution when starting this work, we performed analyses with a small spot size (10–20 μm), with a 10- to 15- μm primary beam raster, a small contrast aperture, a field aperture larger than the spot size (50 μm), and a 30-V energy window. These conditions allowed us to count all ions emitted in a direction close to the secondary optical axis with a low initial energy. A mass resolution of 5,000 can be easily reached and the ratio between the signal intensity and the crater size is high. Results obtained have a 2σ error better than 2 per mil, and the reproducibility is equal to 2 per mil over a one-day period. But with such adjustments, the measured values are highly sensitive to such things as the beam position, the energy offset stability, and the contrast aperture position. Because all these parameters are not easy to reproduce, the measurement reproducibility is not as good over a longer period; standard measurements over a three-month period yielded mass discrimination values ranging from 2.5 to 1.9 percent amu^{-1} , in spite of trying to maintain reproducible operating conditions.

We also increased the energy window up to 120 V, centered as shown in Figure 1. In this way, most of the ions are accepted by the energy slit, even if the offset value shifts a few volts, and therefore, offset instabilities have less effect on the mass discrimination. We then used the largest contrast aperture to avoid uncontrolled ion selection at this level, with the

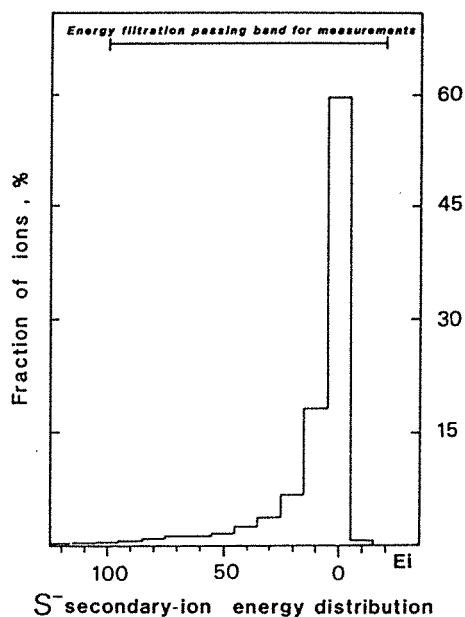


FIG. 1. Distribution of the secondary ion beam intensity as a function of energy offset. The energy window is 10 V. The position of the energy window for isotopic measurement is shown at the top of the figure.

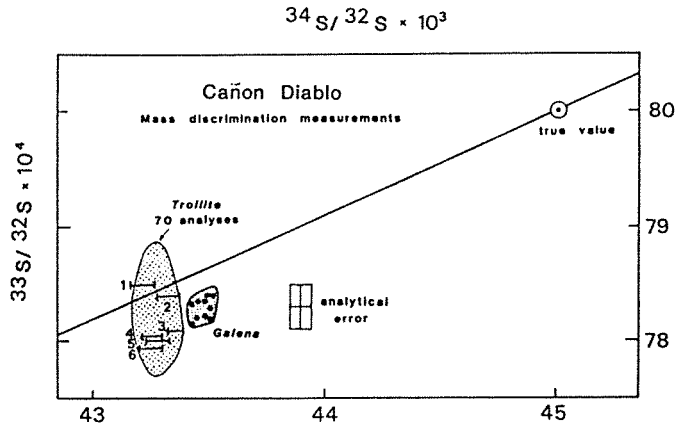


FIG. 2. Reproducibility and calibration of sulfur isotope analyses. The dotted area encloses 70 measurements of Canyon Diablo troilite, measured on six days in a one-month period. The mean value of $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$ and the total variation of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ are reported for each day. True values for Canyon Diablo are $45 \cdot 10^{-3}$ and $8 \cdot 10^{-3}$. The line is the theoretical fractionation line. We also reported measurements of Manitowadge galena, which has the same isotopic composition as Canyon Diablo troilite. The change in the mass discrimination effect is due to matrix effects.

disadvantage of a loss in spatial resolution. In order to preserve a good flat peak at high mass resolution, we selected the smallest field aperture (10- μm diam). Finally, we increased the primary beam intensity to obtain a 60- μm spot, with 30- μm rastering. Small movements of the primary spot relative to the secondary optical axis thus have no effect, and the analyzed field stays in the central part of the spot. Such adjustments are easy to reproduce and the measurements are much less dependent on the electrical instability. The analytical efficiency is, however, not as good because the crater size is increased. Nonetheless, the analytical precision is in the range of ± 1 per mil (or $\delta^{34}\text{S} = \pm 1$) (2σ error) and the reproducibility is about ± 1 per mil on daily duplicates and ± 2 per mil for duplicates on a one-month period (Fig. 2).

For lead isotope analysis, the mass discrimination effects are less important (0.27% amu^{-1}). We operated at a mass resolution of 800, using a 50- μm -wide field diaphragm and a spot size larger than 100 μm , with the same energy window and offset as for sulfur.

Calibration

To test the reproducibility of our sulfur measurements, we used a sample of Canyon Diablo troilite (the international standard for sulfur isotope ratios). The results are shown in Figure 2. As noted above, over a one-day period, which is enough for a whole profile measurement, duplicates stay in a $\delta^{34}\text{S}$ value interval of ± 1 per mil, which is consistent with 2σ errors. On a longer period of a month, the reproducibility stays in a ± 2 per mil interval for 70 troilite analyses. Eldridge et al. (1983) have shown variations

in instrumental isotopic fractionation between different sulfide species. Thus, to calibrate the mass discrimination correction, we used a Manitouwadge galena. With our analytical procedure, the instrumental discrimination effect has a value of 1.85 percent amu^{-1} for galena and 2.1 percent amu^{-1} for troilite.

For lead measurements we used a galena crystal from Aloui (Morocco) as a standard. The lead isotope composition was previously measured by thermal ionization mass spectrometry. Measurements produced in a three-month period are reported in Figure 3. The reproducibility is better than the mean analytical 2σ error ($\pm 0.2\%$). The instrumental mass discrimination correction value is 0.27 ± 0.03 percent amu^{-1} .

Results

We analyzed two different samples, one from the Picher mine (Tristate district, Oklahoma) and the second from the Buick mine (Viburnum Trend, Southeast Missouri district), both Mississippi Valley-type deposits.

Picher galena

Cannon et al. (1963) described important variations in the lead isotope composition of this sample by analyzing seven different parts of a Picher galena crystal by thermal ionization mass spectrometry. The measured isotopic ratios ranged from 21.2 to 22.4 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The authors interpreted this variation as a continuous variation in the isotopic composition of the lead source, due to radiogenic lead generated by natural radioactive decay of uranium and thorium during crystal growth. Brevart et al. (1978) and Shimizu et al. (1978) carried out lead isotope microanalysis on this same crystal, using an ion probe. The

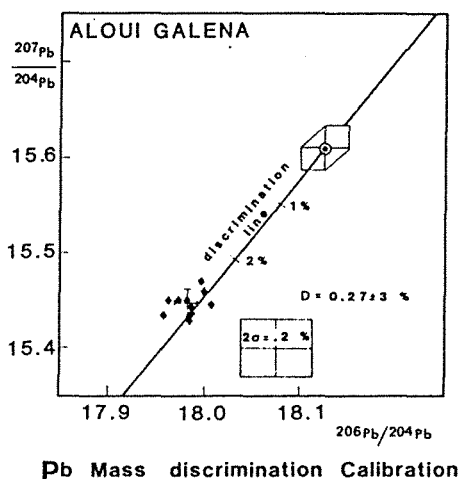


FIG. 3. Calibration of lead isotope measurements. Reported measurements are from a three-month period. Accepted mass spectrometry values are 18.125 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and 15.62 for $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

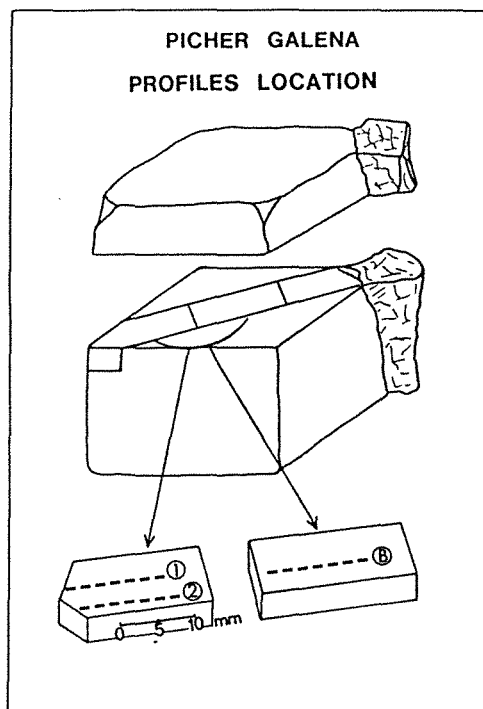


FIG. 4. Localization of the two measured profiles of the Picher galena.

higher spatial resolution of their measurements allowed them to show that the variations in lead isotope composition are not regular but oscillate around a mean trend. This kind of variation implies a mixing in variable proportions between at least two lead sources with different isotopic compositions during ore genesis.

Sampling and analysis positions are indicated in Figure 4. The lead isotope ratios measured on the two parallel profiles 1 and 2, each 16 mm in length and 5 mm between each other, are reported in Figures 5 and 6 and Tables 1 and 2. The total variations along the profiles are not very large: 22.1 to 22.4 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15.75 to 15.90 for $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and 40.7 to 41.3 for $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. These variations can be separated into two parts: radiogenic isotopic abundances which increase in general from the inner part to the outer part of the crystal (from right to left in the figures); and, in detail, isotopic ratio variations which are not regular—indeed, there are many isotopic oscillations, the amplitudes of which are almost as important as the overall variation on the profile.

The oscillations are significant compared to the 2σ errors and the reproducibility of our measurements (respectively 0.05, 0.04, and 0.1 in absolute values). The highest values measured at the outer part of the crystal are in good agreement with the highest values given by Cannon et al. (1963).

At first, the two parallel profiles seem rather dissimilar, which seems inconsistent with the Hart et al.

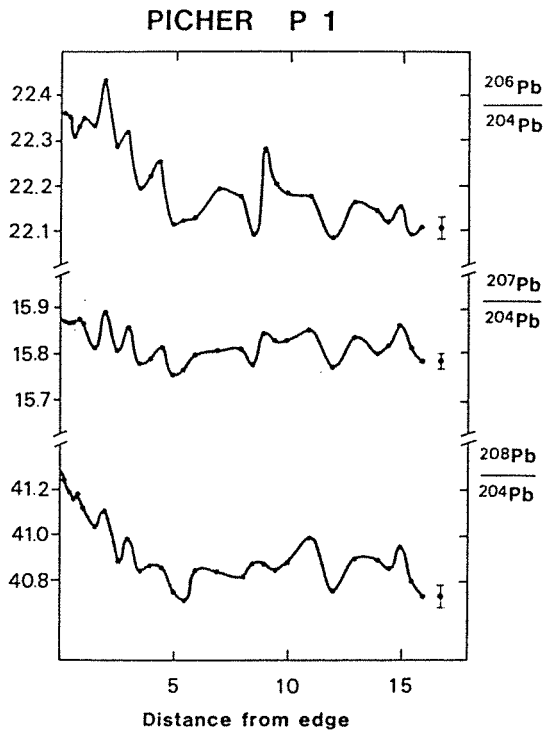


FIG. 5. Lead isotope evolution of profile 1, Picher galena. Analysis frequency is 0.5 mm.

(1983) idea of an isotopic stratigraphy inside the crystal. Direct comparison between these two profiles, however, is limited by at least two factors: (1) they are located on each side of a corner of the crystal cube (Fig. 4) and thus belong to two different crystal faces—galena cubes rarely grow symmetrically and the two profiles may actually have been crossing rather dissimilar growth zones; and (2) the sampling is discontinuous, with a sampling step of 0.5 mm in the first case and 0.25 mm in the second—the description of a discontinuous process thus may be dependent on the spatial resolution of the sampling.

To eliminate this sampling step problem, we filtered these data by a Fourier series calculation to keep only the long wavelength. The filtered curves for the two $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ profiles are presented in Figure 7. We can see that most of the extremes on the two curves are well correlated spatially, which means that the progression of the most important variations is the same on both profiles.

The comparison of the two profiles (Figs. 5 and 6) gives other information about the frequency of the isotopic changes in the galena crystal. On the first profile the spatial resolution is 0.5 mm and is not high enough to describe all the isotopic variations. On the second profile, the spatial resolution is 0.25 mm and the analysis frequency does not mask the inherent isotopic variations. Thus, we can infer that an individual period of crystal growth with a constant lead

isotope composition corresponds to a crystal increase from some hundreds of micrometers to a few millimeters for this part of the crystal.

We performed a third profile in a more inner part of the crystal (Fig. 4, profile B). The results are reported in Table 3 and plotted in a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $\delta^{34}\text{S}$ diagram (Fig. 8). The lead isotope evolution for this profile is rather different from the first profiles, showing two successive domains with almost constant lead isotope ratios. The first domain, 21 to 25 mm from the crystal edge, shows values of about 22.0 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 15.9 for $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and 41.1 for $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The second one, 25 to 35 mm from the crystal edge, has values around 21.8, 15.85, and 40.85, respectively. Only minor variations show up in this profile, and only in the second part of it. We must notice that the spatial resolution was smaller (0.5 mm) than for the first profiles.

In Figure 9 all these measurements are reported in a lead-lead diagram. This representation leads to some new remarks. For the two first profiles (0–16 mm), the data points do not fall on a single line and the dispersion of the data relative to a single trend is clearly larger than the analytical dispersion. Hence, the lead isotope compositions of the successive growing parts of the galena do not result from mixing between only two end members, but they require mixing between at least three end members with distinct isotopic compositions. In addition, the inner part and

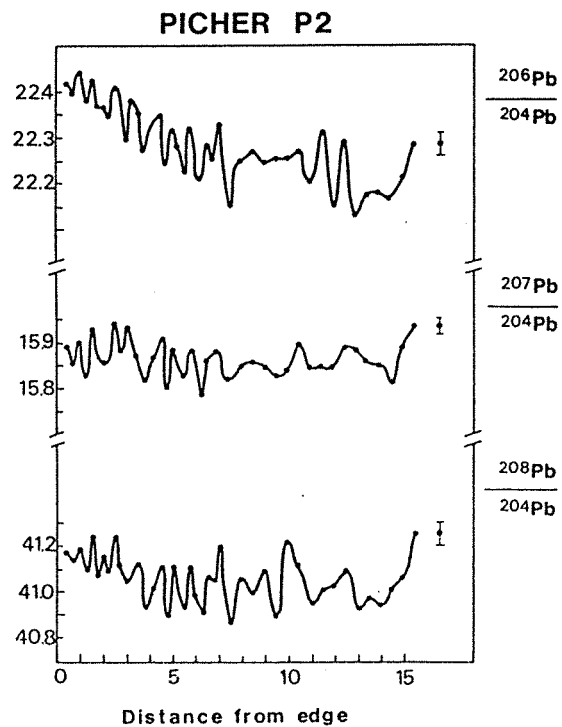


FIG. 6. Lead isotope evolution of profile 2, Picher galena. Analysis frequency is 0.25 mm.

TABLE 1. Lead Isotope Compositions (‰), Picher Profile 1

| Position | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 200 | 22.47 3 | 16.02 2 | 41.71 2 | 0.7139 2 | 1.885 1 |
| 400 | 22.49 3 | 16.00 2 | 41.61 4 | 0.7123 3 | 1.851 2 |
| 600 | 22.48 2 | 16.00 3 | 41.58 4 | 0.7133 5 | 1.851 3 |
| 800 | 22.44 3 | 16.00 3 | 41.56 4 | 0.7137 6 | 1.853 1 |
| 1000 | 22.46 2 | 16.01 3 | 41.60 4 | 0.7135 6 | 1.853 2 |
| 1200 | 22.49 3 | 15.98 2 | 41.52 4 | 0.7110 4 | 1.847 4 |
| 1400 | 22.32 3 | 15.90 3 | 41.03 3 | 0.7121 2 | 1.840 2 |
| 1600 | 22.42 6 | 15.98 6 | 41.03 10 | 0.7114 7 | 1.842 3 |
| 1800 | 22.41 5 | 15.94 4 | 41.34 9 | 0.7124 9 | 1.847 2 |
| 2000 | 22.42 3 | 15.97 3 | 41.42 7 | 0.7120 7 | 1.847 2 |
| 2200 | 22.34 4 | 15.91 4 | 41.37 8 | 0.7123 6 | 1.849 1 |
| 2400 | 22.48 5 | 16.02 3 | 41.45 9 | 0.7129 8 | 1.845 2 |
| 2600 | 22.30 4 | 15.85 3 | 41.12 10 | 0.7119 9 | 1.843 3 |
| 2800 | 22.53 8 | 16.03 7 | 41.60 15 | 0.7117 8 | 1.846 3 |
| 3000 | 22.49 4 | 15.98 3 | 41.53 8 | 0.7132 11 | 1.847 2 |
| 3200 | 22.35 4 | 15.92 4 | 41.20 8 | 0.7142 8 | 1.848 2 |
| 3400 | 22.42 6 | 16.00 5 | 41.54 10 | 0.7132 8 | 1.848 2 |
| 3600 | 22.49 6 | 15.99 5 | 41.38 9 | 0.7112 8 | 1.846 3 |
| 3800 | 22.32 5 | 15.88 4 | 41.19 8 | 0.7127 6 | 1.847 2 |
| 4000 | 22.32 4 | 15.93 3 | 41.19 8 | 0.7127 8 | 1.847 2 |
| 4200 | 22.38 5 | 15.92 4 | 41.34 11 | 0.7134 12 | 1.847 3 |
| 4400 | 22.37 6 | 15.91 5 | 41.59 10 | 0.7110 14 | 1.846 3 |
| 4600 | 22.22 4 | 15.85 3 | 41.11 7 | 0.7140 6 | 1.850 2 |
| 4800 | 22.21 7 | 15.80 6 | 41.02 16 | 0.7132 8 | 1.847 2 |
| 5000 | 22.39 5 | 16.00 3 | 41.41 8 | 0.7140 7 | 1.849 2 |
| 5200 | 22.35 7 | 15.98 6 | 41.31 15 | 0.7136 8 | 1.850 2 |
| 1700 | 22.46 5 | 15.94 3 | 41.43 9 | 0.7102 1 | 1.846 2 |
| 2200 | 22.57 4 | 16.03 2 | 41.51 8 | 0.7101 5 | 1.842 1 |
| 2700 | 22.41 5 | 15.93 3 | 41.25 7 | 0.7114 7 | 1.844 1 |
| 3200 | 22.46 5 | 15.99 3 | 41.40 10 | 0.7117 10 | 1.848 3 |
| 3700 | 22.31 4 | 15.92 4 | 41.23 12 | 0.7130 10 | 1.843 2 |
| 4200 | 22.35 6 | 15.92 4 | 41.27 12 | 0.7131 10 | 1.851 2 |
| 4700 | 22.39 5 | 15.95 4 | 41.27 10 | 0.7130 7 | 1.849 3 |
| 5200 | 22.23 5 | 15.87 3 | 41.14 12 | 0.7121 10 | 1.848 3 |
| 5700 | 22.28 5 | 15.88 4 | 41.11 10 | 0.7142 11 | 1.850 2 |
| 6200 | 22.29 6 | 15.93 4 | 41.25 12 | 0.7148 8 | 1.854 2 |
| 7200 | 22.33 5 | 15.94 5 | 41.23 10 | 0.7132 5 | 1.848 2 |
| 8200 | 22.30 4 | 15.94 3 | 41.20 8 | 0.7128 10 | 1.848 2 |
| 9200 | 22.42 6 | 15.97 4 | 41.28 10 | 0.7114 5 | 1.844 1 |
| 10200 | 22.31 4 | 15.95 3 | 41.28 6 | 0.7150 7 | 1.848 1 |
| 11200 | 22.31 6 | 15.99 4 | 41.39 10 | 0.7153 7 | 1.852 1 |
| 12200 | 22.21 4 | 15.88 3 | 41.13 8 | 0.7160 7 | 1.854 1 |
| 13200 | 22.29 3 | 15.96 3 | 41.30 9 | 0.7161 5 | 1.852 1 |
| 14200 | 22.28 5 | 15.92 4 | 41.29 9 | 0.7159 8 | 1.852 1 |
| 15200 | 22.29 6 | 16.00 4 | 41.35 12 | 0.7169 6 | 1.856 2 |
| 16200 | 22.23 5 | 15.90 4 | 41.09 15 | 0.7158 9 | 1.856 2 |
| 15700 | 22.21 4 | 15.93 3 | 41.18 9 | 0.7170 4 | 1.854 1 |
| 14700 | 22.23 6 | 15.95 5 | 41.23 12 | 0.7164 9 | 1.854 2 |
| 9700 | 22.33 6 | 15.95 5 | 41.24 15 | 0.7132 14 | 1.849 3 |
| 8700 | 22.21 8 | 15.90 7 | 41.28 18 | 0.7155 13 | 1.855 4 |

Positions are relative to the outer edge of the crystal; each isotopic ratio is followed by the analytical 2σ error

the outer part of the profiles correspond to two isotopic domains on the lead-lead diagram. Analyses from the inner part plot in a relatively high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ domain, whereas analyses from the outer part plot in a second domain, ranging between a low $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and low $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ end member to a high $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and high $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ end member. The separation between these two do-

ains occurs about 5 mm from the outer end of the profiles. The variations in lead isotope composition are thus related to two different processes. We suggest that rapid isotope variations are due to variations in the mixing proportions between different lead sources whereas less frequent isotopic variations are related to changes in these lead sources themselves.

The third profile measurements plot in two clearly

TABLE 2. Lead and Sulfur Isotope Compositions (%), Picher Profile 2

| Position | $\delta^{34}\text{S}$ | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | | | | | |
|----------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|----|--------|----|-------|---|
| 9500 | -11.1 | 1.0 | 22.50 | 4 | 15.98 | 3 | 41.42 | 7 | 0.7099 | 5 | 1.840 | 1 |
| 9250 | -11.1 | 1.0 | 22.47 | 4 | 15.95 | 2 | 41.38 | 8 | 0.7102 | 5 | 1.842 | 2 |
| 9000 | -10.8 | 0.5 | 22.53 | 5 | 16.00 | 5 | 41.43 | 16 | 0.7116 | 6 | 1.842 | 2 |
| 8750 | -9.6 | 1.0 | 22.45 | 6 | 15.93 | 2 | 41.34 | 88 | 0.7110 | 4 | 1.843 | 1 |
| 8500 | -11.5 | 1.0 | 22.51 | 5 | 16.03 | 2 | 41.49 | 10 | 0.7121 | 18 | 1.842 | 2 |
| 8250 | -11.5 | 1.0 | 22.45 | 6 | 15.96 | 5 | 41.31 | 10 | 0.7106 | 9 | 1.839 | 2 |
| 8000 | -9.2 | 1.7 | 22.44 | 2 | 15.95 | 3 | 41.40 | 7 | 0.7101 | 6 | 1.842 | 2 |
| 7750 | -11.3 | 1.2 | 22.43 | 3 | 15.95 | 1 | 41.33 | 6 | 0.7114 | 8 | 1.842 | 2 |
| 7500 | -11.1 | 1.4 | 22.50 | 4 | 16.04 | 5 | 41.48 | 6 | 0.7115 | 10 | 1.846 | 4 |
| 7250 | -11.3 | 0.7 | 22.47 | 4 | 15.97 | 4 | 41.33 | 5 | 0.7115 | 10 | 1.846 | 4 |
| 7000 | -10.8 | 1.0 | 22.37 | 6 | 15.97 | 4 | 41.28 | 13 | 0.7109 | 7 | 1.841 | 2 |
| 6750 | -10.1 | 1.9 | 22.31 | 6 | 15.97 | 3 | 41.37 | 4 | 0.7142 | 11 | 1.852 | 2 |
| 6500 | -9.2 | 1.0 | 22.43 | 4 | 15.95 | 3 | 41.37 | 4 | 0.7102 | 6 | 1.844 | 5 |
| 6250 | -9.6 | 1.2 | 22.35 | 4 | 15.91 | 3 | 41.16 | 7 | 0.7120 | 6 | 1.845 | 1 |
| 6000 | -12.0 | 1.2 | 22.39 | 5 | 15.95 | 2 | 41.28 | 4 | 0.7123 | 9 | 1.847 | 2 |
| 5750 | -11.1 | 1.7 | 22.42 | 7 | 15.97 | 4 | 41.23 | 7 | 0.7123 | 7 | 1.844 | 1 |
| 5500 | -11.1 | 1.2 | 22.43 | 4 | 16.01 | 2 | 41.36 | 4 | 0.7124 | 6 | 1.842 | 1 |
| 5250 | -10.3 | 1.0 | 22.31 | 4 | 15.90 | 3 | 41.12 | 6 | 0.7116 | 5 | 1.844 | 2 |
| 5000 | -9.2 | 1.0 | 22.39 | 6 | 15.98 | 3 | 41.38 | 8 | 0.7120 | 7 | 1.845 | 1 |
| 4750 | -10.3 | 1.0 | 22.35 | 3 | 15.95 | 4 | 41.27 | 7 | 0.7128 | 5 | 1.846 | 1 |
| 4500 | -8.0 | 1.2 | 22.30 | 5 | 15.93 | 3 | 41.17 | 4 | 0.7137 | 11 | 1.846 | 2 |
| 4250 | -7.5 | 1.0 | 22.40 | 6 | 15.98 | 2 | 41.36 | 10 | 0.7135 | 8 | 1.847 | 2 |
| 4000 | -8.7 | 1.0 | 22.29 | 4 | 15.93 | 3 | 41.17 | 6 | 0.7139 | 7 | 1.846 | 2 |
| 3750 | -8.4 | 1.4 | 22.29 | 5 | 15.87 | 3 | 41.15 | 7 | 0.7130 | 8 | 1.849 | 2 |
| 3500 | -7.7 | 1.2 | 22.36 | 4 | 15.97 | 2 | 41.32 | 9 | 0.7147 | 6 | 1.847 | 2 |
| 3250 | -9.6 | 0.7 | 22.33 | 5 | 15.97 | 3 | 41.31 | 10 | 0.7144 | 14 | 1.849 | 3 |
| 3000 | -7.7 | 1.0 | 22.42 | 5 | 15.98 | 4 | 41.46 | 6 | 0.7142 | 5 | 1.847 | 1 |
| 2500 | -8.9 | 1.2 | 22.23 | 4 | 15.92 | 3 | 41.10 | 8 | 0.7157 | 5 | 1.848 | 3 |
| 2000 | -8.0 | 1.2 | 22.33 | 4 | 15.95 | 3 | 41.31 | 7 | 0.7146 | 5 | 1.848 | 1 |
| 1500 | -8.4 | 1.2 | 22.35 | 5 | 15.96 | 3 | 41.23 | 6 | 0.7140 | 5 | 1.848 | 2 |
| 1000 | -7.7 | 1.2 | 22.32 | 3 | 15.95 | 3 | 41.35 | 6 | 0.7139 | 12 | 1.850 | 2 |
| 500 | -8.2 | 1.0 | 22.34 | 6 | 15.92 | 5 | 41.13 | 7 | 0.7143 | 6 | 1.850 | 2 |
| 0 | -8.0 | 1.2 | 22.33 | 5 | 15.93 | 2 | 41.37 | 7 | 0.7139 | 5 | 1.847 | 2 |
| -500 | -8.7 | 1.0 | 22.36 | 3 | 15.99 | 2 | 41.33 | 5 | 0.7150 | 3 | 1.850 | 1 |
| -1000 | -8.2 | 1.2 | 22.28 | 4 | 15.94 | 2 | 41.18 | 7 | 0.7147 | 6 | 1.850 | 1 |
| -1500 | -8.0 | 1.0 | 22.35 | 5 | 15.97 | 3 | 41.27 | 11 | 0.7141 | 5 | 1.851 | 2 |
| -2000 | -7.5 | 0.7 | 22.23 | 4 | 15.94 | 3 | 41.28 | 11 | 0.7147 | 6 | 1.851 | 1 |
| -2500 | -8.2 | 1.0 | 22.38 | 3 | 15.99 | 3 | 41.35 | 5 | 0.7149 | 6 | 1.850 | 1 |
| -3000 | -8.4 | 1.7 | 22.26 | 2 | 15.94 | 2 | 41.38 | 3 | 0.7171 | 4 | 1.861 | 2 |
| -3500 | -8.9 | 1.4 | 22.26 | 5 | 15.95 | 4 | 41.22 | 6 | 0.7149 | 9 | 1.850 | 2 |
| -4000 | -7.5 | 2.1 | 22.27 | 3 | 15.96 | 2 | 41.19 | 7 | 0.7156 | 6 | 1.850 | 1 |
| -4500 | -8.9 | 2.1 | 22.26 | 4 | 16.00 | 2 | 41.51 | 4 | 0.7182 | 8 | 1.861 | 2 |

Positions are relative to the outer edge of the crystal; each isotopic ratio is followed by the analytical 2 error

distinct domains, with small internal dispersion. For this part of the crystal, the lead isotope variations are then clearly related to the second variation mode described just above. We point out that the lead composition of the 5- to 16-mm domain may result from a mixing between the lead composition of the 0- to 5-mm domain and the one of the inner part of the crystal (20–35 mm). The whole-lead isotope composition measured in these three profiles may then result from mixing of three end members, with inferred values for the end members as given in Table 4. But the low dispersion of the lead isotope ratios in the 21- to 25-mm and 25- to 36-mm domains suggests that each one of them is related to a corresponding

lead source, and thus, that there are more than three different sources.

We performed sulfur isotope analyses on the second and third profiles, with the same spatial resolution as for lead. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and the $\delta^{34}\text{S}$ variations along profile 2 are shown in Figure 10. The $\delta^{34}\text{S}$ values range from -9 to -12 (Table 2). The $\delta^{34}\text{S}$ evolution can be separated into two different parts. The inner part (right-hand side, Fig. 10) has a $\delta^{34}\text{S}$ value of -9 , constant within analytical errors. The outer part (left-hand side, Fig. 10) has a $\delta^{34}\text{S}$ value of -12 , with some local variations. The separation is located 5 mm from the outer end of the profile. We conclude that the main variation of the $\delta^{34}\text{S}$ value on the profile is spa-

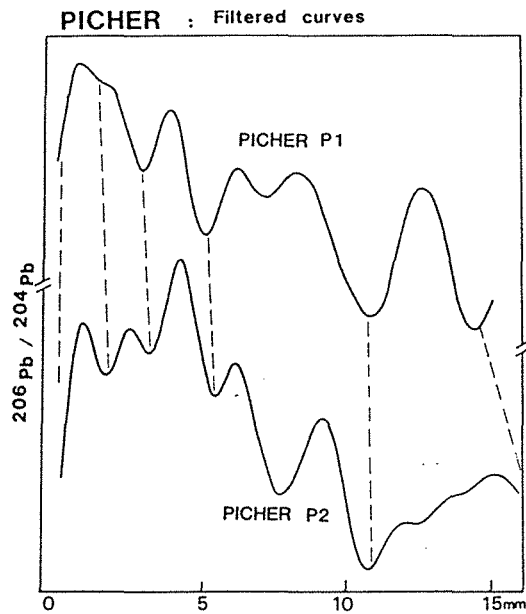


FIG. 7. Smoothed $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ evolution curves for profiles 1 and 2, Picher galena. Smoothing is obtained by calculating the coefficients of the Fourier series associated with each profile, and using only the low frequency terms.

tially related to a major change in the lead isotope composition (Fig. 10). On the other hand there are no systematic sulfur isotope variations associated with the more rapid lead isotope variations. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and the $\delta^{34}\text{S}$ variations along profile B are shown in Figure 8. The $\delta^{34}\text{S}$ values range from -6 to -11 (Table 3). As noted previously, small-scale variations of the sulfur isotopes do not seem to be related to the behavior of the lead isotopes. But the two domains defined by the lead isotope composition correspond to two distinct domains for sulfur isotopes. In the first part of the profile (21–25 mm), the $\delta^{34}\text{S}$ exhibits a constant value of -10 . In the second part of the profile (25–35 mm), the $\delta^{34}\text{S}$ values range from -1 to -6 , with random variations.

Buick mine

Several studies have been carried out on the district of the Buick mine (Viburnum Trend, Southeast Missouri district), the most recent of which has been by Sverjensky (1981). Large variations in lead and sulfur isotope compositions have been pointed out on both a regional and a single sample scale. Using lead and

TABLE 3. Lead and Sulfur Isotope Composition (‰), Picher Profile B

| Position | $\delta^{34}\text{S}$ | | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | |
|----------|-----------------------|-----|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| 0 | -10.8 | 0.7 | 22.02 | 4 | 15.93 | 2 | 41.15 | 7 | 0.7231 | 7 | 1.868 | 3 |
| 500 | -10.6 | 0.5 | 22.02 | 2 | 15.92 | 1 | 41.06 | 3 | 0.7224 | 3 | 1.865 | 1 |
| 1000 | -10.1 | 0.5 | 22.02 | 2 | 15.92 | 1 | 41.09 | 4 | 0.7227 | 2 | 1.865 | 1 |
| 1500 | -10.6 | 1.0 | 22.03 | 2 | 15.92 | 1 | 41.10 | 3 | 0.7227 | 2 | 1.865 | 1 |
| 2000 | -10.6 | 0.5 | 22.01 | 2 | 15.91 | 1 | 41.02 | 3 | 0.7227 | 3 | 1.864 | 1 |
| 2500 | -9.9 | 0.5 | 22.02 | 1 | 15.92 | 1 | 41.05 | 3 | 0.7227 | 3 | 1.864 | 1 |
| 3000 | -9.9 | 0.7 | 22.02 | 2 | 15.93 | 1 | 41.05 | 4 | 0.7225 | 2 | 1.865 | 1 |
| 3500 | -9.9 | 0.5 | 22.04 | 1 | 15.93 | 1 | 41.08 | 2 | 0.7223 | 2 | 1.864 | 2 |
| 4000 | -8.4 | 0.7 | 21.83 | 2 | 15.88 | 2 | 40.91 | 4 | 0.7285 | 2 | 1.875 | 1 |
| 4500 | -9.4 | 0.7 | 21.83 | 1 | 15.91 | 1 | 40.92 | 3 | 0.7285 | 2 | 1.874 | 1 |
| 5000 | -9.6 | 0.7 | 21.83 | 2 | 15.92 | 1 | 40.95 | 3 | 0.7290 | 2 | 1.876 | 1 |
| 5500 | -7.2 | 0.5 | 21.82 | 1 | 15.90 | 1 | 40.91 | 2 | 0.7288 | 2 | 1.875 | 1 |
| 6000 | -7.7 | 1.2 | 21.84 | 2 | 15.91 | 1 | 40.94 | 2 | 0.7284 | 2 | 1.875 | 1 |
| 6500 | -7.0 | 0.7 | 21.82 | 1 | 15.88 | 1 | 40.89 | 3 | 0.7284 | 3 | 1.874 | 1 |
| 7000 | -9.4 | 0.7 | 21.82 | 1 | 15.90 | 1 | 40.89 | 3 | 0.7289 | 2 | 1.874 | 1 |
| 7500 | -8.0 | 0.5 | 21.83 | 2 | 15.91 | 1 | 40.92 | 2 | 0.7292 | 3 | 1.875 | 1 |
| 8000 | -8.0 | 0.5 | 21.83 | 1 | 15.91 | 1 | 40.91 | 3 | 0.7291 | 3 | 1.875 | 1 |
| 8500 | -8.7 | 0.5 | 21.81 | 2 | 15.88 | 1 | 40.89 | 3 | 0.7288 | 2 | 1.874 | 1 |
| 9000 | -9.4 | 0.7 | 21.84 | 1 | 15.90 | 1 | 40.89 | 3 | 0.7282 | 2 | 1.873 | 1 |
| 9500 | -9.2 | 1.0 | 21.83 | 2 | 15.88 | 1 | 40.86 | 3 | 0.7283 | 2 | 1.873 | 1 |
| 10000 | -11.1 | 1.0 | 21.85 | 3 | 15.88 | 2 | 40.89 | 4 | 0.7277 | 3 | 1.872 | 1 |
| 10500 | -8.2 | 1.0 | 21.85 | 2 | 15.90 | 1 | 40.88 | 4 | 0.7276 | 2 | 1.872 | 1 |
| 11000 | -8.2 | 0.5 | 21.84 | 2 | 15.88 | 1 | 40.88 | 3 | 0.7272 | 2 | 1.871 | 1 |
| 11500 | -8.0 | 1.0 | 21.88 | 4 | 15.90 | 2 | 40.91 | 3 | 0.7274 | 2 | 1.870 | 1 |
| 12000 | -8.4 | 1.2 | 21.86 | 2 | 15.90 | 1 | 40.89 | 5 | 0.7271 | 3 | 1.870 | 1 |
| 12500 | -6.3 | 0.5 | 21.83 | 2 | 15.86 | 2 | 40.83 | 3 | 0.7272 | 4 | 1.871 | 1 |
| 13000 | -6.5 | 1.0 | 21.84 | 2 | 15.86 | 1 | 40.82 | 3 | 0.7274 | 5 | 1.870 | 1 |
| 13500 | -7.2 | 1.7 | 21.81 | 2 | 15.86 | 2 | 40.81 | 4 | 0.7272 | 3 | 1.870 | 1 |
| 14000 | -7.5 | 1.7 | 21.83 | 3 | 15.87 | 2 | 40.83 | 6 | 0.7271 | 5 | 1.870 | 2 |
| 14500 | -6.5 | 1.2 | 21.84 | 3 | 15.85 | 2 | 40.79 | 4 | 0.7266 | 5 | 1.877 | 2 |

Positions are relative to the outer edge of the crystal; each isotopic ratio is followed by the analytical 2σ error

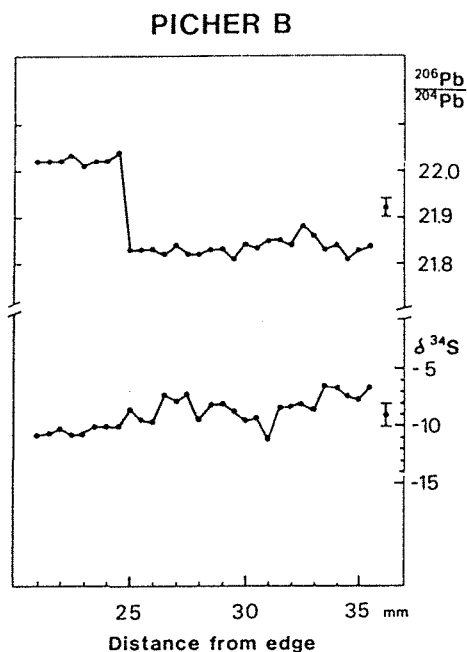


FIG. 8. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $\delta^{34}\text{S}$ evolution for profile B, Picher galena.

sulfur isotope analyses performed on little fragments of galena crystals, Sverjensky et al. (1979) and Sverjensky (1981) suggested a linear relationship between the lead and sulfur isotope compositions. This correlation allowed the proposal of a genetic model involving mixing between two distinct sources, one with highly radiogenic lead and low $\delta^{34}\text{S}$ values, the other with less radiogenic lead and high $\delta^{34}\text{S}$ values. Hart et al. (1981, 1983) demonstrated the possibility of establishing an isotopic microstratigraphy at the ore deposit scale by comparing $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ profiles of different samples from the same orebody. Sverjensky (1981) established a $\delta^{34}\text{S}$ zonation for a single crystal (fig. 19, p. 1860).

We also performed a stratigraphic traverse on a cuboctahedral galena crystal from the Buick mine (sample 19J1-1, from Hart et al., 1983). The profile length is 7 mm, which includes the whole of the crystal. The lead isotope ratio variations are reported in Figure 11 and Table 5. The spatial resolution is 0.25 mm. The first result of note is the wide isotopic variation exhibited by this crystal, being a factor of two more than in the Picher galena. Thus, for a profile length half as long as the one for the Picher sample, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ranges from 20.3 to 21.1, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 15.65 to 15.9, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 39.0 to 40.0. During crystal growth, the radiogenic lead abundance is decreasing (left-hand side, Fig. 11). The evolution curves are not regular but display three graduated steps characterized by small internal variations and sharp decreases of radiogenic isotope abundances between each step. It should be noted

that the $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ profile is in good agreement with that measured by Hart et al. (1983).

Moreover, in a $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ versus $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram (Fig. 12), the three distinct growth steps correspond to three analytically separable individual isotopic domains which are colinear. The outermost part of the crystal plots in a distinct isotopic domain, which, however, is not colinear with the other three domains. In Figure 12 the data reported are from two parallel profiles, which, although 2 mm in distance from each other, yield quite similar results.

The $\delta^{34}\text{S}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ evolution along the second profile is reported in Figure 13 and Table 6. The sulfur measurements have been duplicated all along the profile, and the observed deviation between duplicates is always less or equal to the analytical error ($\pm 1\%$). The $\delta^{34}\text{S}$ values range from 10 to 21 in the profile. This result is in agreement with the range given by Sverjensky (1981) for both cubic and octahedral galenas from the Viburnum Trend, namely, 4 to 21 per mil. In contrast with the latter measurements, however, we observed no good correlation between the lead and sulfur isotope ratios, although the highest $\delta^{34}\text{S}$ values go with the less radiogenic lead (Fig. 14). The spatial resolution of our measurements is higher than Sverjensky's (we sampled a few thousand μm^3 for each spot) and we have performed many more analyses on a single crystal. As in the case of the lead, this larger amount of data shows more variation. The $\delta^{34}\text{S}$ values exhibit large variations on a very small scale in the outer part of the crystal (left-

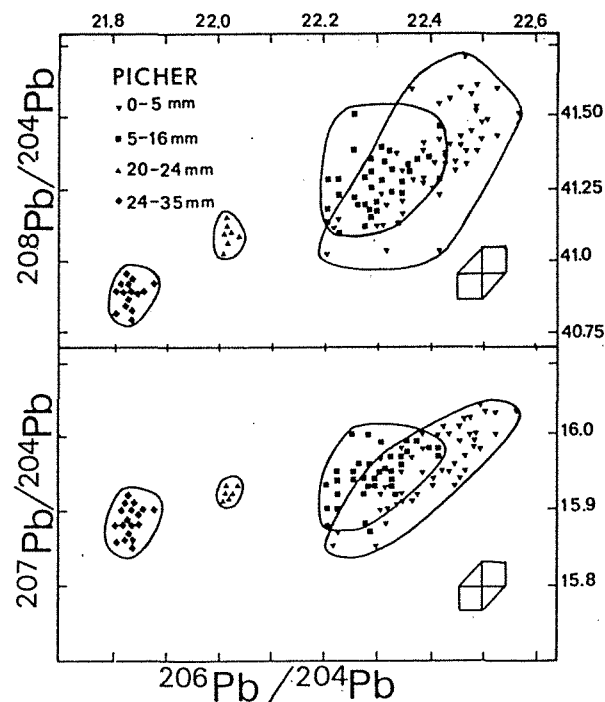


FIG. 9. Lead-lead diagram for the Picher galena. Data from profiles 1, 2, and 3 are reported.

TABLE 4. Estimated Isotopic Compositions (‰) of the Mixing End Members for the Picher Galena Crystal

| Isotopic ratio | Mixing end members | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|---------------|----------------|--------|--------|
| | Pole A | | | Pole B | Pole C |
| | One pole | Two poles | | | |
| $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | 21.6 | 21.6 | 22.0 | 22.5 | 22.6 |
| $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | 15.8 | 15.8 | 15.9 | 15.85 | 16.05 |
| $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | 40.8 | 40.8 | 41.0 | 41.0 | 41.8 |
| $\delta^{34}\text{S}$ values | -6.0 to -12.0 | -6.0 to -12.0 | -10.0 to -12.0 | -8.0 | -8.0 |

hand side, Fig. 13) and almost no variation in the inner part of the crystal (right-hand side). The major variations occur where lead isotope domains 1 and 2 (Fig. 11) overlap, which may indicate that one of these mineralizations had a $\delta^{34}\text{S}$ value different from the other. These results also show that it is important to measure ^{204}Pb and not to ignore it.

Discussion

The results presented above yield a continuous record of the variations in isotopic ratios across the growth zones of two crystals, i.e., during the duration of the galena stage of ore formation. This record suggests that several isotopically different sources are involved, that each of these has a relative contribution with time, and that an interrelationship exists between the lead and sulfur sources. On the other hand, as the measurements presented here concern galena only, and not the surrounding host rocks, we have no new evidence for identifying the possible sources.

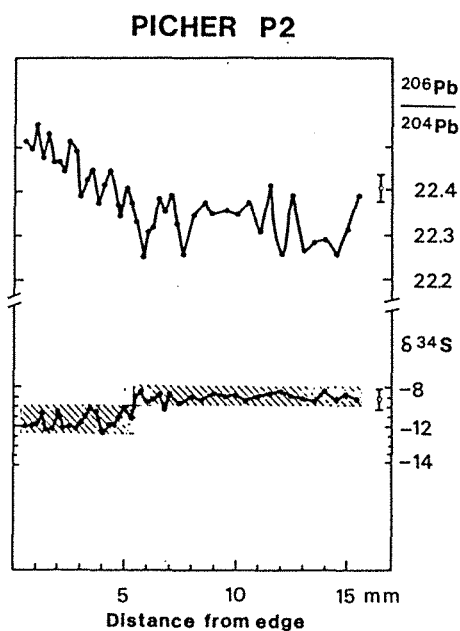


FIG. 10. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $\delta^{34}\text{S}$ evolution for profile 2, Picher galena.

It can first be demonstrated that for both the Picher and Buick orebodies the different sources correspond to different fluid source regions. Indeed, if it is supposed that lead and sulfur were derived from a single geologic source, variations in isotopic compositions can only be explained by the following possibilities:

For lead:

1. An increase of radiogenic isotopes is due to radioactive decay of uranium and thorium during the duration of the ore-forming process, as suggested by Cannon et al. (1963). It has been shown that the recorded variations of the lead composition do not sup-

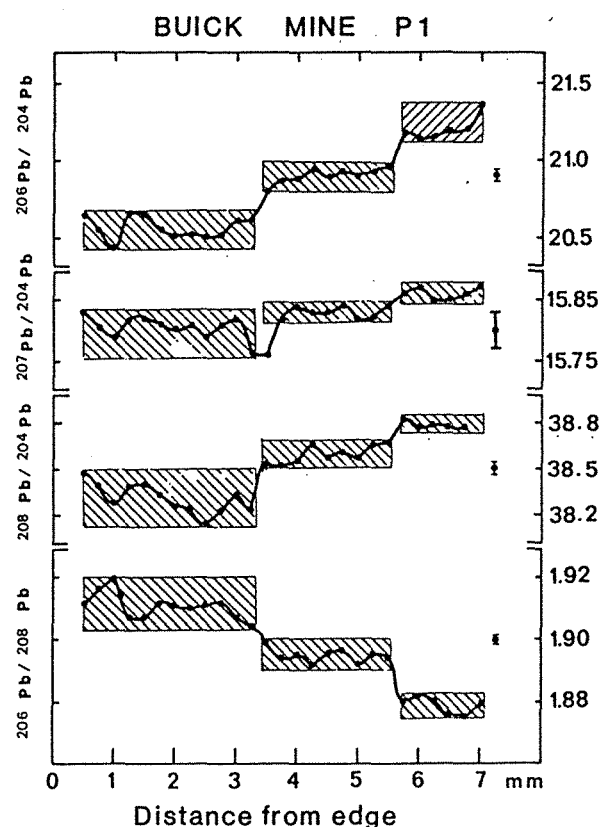


FIG. 11. Lead-isotope evolution for profile 1, Buick mine galena. Analysis frequency is 0.25 mm. Growth direction of the crystal is right to left. See Hart et al. (1983) for a description of this galena crystal.

TABLE 5. Lead Isotope Compositions (%), Buick Mine Profile 1

| Position | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | $^{206}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 500 | 20.66 2 | 15.83 1 | 39.48 6 | 0.7663 3 | 1.911 1 |
| 1000 | 20.44 2 | 15.79 2 | 39.26 4 | 0.7725 4 | 1.920 1 |
| 1250 | 20.66 2 | 15.82 1 | 39.40 5 | 0.7657 4 | 1.907 2 |
| 1500 | 20.65 3 | 15.82 3 | 39.40 6 | 0.7665 5 | 1.907 1 |
| 1750 | 20.56 1 | 15.81 1 | 39.34 2 | 0.7691 7 | 1.912 1 |
| 2000 | 20.52 4 | 15.80 2 | 39.26 6 | 0.7703 6 | 1.911 2 |
| 2250 | 20.53 3 | 15.81 2 | 39.25 6 | 0.7689 6 | 1.910 2 |
| 2500 | 20.51 2 | 15.79 2 | 39.15 6 | 0.7705 4 | 1.911 2 |
| 2750 | 20.52 3 | 15.81 3 | 39.23 6 | 0.7702 4 | 1.912 1 |
| 3000 | 20.61 2 | 15.82 2 | 39.34 5 | 0.7672 4 | 1.907 2 |
| 3250 | 20.61 3 | 15.76 3 | 39.23 7 | 0.7654 4 | 1.904 1 |
| 3500 | 20.81 3 | 15.76 2 | 39.54 4 | 0.7618 6 | 1.899 1 |
| 3750 | 20.87 2 | 15.82 2 | 39.51 6 | 0.7583 6 | 1.894 1 |
| 4000 | 20.88 3 | 15.84 4 | 39.56 11 | 0.7587 7 | 1.895 3 |
| 4250 | 20.95 2 | 15.83 3 | 39.65 5 | 0.7555 7 | 1.892 2 |
| 4500 | 20.89 4 | 15.83 2 | 39.57 7 | 0.7574 5 | 1.895 1 |
| 4750 | 20.93 3 | 15.84 3 | 39.61 6 | 0.7268 8 | 1.896 1 |
| 5000 | 20.91 4 | 15.82 4 | 39.57 9 | 0.7564 6 | 1.892 2 |
| 5250 | 20.93 4 | 15.82 2 | 39.65 5 | 0.7567 4 | 1.895 1 |
| 5500 | 20.95 3 | 15.84 2 | 39.67 4 | 0.7569 4 | 1.894 1 |
| 5750 | 21.19 3 | 15.86 1 | 39.83 2 | 0.7585 2 | 1.880 1 |
| 6000 | 21.14 2 | 15.87 1 | 39.77 4 | 0.7508 4 | 1.881 2 |
| 6250 | 21.15 3 | 15.85 3 | 39.78 6 | 0.7506 5 | 1.880 1 |
| 6500 | 21.19 4 | 15.85 2 | 39.77 5 | 0.7484 6 | 1.876 2 |
| 6750 | 21.21 1 | 15.86 2 | 39.77 4 | 0.7480 10 | 1.875 2 |
| 7000 | 21.36 9 | 15.77 8 | 39.47 30 | 0.7392 78 | 1.909 25 |

Positions are relative to the outer edge of the crystal; each isotopic ratio is followed by the analytical 2σ error

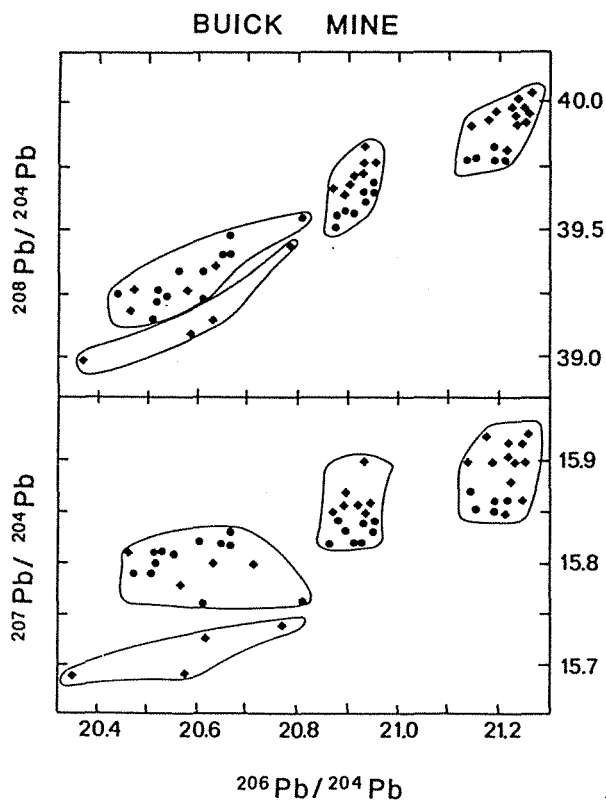


FIG. 12. Lead-lead diagram for Buick mine galena. Data from profiles 1 and 2 are reported.

port this model, both for Picher galena which exhibits oscillating variations and for Buick mine galena which exhibits a decrease of the radiogenic isotope abundances during the duration of crystal growth.

2. The progressive differential leaching with time from a single source could lead to extraction of lead from different mineral phases with increasing source-rock alteration or could differentially extract radiogenic lead from common lead. Such a process should produce a progressive and continuous change in the isotopic composition of the ore-forming brine because alteration is a continuous process. Differential extraction of radiogenic lead, as well as leaching from cogenetic minerals, should produce isotopic compositions distributed along a mixing trend with only two end members. As the lead evolution described in both galenas is not a regular variation but shows oscillating variations between at least three end members, we reject such an explanation for lead sources.

For sulfur:

1. Just as for the lead evolution, the sulfur evolution exhibits irregular and oscillating variations. Thus, the hypothesis of a progressive leaching with time from a single source seems to be rejected.

2. If we assume that the brines have a rather constant chemical and isotopic composition, there are two

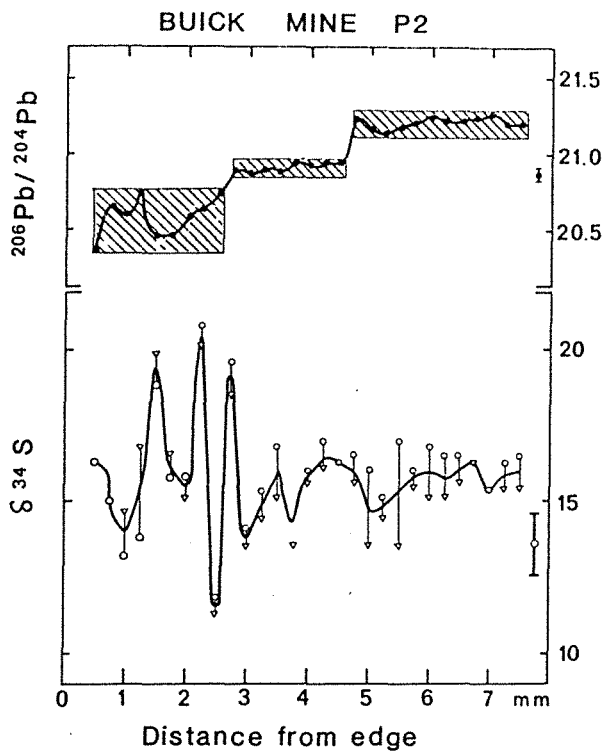


FIG. 13. $\delta^{34}\text{S}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ evolution for profile 2, Buick mine galena. Analyses frequency is 0.25 mm. Each sulfur analysis has been duplicated. Reproducibility is better than the mean 2σ error of ± 1 per mil.

ways that the sulfur isotope composition of deposited galenas may be changed: (a) by a temperature effect, i.e., the isotopic fractionation between the brines and the forming galena will change with the deposition temperature—such an effect has already been discussed and rejected by Sverjensky (1981) on $\delta^{34}\text{S}$ data from both sphalerite and galena; and (b) by a Rayleigh distillation effect: i.e., if the deposition occurs in a closed system or if the brines have already deposited a variable part of their sulfide constituents elsewhere before reaching the analyzed galena location, changes in the brines' isotope composition, and consequent changes in the galena isotope composition, will occur.

Using data from Ohmoto and Rye (1979) the fractionation effect for galena is equal to:

$$\Delta^{34}\text{S}_{\text{brine-galena}} = -0.63 \cdot 10^6 / T^2,$$

where T is the temperature in $^{\circ}\text{K}$. Then $\Delta^{34}\text{S}_{\text{water-galena}}$ values range from 5 at 75°C to 2.5 at 225°C . For other sulfides, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{water-sulfide}}$ is less than for galena. The Rayleigh law for the sulfur isotope variation of the brines is:

$$\Delta^{34}\text{S}_{\text{final-initial}} = -\Delta^{34}\text{S}_{\text{brine-galena}} \cdot \ln(f),$$

where $\Delta^{34}\text{S}_{\text{final-initial}}$ is the $\delta^{34}\text{S}$ variation in the brines, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{brine-galena}}$ is defined above, and f is the remaining fraction of sulfide in the brines. At 125°C when

$\Delta^{34}\text{S}_{\text{brine-galena}}$ is equal to 4, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{final-initial}} = 3$, $f = 0.48$; and $\Delta^{34}\text{S}_{\text{final-initial}} = 10$, $f = 0.08$. Such low values for f are not easy to support, as they imply that most of the sulfide is deposited before galena, with several consequences, including a high supersaturation level in the initial brines, a ratio of metal/sulfide greater than or equal to 1 in the brines because sulfide is nearly completely deposited, and a succession of open- and closed-system cycles for the Buick mine ore deposit, where the $\delta^{34}\text{S}$ variations recur. Moreover, on these galenas many dissolution features are described (Sverjensky, 1981), which does not agree with the hypothesis of a high supersaturation level in the brines.

Consequently, the isotopic variations recorded for lead and sulfur in the Picher and Buick mine galenas seem to reflect changes in the origin and composition of the brines which carried the lead and sulfur to the ore locations. This agrees with Sverjensky's interpretation. We can now describe these different sources and the relationship between them for each deposit.

Picher Galena

For the Picher galena, we have noted that the change in sulfur composition is related to a major change in the lead isotope composition. It seems reasonable to assume that lead and sulfur are extracted together from sources located in the same area. For this ore, lead is the more sensitive isotopic tracer, because of the small inferred difference in $\delta^{34}\text{S}$ values between the different sources. We can identify at least three different sources on the basis of their isotopic characteristics, as reported in Table 4. The A source (or sources) is the major one in the inner part of the galena profile, whereas in the outer part the B and C sources are mixed in varying proportions.

The rapid change in the lead isotope variations (Fig. 10) suggests discontinuous inputs of lead originating from one or more sources. That observation is in good agreement with a physical model for Mississippi Valley-type deposits proposed by Cathles and Smith (1983). These authors studied the dewatering conditions during subsidence of sedimentary basins. They demonstrated that the dewatering has to be discontinuous in time to produce brines with temperatures up to 100° or 150°C , as recorded in these ore deposits. They suggest such a dewatering could occur in a cycle as fluid pressure builds up to lithostatic pressure and then is released, returning to hydrostatic pressure. In this way, during the subsidence, one sedimentary layer can produce up to 50 dewatering pulses at the expected temperature range. The number of isotopic subsystems in the Picher galena as shown by the isotopic zoning is high, with zones ranging from a hundred micrometers to a few millimeters in width, in a crystal of more than 70 mm. We suggest that the different sources of the brines are

TABLE 6. Lead and Sulfur Isotope Compositions (‰), Buick Mine Profile 2

| Position | $\delta^{34}\text{S}$ | | $\delta^{34}\text{S}$ (duplicate) | | $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ | | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | |
|----------|-----------------------|-----|--------------------------------------|-----|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|-----------------------------------|----|-----------------------------------|----|-----------------------------------|---|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 500 | 16.3 | 2.4 | | | 20.37 | 3 | 15.69 | 2 | 39.00 | 4 | 0.7698 | 8 | 1.913 | 2 |
| 750 | 15.8 | 0.7 | | | 20.63 | 2 | 15.73 | 2 | 39.15 | 3 | 0.7612 | 4 | 1.899 | 1 |
| 1000 | 13.2 | 1.0 | 14.7 | 1.4 | 20.59 | 3 | 15.69 | 2 | 39.08 | 8 | 0.7629 | 5 | 1.898 | 2 |
| 1250 | 13.7 | 1.2 | 15.9 | 1.2 | 20.79 | 2 | 15.74 | 2 | 39.45 | 5 | 0.7571 | 4 | 1.897 | 1 |
| 1500 | 18.9 | 1.2 | 19.9 | 1.0 | 20.47 | 3 | 15.79 | 1 | 39.18 | 3 | 0.7715 | 3 | 1.914 | 5 |
| 1750 | 15.8 | 1.0 | 16.6 | 0.5 | 20.47 | 2 | 15.81 | 2 | 39.25 | 5 | 0.7713 | 4 | 1.915 | 1 |
| 2000 | 15.8 | 1.0 | 15.1 | 0.7 | 20.58 | 3 | 15.78 | 1 | 39.26 | 5 | 0.7669 | 4 | 1.907 | 1 |
| 2250 | 20.8 | 0.7 | 20.4 | 1.0 | 20.64 | 2 | 15.80 | 2 | 39.36 | 4 | 0.7654 | 3 | 1.907 | 1 |
| 2500 | 11.8 | 1.0 | 11.3 | 1.0 | 20.72 | 1 | 15.80 | 1 | 39.43 | 5 | 0.7625 | 5 | 1.903 | 2 |
| 2750 | 19.6 | 0.5 | 18.5 | 1.0 | 20.90 | 5 | 15.87 | 3 | 39.69 | 9 | 0.7595 | 6 | 1.900 | 1 |
| 3000 | 14.1 | 1.2 | 13.5 | 0.5 | 20.87 | 5 | 15.85 | 5 | 39.66 | 6 | 0.7605 | 5 | 1.902 | 1 |
| 3250 | 15.3 | 1.0 | 14.4 | 0.7 | 20.90 | 4 | 15.86 | 3 | 39.69 | 8 | 0.7594 | 5 | 1.900 | 2 |
| 3500 | 16.8 | 0.5 | 15.1 | 1.2 | 20.89 | 4 | 15.84 | 3 | 39.64 | 6 | 0.7588 | 5 | 1.900 | 1 |
| 3750 | 14.9 | 1.2 | 13.5 | 1.2 | 20.95 | 3 | 15.86 | 2 | 39.77 | 4 | 0.7576 | 4 | 1.900 | 1 |
| 4000 | 16.0 | 1.0 | 15.6 | 0.7 | 20.93 | 3 | 15.86 | 3 | 39.73 | 8 | 0.7579 | 5 | 1.900 | 1 |
| 4250 | 17.0 | 1.9 | 16.1 | 1.2 | 20.94 | 4 | 15.90 | 3 | 39.83 | 6 | 0.7583 | 4 | 1.901 | 1 |
| 4500 | 16.3 | 1.0 | 16.3 | 1.0 | 20.94 | 3 | 15.85 | 2 | 39.74 | 4 | 0.7573 | 4 | 1.899 | 1 |
| 4750 | 16.5 | 1.0 | 15.6 | 1.0 | 21.23 | 5 | 15.88 | 3 | 39.99 | 10 | 0.7487 | 5 | 1.884 | 3 |
| 5000 | 16.0 | 1.0 | 13.5 | 1.2 | 21.18 | 3 | 15.93 | 3 | 39.97 | 6 | 0.7519 | 6 | 1.887 | 1 |
| 5250 | 15.1 | 1.0 | 14.4 | 1.2 | 21.14 | 2 | 15.90 | 2 | 39.91 | 5 | 0.7518 | 5 | 1.888 | 1 |
| 5500 | 17.0 | 2.1 | 13.5 | 1.0 | 21.19 | 2 | 15.90 | 1 | 39.96 | 5 | 0.7502 | 3 | 1.884 | 1 |
| 5750 | 16.0 | 1.0 | 15.6 | 1.0 | 21.21 | 5 | 15.85 | 4 | 39.78 | 14 | 0.7507 | 18 | 1.883 | 7 |
| 6000 | 16.8 | 1.4 | 15.1 | 1.4 | 21.25 | 5 | 15.92 | 5 | 39.98 | 12 | 0.7488 | 8 | 1.881 | 3 |
| 6250 | 16.5 | 1.0 | 15.1 | 1.0 | 21.23 | 5 | 15.91 | 4 | 39.98 | 9 | 0.7494 | 5 | 1.883 | 1 |
| 6500 | 16.5 | 1.2 | 15.6 | 1.0 | 21.23 | 3 | 15.92 | 2 | 40.02 | 6 | 0.7492 | 6 | 1.884 | 1 |
| 6750 | 16.3 | 0.7 | 16.3 | 1.0 | 21.24 | 3 | 15.90 | 3 | 39.94 | 5 | 0.7490 | 3 | 1.881 | 1 |
| 7000 | 15.3 | 1.0 | 12.3 | 0.0 | 21.26 | 4 | 15.93 | 3 | 40.04 | 6 | 0.7491 | 5 | 1.884 | 1 |
| 7250 | 16.3 | 1.0 | 15.4 | 1.0 | 21.20 | 5 | 15.86 | 4 | 39.92 | 10 | 0.7492 | 3 | 1.882 | 1 |
| 7500 | 16.5 | 1.0 | 15.4 | 3.8 | 21.20 | 3 | 15.90 | 2 | 39.90 | 6 | 0.7505 | 5 | 1.883 | 1 |

Positions are relative to the outer edge of the crystal; each isotopic ratio is followed by the analytical 2σ error

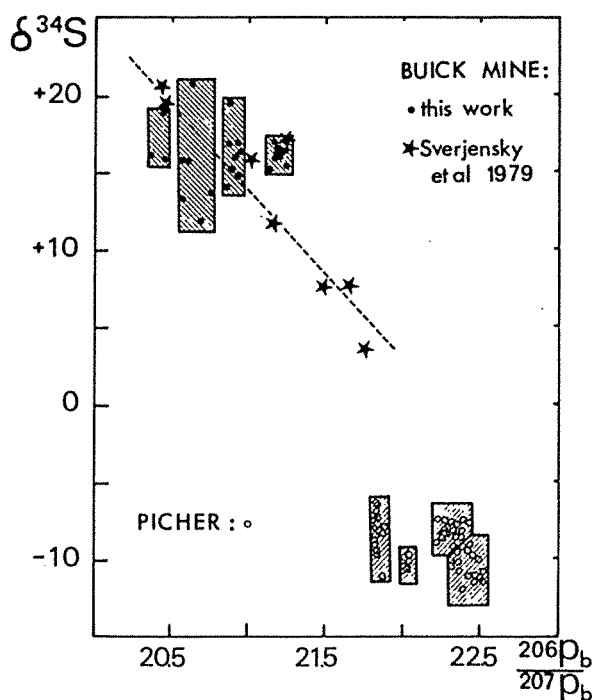


FIG. 14. $\delta^{34}\text{S}$ as a function of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, for both Picher and Buick mine galena crystals. The dashed line is the correlation line suggested by Sverjensky et al. (1979).

different sedimentary layers in the same basin. The basin subsidence will give successive pulses of brines, originating from different levels in the stratigraphic succession. The brines are channeled in a preferred water conduit and carried to the ore deposit location, with possible mixing either in the water conduit or at the deposition site. This suggestion that the isotopic microstratigraphy reflects the subsidence history of the nearby sedimentary basins implies that this microstratigraphy is analogous to the large scale. This suggestion is also in agreement with the sphalerite stratigraphy shown by McLimans et al. (1980) for the Upper Mississippi Valley zinc-lead district and with the lead isotope microstratigraphy of the Viburnum Trend (southeast Missouri) suggested by Hart et al. (1983).

Buick Mine

Our sample from the Buick mine gives data which are entirely in the cuboctahedral lead isotope field of Sverjensky (1981). We can define at least three end members for lead and at least two for sulfur in terms of isotopic variations encountered. Although our isotopic data agree with those of Sverjensky et al. (1979) and Sverjensky (1981) in a gross way, in that the least

radiogenic values of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ have the heavier average values of $\delta^{34}\text{S}$, the lack of detailed correlation between lead and sulfur isotope composition variations in our study indicates that at least some of the sources for these two elements were separated. Doe and Delevaux (1972) suggested by a lead isotope study that the most likely origin for the deposited lead in the Southeast Missouri district was the Lamotte Sandstone. In a more recent study, Doe et al. (1983) showed by the same method that a second possible source for the lead in this ore deposit may be the granitic basement rocks. Sverjensky (1981) showed that $\delta^{34}\text{S}$ values as high as 20 per mil for the galenas imply that the major sulfur source was evaporites of Ordovician age in the Illinois basin. These conclusions are in agreement with our assumption that lead and sulfur have distinct sources.

As sandstone formations are better water conduits than evaporites, it seems likely that brines will at first extract sulfur from the evaporites and then be channeled into the sandstone formations, and there extract lead. Sulfur exchange or addition may occur in the sandstone formations, allowing mixing in variable proportions between the heavy sulfur from evaporites and the lighter one from sandstones. The lowest $\delta^{34}\text{S}$ value recorded in galenas from the Buick mine is 0.9 per mil (Sverjensky, 1981), giving a maximum $\delta^{34}\text{S}$ value for the low sulfur end member of about 5 per mil in the brines.

The upper weathered part of the basement rocks may also release its water during subsidence. This water will either be mixed with connate water from the lower sedimentary layers or be channeled directly to the ore location. As this water is released earlier than the connate water because of its location in rock fractures rather than in pores, the first assumption seems the more likely. In this case, the lead extracted from the basement rocks will be mixed with the one of the lower sedimentary layer, and it will then be mobilized with the sedimentary lead, but the lower part of the sedimentary basin will have a special isotopic composition.

The relatively large variations in $\delta^{34}\text{S}$ values in the country rocks of the Buick mine make this ratio a very sensitive tracer of the origin of the brines. The sulfur isotope ratio has a high frequency of variation, indicating a discontinuous brine input to the ore deposit, in the same way as discussed for lead in the case of the Picher galena. As in the case of the Picher galena, the isotopic stratigraphy of galena from the Buick mine agrees with the Cathles and Smith (1983) model, but with a more complicated fluid circulation, because lead and sulfur both have multisources. Lead and sulfur apparently come from different sources and formation of the ore deposit occurs after the conjunction of these different channels.

Conclusions

The development of an analytical technique for lead and sulfur isotope analyses by the ion microprobe mass spectrometer with suitable accuracy and high spatial resolution has allowed us to describe the evolution of both these geochemical tracers during the time of galena crystal growth. By study of two Mississippi Valley-type deposits, we have demonstrated that frequent changes occur in the sources of the brines which circulate through the ore deposit locations. Comparison of the behavior of lead and sulfur isotope variations provides some constraints on the disposition of their sources relative to the circulation of the brines. The discontinuous lead and sulfur inputs to the ore deposits are the result of pulses which originate from several different sources and which vary with time.

For the Picher ore deposit, our interpretation leads to a genesis model involving simultaneous extraction and transport for lead and sulfur. In contrast, for the Buick mine, we favor a genetic model involving extraction of lead and sulfur from separate sources, with the sulfur being extracted earlier than the lead in the hydrothermal circulation. For both ore deposits, mixing between brines originating from different layers of the surrounding sedimentary basins occurs along the brine paths or at the ore deposit locations.

This isotopic interpretation of Mississippi Valley deposits is in good agreement with a physical modeling of basin dewatering proposed by Cathles and Smith (1983). It seems, then, that the main common point for these deposits is their location on water conduits. These are the preferred paths by which connate waters are released toward the surface during sedimentary basin subsidence.

Acknowledgments

This work would not have been possible without the technical support and help from M. Girard and A. Pierre. We are very grateful to the Cameca staff, and especially to M. Charron, for their technical help. Buick mine galena was provided by S. R. Hart. The sample from the Picher mine was supplied by A. P. Pierce. We thank T. Erlank for helpful comments on the manuscript, C. Jaupart and B. Hamelin for discussions, two journal reviewers for helpful criticisms, and J. Higelin for "Denise's" musical theme. This work was supported by Centre National de la Recherche Scientifique-ATP metallogenie grants.

February 26, July 15, 1985

REFERENCES

- Brévar, O., Shimizu, N., and Allegre, C. J., 1978, Intra- and intercrystalline variations of Pb isotopic composition in galenas from the Mississippi Valley-type ores: An ion microprobe study: U. S. Geol. Survey Open-File Rept. 78-701, p. 49-50.
- Cannon, R. S., Jr., Pierce, A. P., and Delevaux, M. H., 1963, Lead

- isotope variation with growth zoning in a galena crystal: *Science*, v. 142, p. 574-576.
- Cathles, L. M., and Smith, A. T., 1983, Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis: *ECON. GEOL.*, v. 78, p. 983-1002.
- Deloule, E., and Allegre, C. J., 1984, Isotopic microstratigraphy in a single galena crystal [abs.]: *EOS*, v. 65, p. 304.
- Deloule, E., Brévar, O., and Allegre, C. J., 1983, Sulfur and lead isotopic compositions variations in galena [abs.]: *Terra Cognita*, v. 3, p. 172.
- Doe, B. R., and Delevaux, M. H., 1972, Source of lead in southeast Missouri galena ores: *ECON. GEOL.*, v. 67, p. 409-425.
- Doe, B. R., and Stacey, J. S., 1974, The application of lead isotopes to the problems of ore genesis and ore prospect evaluation: A review: *ECON. GEOL.*, v. 69, p. 757-776.
- Doe, B. R., Stuckless, J. S., and Delevaux, M. H., 1983, The possible bearing of the UPH deep drill holes, northern Illinois, on the origin of Mississippi Valley ore deposits: *Jour. Geophys. Research*, v. 88, no. B9, p. 7335-7345.
- Eldridge, C. S., Barton, P. B., Jr., and Ohmoto, H., 1983, Mineral textures and their bearing on formation of the Kuroko orebodies: *ECON. GEOL. MON.* 5, p. 241-281.
- Hart, S. R., Shimizu, N., and Sverjensky, D. A., 1981, Lead isotope zoning in galena: An ion microprobe study of a galena crystal from the Buick mine, southeast Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 76, p. 1873-1878.
- 1983, Toward an ore fluid lead isotope "stratigraphy" for galenas from the Viburnum Trend, S. E. Missouri, in Kisvarsanyi, G., Grant, S. K., Pratt, W. P., and Koenig, J. W., eds., International Conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits. Proceedings volume: Rolla, Univ. Missouri-Rolla Press, p. 257-270.
- Heyl, A. V., Delevaux, M. H., Zartman, R. E., and Brock, M. R., 1966, Isotopic study of galenas from the upper Mississippi Valley, the Illinois-Kentucky, and some Appalachian Valley mineral districts: *ECON. GEOL.*, v. 61, p. 933-961.
- Heyl, A. V., Landis, G. P., and Zartman, R. E., 1974, Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley-type mineral deposits: A review: *ECON. GEOL.*, v. 69, p. 992-1006.
- Lepareur, M., 1980, Le microanalyseur ionique de seconde génération Cameca, modele 3F: *Rev. Technologique Thomson, CFS*, v. 12, no. I, p. 225-265.
- McLimans, R. K., Barnes, H. L., and Ohmoto, H., 1980, Sphalerite stratigraphy of the upper Mississippi Valley zinc-lead district, southwest Wisconsin: *ECON. GEOL.*, v. 75, p. 351-361.
- Ohmoto, H., and Rye, R. O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon, in Barnes, H. L. ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, J. Wiley and Sons, p. 509-567.
- Papanastassiou, D. A., and Wasserburg, G. J., 1969, Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects: *Earth Planet. Sci. Letters*, v. 5, p. 361-376.
- Pimminger, M., Grasserbauer, M., Schroll, E., and Cerny, I., 1984, Microanalysis in galena by secondary ion mass spectrometry for determination of sulfur isotopes: *Anal. Chemistry*, v. 56, p. 407-411.
- Shimizu, N., and Hart, S. R., 1981, Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry: *Jour. Appl. Physics*, v. 53, p. 1303-1311.
- Shimizu, N., Semet, M. P., and Allegre, C. J., 1978, Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 42, p. 1321-1334.
- Slodzian, G., Lorin, J. C., and Havette, A., 1980, Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission: *Jour. Physics*, v. 23, p. 555-558.
- Sverjensky, D. A., 1981, The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 76, p. 1848-1872.
- Sverjensky, D. A., Rye, D. M., and Doe, B. R., 1979, The lead and sulfur isotopic compositions of galena from a Mississippi Valley-type deposit in the New Lead belt, southeast Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 74, p. 149-153.

The Flow of Hot Brines in Cracks and the Formation of Ore Deposits

ETIENNE DELOULE*

Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

AND DONALD L. TURCOTTE

Department of Geological Sciences, Cornell University, Ithaca, New York 14853

Abstract

We examined the thermal evolution of solutions transported vertically by turbulent flow in fractures and its implications for Mississippi Valley-type ore deposition. The main parameter governing the flow is fracture width, which determines the flow rate, volume, and thermal evolution of the transported fluid. We assumed local equilibrium and traced the chemical evolution of the transported solutions, the mineral deposits associated with the cooling of these solutions, and the limits of fracture clogging. The volume of fluid expelled and the fracture width determine the location of the deposit and, hence, the deposit type, i.e., carbonate hosted or vein. We show that a network of thin cracks can indeed transport the volume of brines needed for the genesis of large Mississippi Valley-type ore deposits, such as the Southeast Missouri lead district.

Introduction

MAJOR lead and zinc orebodies, such as those in the Mississippi Valley, typically exceed several tens of millions of tons. Such deposits are derived from hydrothermal fluids at temperatures between 80° and 130°C (Roedder, 1976, 1977). Isotopic data from ore samples and surrounding geologic formations show that the source rocks are the sedimentary series of the midcontinental basin (Doe and Deleveau, 1972). Lead and zinc have low solubilities in ore brines (Barnes, 1969; Anderson, 1975; Beales, 1975; Sverjensky, 1981), which implies that large volumes of brines were involved. Finally, most of these deposits were formed at shallow depth. A hydrologic model of their formation must consider flow through sedimentary basins of large volumes of brines that were still hot on reaching shallow depth.

Several models, based on flow through homogeneous porous media, have been proposed. They differ from each other principally by the mechanisms invoked for the driving forces involved. Noble (1963), Jackson and Beales (1967), and Dozy (1970) suggested flow due to sediment compaction as the basin subsided and the lithostatic pressure increased. This mechanism is related to the early state of evolution of sedimentary basins (Garven and Freeze, 1984a). By thermal modeling, Cathles and Smith (1983) showed that flow velocities are too small to explain the high temperatures required at shallow depths, assuming that the loss of water results from the steady

subsidence of the basin. Therefore, they suggested that the expulsion by compaction of geopressed brines might take place episodically, with higher flow velocities and lower heat losses, and that this might be an effective ore genesis mechanism.

Garven and Freeze (1984b) demonstrated the ability of gravity-driven flow systems occurring in mature sedimentary basins to provide favorable conditions for the formation of Mississippi Valley-type deposits near the edge of a basin, with ground water flowing from areas of higher elevation to areas of lower elevation. This flow system was applied to the Pine Point ores (Garven, 1985, 1986) and to the Upper Mississippi Valley district (Bethke, 1986). This mechanism leads to higher flow velocities and better satisfies the thermal constraints, but high heat flows are still required to produce hot brines near the surface.

Recent studies of Mississippi Valley-type deposits have shown that deposition occurred in several pulses, between which the precipitated minerals were partly dissolved. In the upper Mississippi Valley, McLimans et al. (1980) documented color banding in sphalerite due to variation in iron content. The band pattern can be easily correlated over distances as great as 23 km. Several of these bands were corroded during the time before the next deposition, indicating successive pulses of deposition and dissolution. Sverjensky (1981) pointed out the same features of successive dissolution and growth on galena crystals of the Buick mine (Viburnum Trend). For the Viburnum Trend, ion microprobe measurements show isotopic zonation for lead (Hart et al., 1981, 1983) and for lead and sulfur (Deloule et al., 1986). Lead isotope variations

* Present address: Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, 15 rue Notre Dame des Pauvres, B. P. 20, 54501 Vandoeuvre Cedex, France.

could not result from variations of the deposition conditions on the surface, and then involve transient flows, with variations in the source of the brines. Stable isotope analyses of gangue and secondary vein- and vug-filling minerals also provide evidence of changing ore fluid composition during ore deposition (Hannah and Stein, 1984).

Injection of most of the fluid through fractures is the most attractive model to account for transient flows (Sibson et al., 1975). Finlow-Bates (1979) suggested such a flow model to explain the cyclicity in the lead-zinc-silver-bearing sediment at the Mount Isa mine (Australia). Faults and fractures have often been suspected to guide flow in sedimentary basins. Brecke (1979) pointed out the importance of faults and fractures in the distribution of the fluospar ore deposits in the midcontinent region. Gerla (1987) documented permeability changes related to fracturing and their relevance to the Upper Mississippi Valley lead-zinc district. At the Malines Pb-Zn district (France), microthermometric, stable isotope (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), and Raman spectroscopic data (Charef and Sheppard, 1988; Ramboz and Charef, 1989) provide evidence for pulsating hydrothermal mineralization. Structural evidence for deposition and dissolution in the veins (Foglierini et al., 1980; Verraes, 1983) shows that fluid flow toward the surface was focused by the tectonic and structural features of the basin.

Price (1975) and Beach (1980) have discussed the role of hydrofracturing in the dewatering of sedimentary rock and Phillips (1972) has discussed its role in mineralization. Laffitte (1958) demonstrated that flow through cracks could drive brines toward the surface with low heat loss.

The purpose of this paper is to study this mechanism quantitatively. We have calculated the temperature evolution of both the circulating fluid and the country rock and, hence, have evaluated its chemical evolution and the potential for the genesis of large orebodies. To define the flow velocity in the fracture, we used recent results given by Emerman et al. (1986) and Spence et al. (1987) on hydrofractures, in which the propagation of the fracture is due to the buoyancy

TABLE 1. Values of Physical Constants and Parameters Used in Calculations

| Term | Symbol | Value |
|-----------------------------------|------------|------------------------------------|
| Fluid density | ρ_f | 1,000 kg/m ³ |
| Rock density | ρ_r | 2,500 kg/m ³ |
| Fluid viscosity | μ_f | 10 ⁻³ pa·s |
| Thermal diffusivity of rock | κ_r | 10 ⁻⁶ m ² /s |
| Thermal conductivity of rock | k_r | 3 W/K·m |
| Specific heat of water | C_{pf} | 4,184 J/K·kg |
| Acceleration of gravity | g | 9.78 m/s ² |
| Temperature at the surface | T_s | 293K |
| Temperature at a depth d (in m) | $T_0 =$ | $T_s + 0.03 \times d$ |

forces exerted by the fluid. The flow velocity is a function of fracture width, and the rate of crack propagation is limited by the flow velocity at the origin of the crack.

Thermal Evolution of Fluids in Buoyancy-Driven Hydrofractures

The study of buoyancy-driven hydrofractures by Emerman et al. (1986) shows that it is a good approximation to balance the vertical buoyancy force in a two-dimensional hydrofracture against the viscous drag. The simple model for a crack of width W is illustrated in Figure 1. For turbulent flow, the mean vertical velocity, U , is given by:

$$U = 4.7 \left(\frac{\rho_f}{\mu_f} \right)^{1/7} W^{5/7} g^{4/7} \left(\frac{\rho_r}{\rho_f} - 1 \right)^{4/7}, \quad (1)$$

where μ_f is fluid viscosity, ρ_f is fluid density, ρ_r is the rock density, and g is the acceleration of gravity. Using the values of ρ_f , ρ_r , and μ_f reported in Table 1, we obtain $U = 157 W^{5/7}$, with W in m and U in m/s, which gives a velocity of 1.13 m/s for a width of 1 mm and 5.87 m/s for a width of 1 cm.

The drop in temperature of the fluid moving in a fracture is determined by the heat loss through the walls, the thermal capacity of the fluid, and its flux. We can calculate the heat transfer at point y of the crack. The heat balance for the fluid in the crack is given by:

$$W\rho_f C_{pf} \left(\frac{\partial T_f}{\partial t} + U \frac{\partial T_f}{\partial y} \right) = -2q_x, \quad (2)$$

where T_f is the fluid temperature, C_{pf} is the specific heat of the fluid, y is the vertical coordinate, and $2q_x$ is the heat loss through the country rock. It is assumed that turbulent flow in the crack produces equilibration of the temperature in the x direction inside the crack, so that $T_f = T_r$ so that T_f is only dependent on y and t .

The time needed for the fluid to move upward a distance d is d/U , which we assume is small compared with the total flow duration, t . With this assumption, it is appropriate to make the approximation:

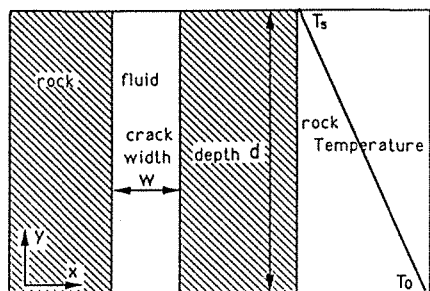


FIG. 1. Illustration of the model. T_s and T_0 are temperatures at top and base of crack, respectively; x and y are horizontal and vertical coordinates, respectively.

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} \ll U \frac{\partial T_f}{\partial y} \quad (3)$$

It is also necessary to specify the heat loss through the country rock. Assuming that the time variation of the fluid temperature at a given depth, y (Fig. 1), is slow, it is appropriate to use the solution for steady state heat flow in the country rock. The appropriate solution for the instantaneous heating of a semi-infinite half space is

$$q_x = \frac{k_r}{\sqrt{\pi \kappa_r t}} (T_f - T_r), \quad (4)$$

where T_r is the country rock temperature far from the crack, k_r is the thermal conductivity of the rock, κ_r is the thermal diffusivity, and t is the time since the flow began (Turcotte and Schubert, 1982, p. 186). The fluid temperature does vary with time, but slowly. Hence equation (4) provides a reasonable approximation for the general case.

We assume a linear vertical geothermal gradient for the surrounding rock,

$$T_r(y) = T_0 - (T_0 - T_s) \frac{y}{d}, \quad (5)$$

where T_0 is the temperature at the base, T_s is the temperature at the top, d is the height, and y is the vertical coordinate, as shown in Figure 1. Using equations (2) through (5) we obtain

$$W \rho_f C_p U \frac{\partial T_f}{\partial y} = - \frac{2k_r}{\sqrt{\pi \kappa_r t}} \left(T_f - T_0 + (T_0 - T_s) \frac{y}{d} \right). \quad (6)$$

With the boundary condition that $T_f = T_0$ at $y = 0$, the solution of equation (6) is

$$T_f(y, t) = T_0 - (T_0 - T_s) \left(\frac{y}{d} - \frac{1}{ad} (1 - e^{-ay}) \right), \quad (7)$$

where

$$a = \frac{2k_r}{\sqrt{\pi \kappa_r t}} \frac{1}{W \rho_f C_p U}.$$

Using equation (1) for the definition of U , the full expression for a is

$$a = \frac{2k_r}{\sqrt{\pi \kappa_r t}} (4.7 \rho_f C_p)^{-1} \left(\frac{\rho_f}{\mu_f} \right)^{-1/7} \times g^{-4/7} \left(\frac{\rho_r}{\rho_f} - 1 \right)^{-4/7} W^{-12/7}.$$

Using the values given in Table 1, this equation becomes

$$a = 5.15 \cdot 10^{-6} t^{-1/2} W^{-12/7},$$

with t in seconds, W in meters, and a in meters⁻¹. We can define a dimensionless temperature α given by

$$\alpha = \frac{T_f - T_s}{T_0 - T_s} = \frac{d - y}{d} + \frac{1 - e^{-ay}}{ad}. \quad (8)$$

Equation (8) gives the dimensionless temperature as a function of y , the vertical coordinate (Fig. 1), and t , time since flow began. We can now calculate the fluid temperature in the fracture as a function of height and time. The dependence of the dimensionless temperature α on the dimensionless depth for several values of the parameter a is given in Figure 2. For small values of a (short times or small velocities), the fluid temperature is equal to the ambient wall-rock temperature. For large values of a (long times or large velocities), the fluid temperature becomes equal to the injection temperature, i.e., $\alpha = 1$.

We define the time required for the fluid at the top of the crack to reach a value near the injection temperature (i.e., $\alpha_e = 0.9$) to be t_i . In Figure 3 this time, t_i , is given as a function of crack width, W , for crack depths ranging from 1 to 5 km. Other parameters are given in Table 1. We also give in Figure 3 the mean flow velocity, U , and the volume, V_i , of fluid that flowed out of the crack before t_i , with a temperature $\alpha_e < 0.9$, as functions of the crack width. For large crack widths, the fluid quickly becomes insulated from the rock; the critical time t_i is equal to a few hours for a crack of 10 mm in width and a few years for a crack of 1 mm in width. The volumes of escaped cold fluid per unit length of crack range from 10^3 m^3 for a 10-mm crack to 10^6 m^3 for a 1-mm crack. This rapid thermal insulation is due to the low thermal conductivity of the rock in comparison with the high specific heat of the fluid and its large flux.

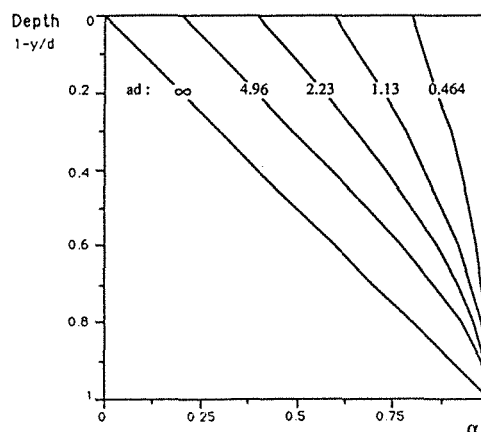


FIG. 2. Dependence of the dimensionless temperature α on the dimensionless depth d for several values of the parameter $a \cdot d$.

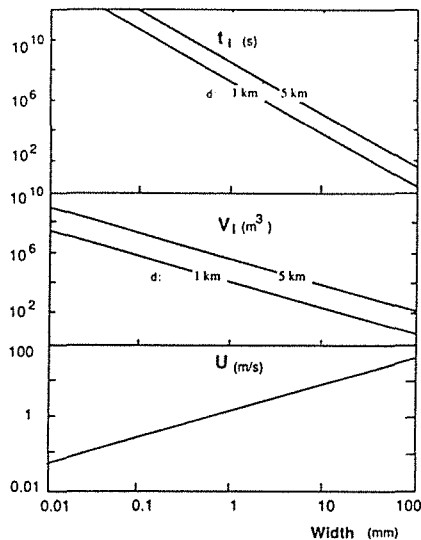


FIG. 3. Plot of time t_i for thermal insulation ($\alpha_c = 0.9$) (top), volume V_i of fluid which flowed out before t_i (middle), and flow rate, U (bottom), shown as a function of the crack width, W , for crack depths varying from 1 to 5 km.

Deposition Associated with Fluid Transport

Models for the genesis of Mississippi Valley-type deposits fall into three groups (Sverjensky, 1981): (1) mixing of separate metal-bearing and sulfur-bearing solutions at the site of deposition (two-fluid mixing model), (2) transport of metals together with sulfate which is reduced at the site of mineralization, and (3) transport of metals and sulfides together, with precipitation of sulfides caused by dilution, pH increase, or temperature decrease. Descriptions of chemical or isotopic stratigraphy in zoned sphalerite (McLimans et al., 1980) or galena (Hart et al., 1983) over broad regions invalidate models that require transport of metals and sulfur in separate solutions. Evidence for dilution of ore fluids is observed only in late-stage gangue minerals (Hall and Friedman, 1963; Richardson and Rye, 1983). In addition, $\delta^{18}O$ data show no variation between mineralized and unmineralized samples (Hannah and Stein, 1984). Therefore, metals and sulfides are probably carried together and the precipitation of ore minerals results simply from a pH increase and/or a temperature decrease.

During turbulent transport of brines in a fracture, water-rock interactions can be neglected because the flow velocity is high. Hence the variation of the chemical composition of the brines in the crack is related only to temperature changes. If we further assume local chemical equilibrium and take, as an example, a mineral whose solubility decreases with decreasing temperature, we can calculate the deposition that occurs as the fluid cools. The equilibrium solubility constant of a mineral, K , may be expressed by

$$K = K_0 e^{-\Delta H/(RT)}, \quad (9)$$

where R is the universal gas constant, ΔH is the en-

thalpy of reaction at T_0 , T is the temperature in degrees Kelvin, and K_0 is a constant. In simple cases, K is directly related to solubility. For most minerals, however, solubility is affected by the complexities of the dissolved species.

The solubility of PbS in hydrothermal ore fluids is related mainly to the complexing of lead by chloride (Giordano and Barnes, 1981). We use the solubility calculated for galena in a solution containing 2.8 molal NaCl and 0.64 molal $CaCl_2$ at one pH unit below neutral. This is considered to be a reasonable approximation of Mississippi Valley-type ore deposit fluid (Sverjensky, 1981). We report in Figure 4 solubility values versus temperature. From these values, ranging from 150° to 50°C, it appears that the solubility of Pb in such a solution, S , is exponentially related to the temperature; and we obtained a good fit to the equation

$$S = S_0 e^{-K_a/(T)}, \quad (10)$$

with values of 53,423 for S_0 and 8,162 for K_a , where S_0 and K_a are constant.

We examined a brine in equilibrium with the solid phase. The variation of solubility along the vertical dike was obtained from equations (7) and (10):

$$\frac{\partial S}{\partial y} = \frac{\partial S}{\partial T_f} \frac{\partial T_f}{\partial y} = \frac{S_0 K_a (T_0 - T_s)}{T_f^2 d} (1 - e^{-ay}) e^{-K_a/(T_f)}. \quad (11)$$

We obtained the rate of deposition of the mineral within the crack at time t and height y and, by integration, the net deposition after a time t . We simulated the evolution of the brine in a crack, and the mineral deposition, by calculating since the beginning of the flow, for each step in time t and each depth y , the following: temperature evolution (from eq. 7), volume of brine flow, and volume of mineral deposited (from eq. 11). The spatial and temporal distributions of mineral deposition are given in Figure 5. When flow starts, deposition occurs predominantly in the lower part of the crack. With time, as the emergence temperature α_c increases, the focus of deposition migrates toward the upper part of the fracture until the flow

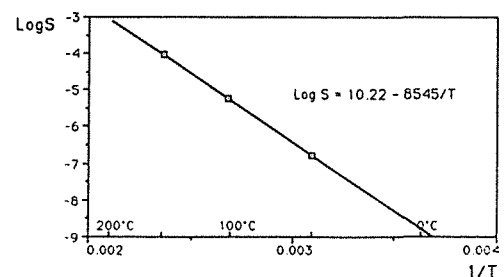


FIG. 4. Solubility of PbS in brines as a function of temperature, T . Brines are 2.8 molal in NaCl, 0.64 molal in $CaCl_2$, and 1 pH unit below neutral.

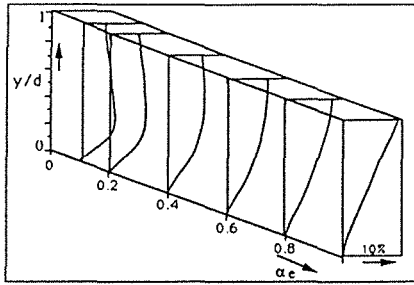


FIG. 5. Illustration of deposition by cooling of fluid moving up in crack for different values of the dimensionless emergence temperature, α_e . Deposition is expressed in percent of total deposition. y = vertical coordinate, d = crack depth.

becomes insulated; when the fluid temperature becomes constant in the crack, deposition stops.

Different calculations were carried out for various crack widths. During the transient thermal evolution, R , the ratio of the mass of mineral deposited in the crack to that of the dissolved mineral transported in the fluid depends only on the emergence temperature α_e and on the crack depth (Fig. 6). This ratio is independent of the crack width. However, since the emergence temperature α_e is related to the volume of expelled brines and to the crack width (Fig. 3), the ratio R is also dependent on them (Fig. 7). The location of the deposits associated with the transport of brines in fractures is, therefore, controlled by the crack width and by the available volume of brines, leading to two types of deposits (Fig. 8). In type 1 deposits, the expelled volume is much larger than that needed to insulate the crack, V_{β} , and most of the dissolved components are brought to the surface. The hot brines could be dispersed or trapped below the surface level. This is what happens in the case of carbonate-hosted deposits, mainly the Mississippi Valley-type deposits. In type 2 deposits, the volume is much smaller than V_{β} and a high proportion of the dissolved components are deposited along the crack, leading to vein deposits, like the Irish base metal deposits.

We assumed previously that the minerals were in equilibrium with the hydrothermal solution. When flow velocity is high, the brines could conceivably be

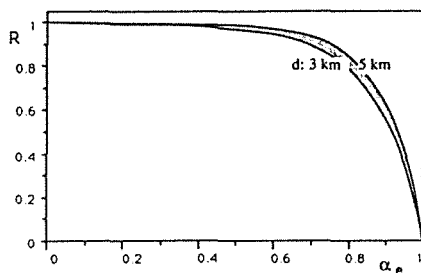


FIG. 6. Variation of R , the ratio of the mass of deposited mineral to mass of dissolved PbS as a function of α_e , the dimensionless emergence temperature, for crack depths, d , of 5 and 3 km.

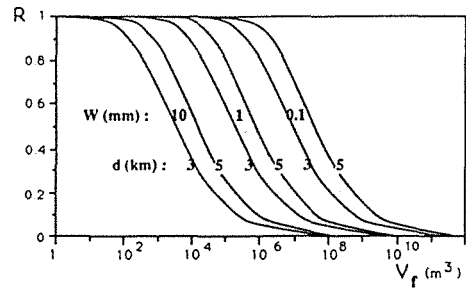


FIG. 7. Variation of R , the ratio of the mass of deposited mineral to the mass of dissolved PbS as a function of the volume of expelled brines, V_f . Relationship shown for crack widths, W , of 0.1, 1, and 10 mm and crack depths, d , of 3 and 5 km.

out of equilibrium and hence oversaturated in PbS. This would decrease the amount deposited within the crack and thus favor the formation of type 1 deposits.

We will now discuss another point: the width of deposition along the crack and its possible effect on flow. Until now we examined the deposition of economic minerals, such as galena, which have low solubilities in brines. Associated with them, brines will often deposit other minerals with higher solubilities, and hence deposit them in greater abundance. We will consider silica, which is often associated with sulfides in ore deposits. In geothermal systems, dissolved silica is in equilibrium with chalcedony at low temperatures and with quartz at high temperatures ($>180^\circ\text{C}$) (Michard, 1985). From dissolved silica concentrations measured in geothermal wells (Arnorsson et al., 1983; Michard, 1985; Michard et al., 1986), we estimate the values of S_0 and K_a in equation (10) to be, respectively, about 0.97 and 2,556.32, which gives a solubility ranging from 4.4×10^{-3} moles/kg at 200°C to 1.6×10^{-4} moles/kg at 20°C . We performed calculations of silica deposition along the crack for different crack widths. At first, we assumed that the crack width stayed constant during the flow. We show in Figure 9 the width of silica de-

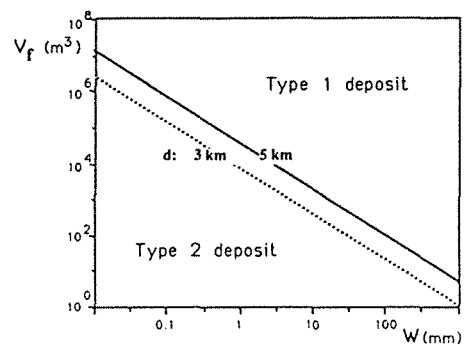


FIG. 8. Volume of expelled brines, V_f , needed to obtain an R value less than 0.5 as a function of the crack width, w , for crack depths of 3 and 5 km. When R becomes low, lead is deposited out of the crack (type 1 deposit); when R approaches 1 lead is deposited within the crack (type 2 deposit). R = ratio of mass of deposited mineral to mass of dissolved PbS.

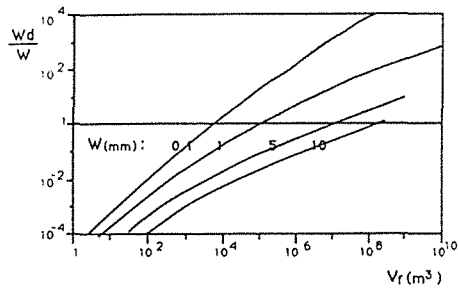


FIG. 9. Width of silica deposition in the crack (expressed as the ratio of the deposit thickness, W_d , over the crack width, W) as a function of the expelled brine volume, V_r , for crack widths of 0.1, 1.5, and 10 mm.

position (its highest value on the crack height) as a function of the volume of expelled brines. For thin cracks, the width of the deposit quickly becomes larger than the crack.

We then performed the same calculation assuming that the width of the conduit available for flow decreases with mineral deposition, the walls of the initial crack keeping their initial position. Results are given in Figure 10. If the cracks can be clogged during the flow, the volume of expelled brines is low for thin cracks. For crack widths less than about 1 mm, not enough brine is expelled for type 1 deposits to develop and hence type 2 deposits will result. If the cracks are wider than 1 mm, or if there is no plugging during the flow, type 1 deposits are formed.

If we consider the total volume of brines expelled as a parameter, we can see how it could be expelled. The total fluid volume expelled per unit length of crack, Q_{fi} , is a function of crack width, W , and emergence temperature, α_e . The length of the crack, L , needed to expel a total volume of brines Q_{fi} is then $L = Q_{fi}/Q_{fi}$ and is also a function of the final fluid temperature and the crack width.

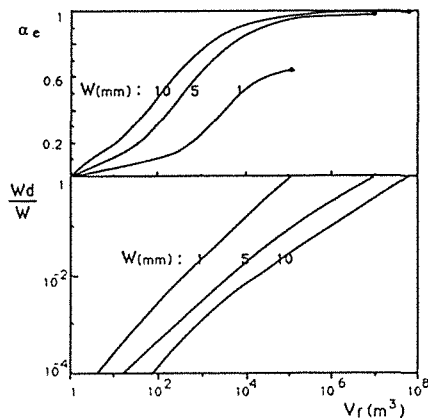


FIG. 10. Width of silica filling in the crack (expressed as the ratio of deposit thickness, W_d , to crack width, W) and emergence temperature (α_e) evolution as functions of expelled brine volume, V_r , for crack widths of 1, 5, and 10 mm, with plugging.

Application to the Southeast Missouri Lead Deposits

The mechanism proposed in this paper allows the rapid transport of large volumes of fluid at high temperatures. In order to test its validity we consider the Viburnum Trend in the Southeast Missouri lead district. The Viburnum Trend is one of the principal Mississippi Valley-type districts and a large amount of data is available. It is 70 km in length and a few km in width (Fig. 11). The lead deposit is estimated at 35 million metric tons (Davis, 1977). Based on the lead isotope composition of the deposits and the surrounding rocks, Doe and Delavaux (1972) suggested that the lead source is probably the Lamotte Sandstone. This sandstone formation is located at the bottom of the sedimentary pile and is present throughout the whole basin with a thickness ranging from 100 to 1,000 m. The temperature of deposition, given by the fluid inclusions in sphalerite and calcite associated with the ores, ranges from 80° to 130°C (Roedder, 1977). The study of lead and sulfur isotope composition in galena, performed at micrometric scale by ion microprobe, revealed large variations during the crystal growth (Deloule et al., 1986), with continuous lateral variations over large distances (Hart et al., 1983). These observations, in conjunction with the description of repetitive patterns produced during galena growth and dissolution (Sverjensky, 1981),

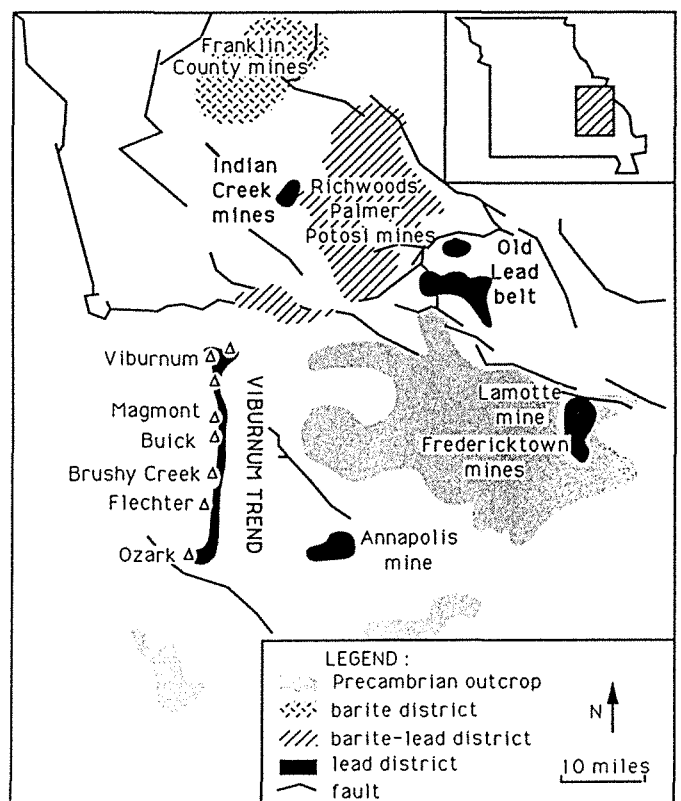


FIG. 11. Major subdistricts and mines within the Southeast Missouri district (after Thacker and Anderson, 1977).

suggest that deposition occurred intermittently. On centimeter-sized galena crystals we commonly observed about 20 successive isotopic zonations, indicating a high number of successive brine inputs. Flows driven by cracks allow the transport of hot brines to the surface for relatively low total fluid volumes. This is compatible with intermittent flows.

We now discuss the volume of brines required for the formation of the Viburnum Trend. The average lead content of potential source rock like the Lamotte Sandstone is 55 ppm, with samples ranging from 10 to 280 ppm (Davis, 1977). If 50 percent of this lead content has been dissolved, transported, and then deposited, the available source volume should be about 600 km³. The volume of brines required to transport this lead is important. At 150°C, lead solubility is about 20 ppm (Giordano and Barnes, 1981; Sverjensky, 1981), which yields a brine volume of 2,000 km³. If we consider compaction-driven flow, these brines must have been present in the sediments since their formation and they should have been expelled from depths ranging from 3 to 5 km in order to be hot enough. The sandstone porosity varies from about 0.2 at 3 km to 0.05 at 5 km depth (Cathles and Smith, 1983). Hence the source rock volume for the brines is approximately 2×10^4 km³. Now, if we consider a gravity-driven flow, as the aquifer is recharged in its upper part, the only limitation is the lead content of the rocks, not their water content.

The sediment accumulated in the Illinois basin, on the edge of which the Viburnum Trend is located, has a volume of more than 3×10^5 km³ and a thickness of up to 5 km. Thus, the Illinois basin could provide both the amount of lead needed by the Viburnum Trend deposits and the amount of water needed to generate the brines by dewatering (Cathles and Smith, 1983). The Viburnum Trend is composed of a succession of eight different mines, with several orebodies lining up in a north-south direction over a 60-km length (Fig. 11). It seems likely that this deposit was formed by several independent brine flows; we have shown previously that their release was an intermittent process. From the observed zonations in galena crystal, we can infer that the deposition occurred in 50 or more steps, which is in agreement with the intermittent dewatering model proposed by Cathles and Smith (1983). If the Viburnum Trend is divided into eight parallel subsystems, each one with a spatial extent of about 8 km, we obtain eight intermittent flows, with individual volumes of expelled brines in the range of 5 km³ per step.

From data obtained on fluid inclusions, fluid temperatures near the surface ranged between 90° to 140°C. The cooling of the brines, and then the deposition of their metal contents, occurred mainly in the upper strata of the basin. For this, we have to assume that the α_e values approach 1. It is noticeable that deposits are located in calcarenites and breccia

facies rocks, which have high porosities and could indeed trap the ascending flow of brines, as discussed by Long et al. (1986) for the Monte Cristo mine, north Arkansas. Thus, deposition occurred by open-space filling and replacement of the dolostone, as described by Sverjensky (1981).

We have seen that crack width is the main parameter controlling the thermal evolution of the brines. If the width is great, then the flow velocity is high (Fig. 3) and a large volume is rapidly expelled. Since it is difficult to envisage large brine fluxes (more than 10^8 m³yr⁻¹m⁻² for a crack width greater than 10 mm), we look for thinner possible cracks. Conversely, small crack widths imply low velocities and will lead to type 2 deposits, with low α_e values. We have also seen that for widths less than 1 mm, the cracks could be clogged by silica deposition before reaching a value for α_e near unity.

We suggest, therefore, that the crack width ranges between 1 and 10 mm, in agreement with values given by the model of crack propagation for low viscosity fluid (Emerman et al., 1986). From Figure 9, we deduce that the volume of brines per unit length of crack required to obtain type 1 deposits is about 10⁶ m³. The length of crack needed to expell 5 km³ will then be between 1 and 5 km, which is less than the 8-km length of the deposition area. This suggests that the cracks will collect the brines in the low strata of the basin and disperse them in the upper strata. This concentrating effect of the cracks on the fluid flux will act in two dimensions: in the horizontal one, if the cracks are discontinuous laterally, and in the vertical one, because a crack will cut the successive horizontal stratas of the basin from the bottom to the top and collect the flow at successive levels.

For a crack width of 1 mm, the flow velocity is 1.1 m/s. The concentrating effect of millimetric vertical cracks on the flux driven horizontally by a 1-km thickness of sediments will give a multiplying factor of more than 10⁶ on the flow velocity. Thus the mean horizontal velocity of the flow has to be around 10 m/y. By considering the permeability of different rocks in sedimentary basins, Garven and Freeze (1984b) and Garven (1986) showed that the flow velocity, calculated for continuous circulation in porous media, could be a few m/y. This, when adding the effect of an episodic dewatering, as suggested by Cathles and Smith (1983), will allow the feeding of cracks in the lower part of a sedimentary basin by successive pulses during the burying of the sediments. Then cracks transport the hot brines vertically, leading to the formation of large near-surface ore deposits.

By numerical modeling of transport processes in sedimentary basins, Cathles and Smith (1983), Garven and Freeze (1984b), and Bethke (1986) pointed out that flows driven by compaction or by gravity could increase the ground-water temperature at the edge of the basin, where the basement is higher. This re-

sults in a higher thermal gradient at the edge of the basins. To illustrate the effect of the thermal gradient on the evolution of flow in a crack, we report in Figure 12 the volume, V_i , of fluid that flows out of the crack before the emergence temperature, α_e , reaches 0.9. This is shown as a function of the thermal gradient, with constant bottom and top temperatures in the surrounding rocks and a crack width of 1 mm. When the thermal gradient increases, the depth of the crack decreases, as does the volume V_i , due to a faster thermal insulation of the crack. Then the increase of the thermal gradient by the ground-water flows through the basins will increase the efficiency of flow in cracks to drive hot brines to the surface.

Conclusions

In summary, this model for fluid-driven fracture transport of brines is in good agreement with observations and constraints from the Southeast Missouri district. Cathles and Smith (1983) reviewed the geologic characteristics of the sedimentary basins of the midcontinent of the United States. They concluded that episodic dewatering could be proposed as a deposition mechanism for all the main lead-zinc mineralization districts. We extend their conclusion for this model, which suggests a way to transport hot brines close to the surface once they have been expelled from sediments. Bethke (1986) studied the Upper Mississippi Valley mineral deposit district and suggested that formation of the deposits was related to the flow associated with the uplift of the Pascola arch rather than to dewatering. In his numerical simulation of brine circulation toward the northern Illinois basin, he had to assume the presence of a high permeability discharge zone below the ore deposit in order to obtain hot brines at shallow depths as recorded in the district (McLimans, 1977). He suggested that this discharge zone could be a fractured zone. We propose the alternative idea, that the brines

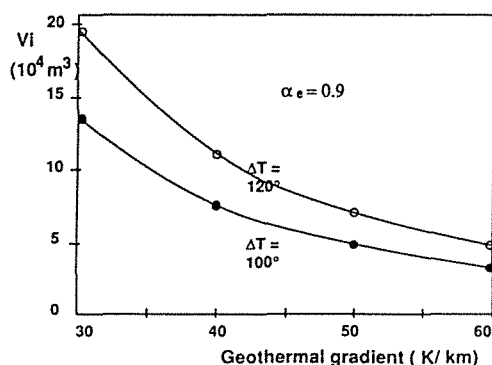


FIG. 12. Volume (V_i) of fluid which flowed out before thermal insulation. ($\alpha_e = 0.9$) as a function of the thermal gradient, for crack width of 1 mm, and temperature variation, ΔT , from bottom to top in surrounding rocks of 100K and 120K. α_e = emergence temperature.

flowed there as a direct consequence of flow in narrow cracks.

By whatever means the fluid is expelled from the deeper strata of a basin, it seems to us that when the flow attains high volumetric fluxes the most plausible way to introduce it into the shallow strata while still hot, in the absence of some local thermal anomaly, is by buoyancy-driven propagation in a fluid-filled fracture.

In these calculations, we have studied quantitatively the thermal history of brines transported in a fracture. We did not attempt to study thermal perturbations due to the flow of hot brines in the upper strata of the basin or their possible trapping and mixing with cooler water. We have shown that when the volume of expelled fluid becomes high, deposition occurring during vertical fluid motion in fractures involves a small fraction of the total lead transported. Furthermore, most of the lead deposited during vertical transport is found in the upper parts of the fractures (Fig. 3). Vein deposits and carbonate host deposits could both be related to pipeflow circulation (Long et al., 1986), the distinction between these two types of deposits depending on the volume of brines involved in the circulation and on the crack width. When large volumes of brines are involved, deposits are confined to relatively shallow horizons, both along the upper parts of the cracks that carried the fluid and in the sedimentary series where the hot fluids disperse.

The carrying of large volumes of hot brines into the upper strata of a sedimentary basin is a feature of turbulent flow in buoyancy-driven fractures. Deposit temperatures of about 100°C do not require anomalous regional heat flows or anomalous temperatures at depth.

Studies of the Mississippi Valley-type deposits have shown them to be shallow high-temperature deposits formed by intermittent brine circulation. The most likely mode of brine transport in these circumstances seems to be brine circulations in cracks.

Acknowledgments

We thank Claude Jaupart for his support and discussions throughout this work. We benefited from discussions with Marc Schoenauer, Jean-Francois Gaillard, and Jean-Jacques Royer. The manuscript benefited from a helpful review by Steve Tait and from the helpful criticism of two *Economic Geology* reviewers. This is Institute de Physique du Globe de Paris contribution no. 1089.

August 11, 1988; July 18, 1989

REFERENCES

- Anderson, G. M., 1975, Precipitation of Mississippi Valley-type ores: *ECON. GEOL.*, v. 70, p. 937-942.
- Arnorsson, S., Gunnlaugson, E., and Svavarsson, H., 1983, The chemistry of geothermal waters in Iceland. II—mineral equilibria and independent variables controlling water composition: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 547-566.

- Barnes, H. L., 1969, Solubilities of ores minerals, in Barnes, H. L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*: New York, Wiley Intersci., p. 404-460.
- Beach, A., 1980, Numerical models of hydraulic fracturing and the interpretation of syntectonic veins: *Jour. Structural Geology*, v. 2, p. 425-438.
- Beales, F. W., 1975, Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type ore deposits: *ECON. GEOL.*, v. 70, p. 943-948.
- Bethke, M. C., 1986, Hydrologic constraints on the genesis of the Upper Mississippi Valley mineral district from Illinois basin brines: *ECON. GEOL.*, v. 81, p. 233-249.
- Brecke, E. A., 1979, A hydrothermal system in the midcontinent region: *ECON. GEOL.*, v. 74, p. 1327-1335.
- Cathles, L. M., and Smith, A. T., 1983, Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis: *ECON. GEOL.*, v. 78, p. 983-1002.
- Charef, A., and Sheppard, S. M. F., 1988, The Malines Cambrian carbonate-shale-hosted Pb-Zn deposit, France: Thermometric and isotopic (H, O) evidence for pulsating hydrothermal mineralization: *Mineralium Deposita*, v. 23, p. 86-95.
- Davis, J. H., 1977, Genesis of the Southeast Missouri lead deposits: *ECON. GEOL.*, v. 72, p. 443-450.
- Deloule, E., Allegre, C., and Doe, B., 1986, Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits: *ECON. GEOL.*, v. 81, p. 1307-1321.
- Doe, B. R., and Delevaux, M. H., 1972, Source of lead in southeast Missouri galena ores: *ECON. GEOL.*, v. 67, p. 409-425.
- Dozy, J. J., 1970, A geologic model for the genesis of the lead-zinc ores of the Mississippi Valley, U. S. A.: *Inst. Mining Metallurgy Trans.*, v. 79, sec. B, p. 163-170.
- Emerman, S. H., Turcotte, D. L., and Spence, D. A., 1986, Transport of magma and hydrothermal solutions by laminar and turbulent fluid fracture: *Physics Earth Planet. Interiors*, v. 41, p. 249-259.
- Finlow-Bates, T., 1979, Cyclicity in the lead-zinc-silver-bearing sediments at Mount Isa mine, Queensland, Australia, and rates of sulfide accumulation: *ECON. GEOL.*, v. 74, p. 1408-1419.
- Foglierini, F., Bernard, A., and Verraes, G., 1980, Le gisement des Malines (Gard) Zn, Pb: *Internat. Geol. Cong.*, 26th, Paris, 1980, pt. E5, *Gisement Francais*, 56 p.
- Garven, G., 1985, The role of regional fluid flow in the genesis of the Pine Point deposit, western Canada sedimentary basin: *ECON. GEOL.*, v. 80, p. 307-324.
- 1986, The role of regional fluid flow in the genesis of the Pine Point deposit, western Canada sedimentary basin—a reply: *ECON. GEOL.*, v. 81, p. 1015-1020.
- Garven, G., and Freeze, A., 1984a, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits. I. Mathematical and numerical model: *Am. Jour. Sci.*, v. 284, p. 1085-1124.
- 1984b, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits: 2. Quantitative results: *Am. Jour. Sci.*, v. 284, p. 1125-1174.
- Gerla, P. J., 1987, Fracture permeability in folds: An example from the Upper Mississippi Valley zinc-lead district: *ECON. GEOL.*, v. 82, p. 1626-1631.
- Giordano, T. H., and Barnes, H. L., 1981, Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions: *ECON. GEOL.*, v. 76, p. 2200-2211.
- Hall, W. E., and Friedman, I., 1963, Composition of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley zinc-lead district: *ECON. GEOL.*, v. 58, p. 886-911.
- Hannah, J. L., and Stein, H. J., 1984, Evidence for changing ore fluid composition: Stable isotope analyses of secondary carbonates, Bonneterre Formation, Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 79, p. 1930-1935.
- Hart, S. R., Shimizu, N., and Sverjensky, D. A., 1981, Lead isotope zoning in galena: An ion microprobe study of a galena crystal from the Buick mine, southeast Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 76, p. 1873-1878.
- 1983, Toward an ore fluid lead isotope "stratigraphy" for galenas from the Viburnum Trend, southeast Missouri, in Kistersanyi, G., Grant, S. K., Pratt, W. P., and Koenig, J. W., eds., *International conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits. Proceedings volume*: Rolla, Univ. Missouri-Rolla Press, p. 257-270.
- Jackson, S. A., and Beales, F. W., 1967, An aspect of sedimentary basin evolution: The concentration of Mississippi Valley-type ores during late stages of diagenesis: *Canadian Petroleum Geology Bull.*, v. 15, p. 383-433.
- Laffitte, P., 1958, Régime thermique au voisinage d'un filon hydrothermal: *Acad. Sci. [Paris] Comptes Rendus*, v. 246, p. 2148-2151.
- Long, K. R., Kelly, W. C., Ohle, E. L., and Lohmann, K. C., 1986, Ground preparation and zinc mineralization in bedded and breccia ores of the Monte Cristo mine, north Arkansas: *ECON. GEOL.*, v. 81, p. 809-830.
- McLimans, R. K., 1977, Ecological fluid inclusion and stable isotope studies of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, southwestern Wisconsin: Unpub. Ph.D. thesis, Pennsylvania State Univ., 175 p.
- McLimans, R. K., Barnes, H. L., and Ohmoto, H., 1980, Sphalerite stratigraphy of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, southwest Wisconsin: *ECON. GEOL.*, v. 75, p. 351-361.
- Michard, G., 1985, Equilibre entre minéraux et solutions géothermales: *Bull. Mineralogie*, v. 108, p. 29-44.
- Michard, G., San Juan, B., Cryaud, A., Fouillac, C., Pentcsheva, E. N., Petrov, P. F., and Alexieva, R., 1986, Equilibria and geothermometry in hot alkaline water from granite of S.E. Bulgaria: *Geochem. Jour.*, v. 20, p. 159-171.
- Noble, E. A., 1963, Formation of ore deposits by water of compaction: *ECON. GEOL.*, v. 58, p. 1145-1156.
- Phillips, W. J., 1972, Hydraulic fracturing and mineralization: *Geol. Soc. London Jour.*, v. 128, p. 337-359.
- Price, N. J., 1975, Fluids in the crust of the earth: *Sci. Progress, Oxford*, v. 62, p. 59-87.
- Ramboz, C., and Charef, A., 1989, Temperature, pressure, burial history, and paleohydrology of the Les Malines Pb-Zn deposit: Reconstruction from aqueous inclusions in barite: *ECON. GEOL.*, v. 83, p. 784-800.
- Richardson, C. K., and Rye, R. O., 1983, The chemical and thermal evolution of fluids in the Cave-in-Rock district, Illinois: Stable-isotope systematics [abs.]: *Geol. Soc. America Abstract with Programs*, v. 15, p. 670.
- Roedder, E., 1976, Fluid-inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks, in Wolf, K. H., ed., *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. v. 2, *Geochemical studies*: Amsterdam, Elsevier, p. 67-110.
- 1977, Fluid inclusion studies of ores deposits in the Viburnum Trend, southeast Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 72, p. 474-479.
- Sibson, R. H., Moore, J. McM., and Rankin, A. H., 1975, Seismic pumping—a hydrothermal fluid transport mechanism: *Geol. Soc. London Jour.*, v. 130, p. 163-177.
- Spence, D. A., Sharp, P. A., and Turcotte, D. L., 1987, Buoyancy-driven crack propagation: A mechanism for magma migration: *Jour. Fluid Mechanics*, v. 174, p. 135-153.
- Sverjensky, D. A., 1981, The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri: *ECON. GEOL.*, v. 76, p. 1848-1872.
- Thacker, J. L., and Anderson, K. H., 1977, The geologic setting of the Southeast Missouri lead district—regional geologic history, structure, and stratigraphy: *ECON. GEOL.*, v. 72, p. 339-348.
- Turcotte, D. L., and Shubert, G., 1982, *Geodynamics*: New York, John Wiley Sons, 450 p.
- Verraes, G., 1983, *Etude monographique du district minier des Malines et de ses environs (Provence sous-cevenole, France)*: Unpub. State thesis, Univ. Montpellier, 591 p.

Chapitre IV

Mesure du δD à l'échelle infra-cristalline.

- A) Mesure du δD in situ dans des minéraux hydroxylés.
- B) Mesure par sonde ionique du δD sur des amphiboles mantelliques : variations sur différentes échelles.

D/H Analysis of Mineral by Ion Probe

ETIENNE DELOULE, CHRISTIAN FRANCE-LANORD and FRANCIS ALBAREDE

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques &

Ecole Nationale Supérieure de Géologie

BP 20, 54501 Vandoeuvre Cedex, France

accepted in "Samuel Epstein 70th Birthday special volume", Geochemical Society V.3.

Abstract

D/H ratios with a precision of ± 10 permil have been measured by ion microprobe on 13 amphiboles, 7 biotites and 3 muscovites of different chemical compositions previously analyzed for major elements by electron probe and for D/H ratios by standard mass spectrometry. Amphiboles have Fe/(Fe+Mg) ratios of 0.06 to 1 (actinolite, edenite, pargasite, richterite, kaersutite, arfvedsonite). The instrumental D/H fractionation factor α_{ins} , taken as D/H_{SIMS} divided by D/H_{MS} , ranges from 0.47 to 0.61. Such a variation greatly exceeds the reproducibility of the measurements on each sample, and must result from a matrix effect. Calibration of the fractionation as a function of chemical composition allows the D/H ratio of hydroxylated minerals to be measured in situ by ion microprobe. A strong correlation between α_{ins} and the total electronegativity of the surrounding octahedral cations is observed for both amphiboles and micas and indicates that fractionation depends essentially on the strength of the OH bond. The relationship between D/H fractionation and ion energy is opposite to that commonly observed and invalidates the bond breaking model for H^+ sputtering. Fitting the hydrogen energy spectrum with different distribution laws supports a model in which repeated absorption of near-infrared photons initially captured by the surrounding elements increases the OH stretching energy until a H^+ is emitted.

Introduction

The first attempts to use the ion probe for D/H ratio measurements by Hinton et al. (1983) and Zinner et al. (1983) were dedicated to meteoritic samples and stratospheric dusts for which isotopic variations ($\delta D = -500$ to $+4500\text{‰}$) could be expected to greatly exceed the large and variable instrumental fractionations reported by the authors ($> 100\text{‰}$). The present work describes an analytical procedure for in situ measurement of hydrogen isotopic compositions by ion probe applicable to hydroxylated terrestrial minerals, principally amphiboles but also micas. It is useful to be able to measure the δD value of individual minerals from, for example, mantle xenoliths, mixed mineral populations associated with superimposed alteration or hydrothermal processes, or to characterise D/H zoning. As the δD value of most terrestrial samples lie in the range -200 to $+20\text{‰}$, a precision 10‰ provides significant results. The present study is primarily devoted to the understanding of the chemical factors which determine instrumental D/H fractionations in amphiboles. Some biotites and muscovites were also analysed in order to assess the effects of crystallographic parameters.

Analytical procedure.

Crystals are mounted in epoxy, polished, gold coated, and stored in an oven at 70°C in order to minimize water adsorption. For muscovites, only a poor reproducibility is achieved which is ascribed to strong crystal orientation effects. Therefore, an aliquot of the muscovite is gently powdered in an agate mortar and pressed as a flat pellet, 5 mm in diameter, which is subsequently mounted as above.

A negative primary oxygen beam, with intensity ranging from 2 to 5 nA, is focused to produce a $10\ \mu\text{m}$ wide beam and scanned over $25\ \mu\text{m}$. The secondary beam, permanently realigned with the principal axis by a dynamic transfer optical device, is centred in a $60\ \mu\text{m}$ image field aperture. This is small enough to obtain a high resolving power and wide enough to transmit the whole beam, including its spatial aberration due to the use of the widest contrast aperture. Mass resolution is set at 1300 in order to separate D from H_2 ions. Magnet control was modified for better resolution by narrowing the field range from 300 to 50 amu.

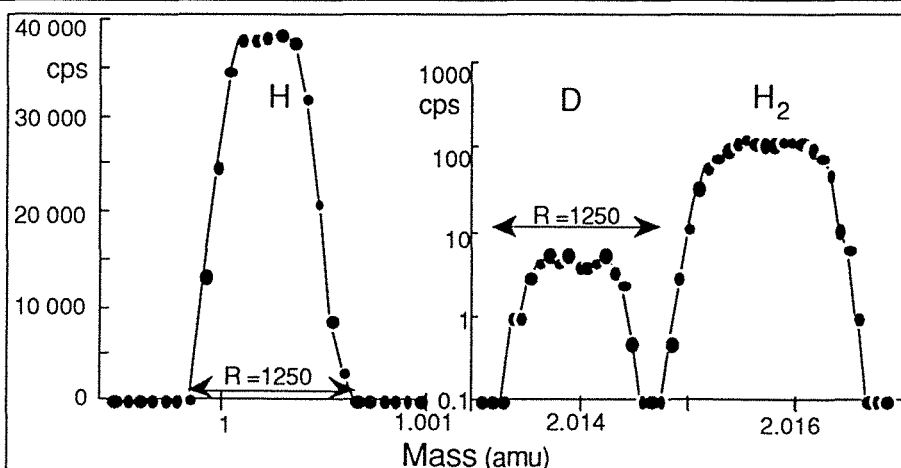


Figure 1: High resolution mass spectrum of H, D and H_2 ions. Primary beam intensity of 5 nA, beam size $15\ \mu\text{m}$, image field aperture $60\ \mu\text{m}$, energy slit wide open, full magnetic field range 50 amu.

Positive secondary ions of hydrogen and deuterium are collected as single atomic ions. H, H₂ and D are measured by peak switching, the H₂ peak being included to improve the magnet settings on D. The flat peak top comprises 5 magnet DAC units within a few permil of the maximum intensity (Fig. 1). As the drift of the magnetic field over an hour exceeds the peak width, the three central DAC channels are counted. Every 5 minutes, the position of the H peak centre is updated and the field adjustment is estimated for D and H₂ from the drift of the magnetic field on H. When counting statistics becomes precise enough, i.e. after about an hour, an intrinsic adjustment is made.

No energy filtering is applied and the energy slit is kept wide open. The electron multiplier is used in the counting mode. For H, the counting rates range from 30 000 to 100 000 cps. Counting times of 3, 2 and 15 seconds are used for H, H₂, D respectively, and waiting time is 1.5 sec. Successive measurement cycles are accumulated during 90 to 120 minutes on the same sample position until a good counting statistics is achieved on D (≈ 5 permil).

Moisture from evaporation of absorbed water in the ion probe favours formation of hydrides. The moisture D/H ratio is very low, and its contribution increases the H₂/H ratio and decreases the D/H ratio (Fig. 2). Special care is taken to remove moisture by baking the sample and ion probe at 120°C, and using a liquid nitrogen trap. The H₂/H ratio is thus reduced to lower than 10⁻³ to be obtained with no visible contribution of the low D/H moisture component (Fig. 3). Analyses are carried out only under the conditions where the H₂/H ratio is less than 8 10⁻⁴. This value is probably characteristic of H₂ production during the analysis of water-bearing minerals in a water-free environment.

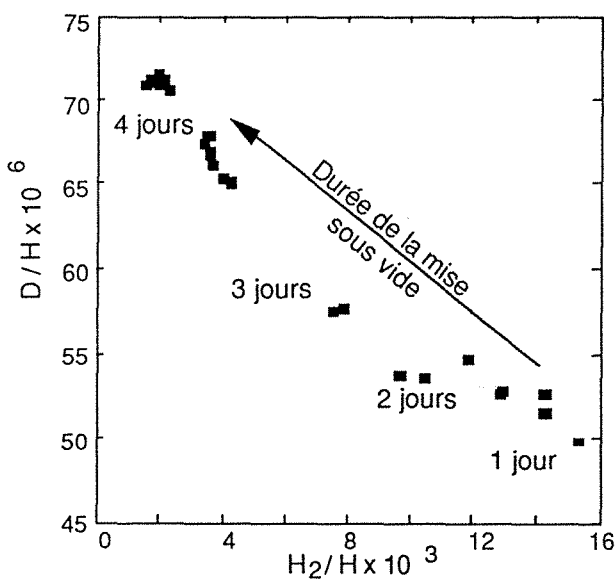


Figure 2: Evolution of D/H and H₂/H ratios with time spent in the evacuated ion probe for the amphibole sample Etoile. Sample and ion-probe not baked, no cold trap.

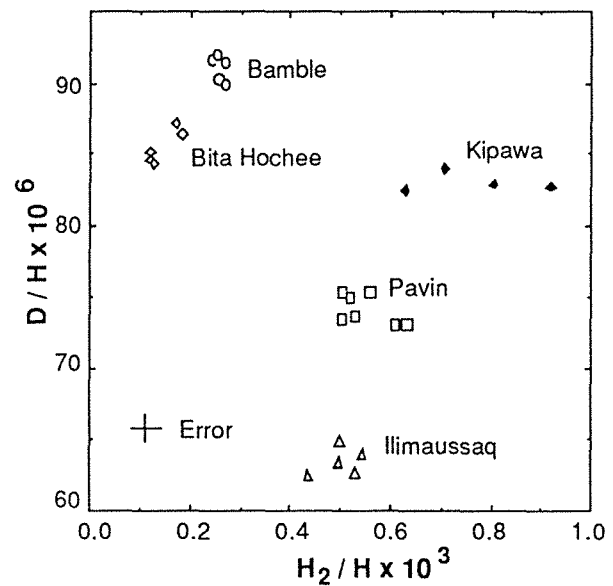


Figure 3: D/H and H₂/H ratios of different amphiboles upon overnight baking of the sample and ion probe with cold trap in use.

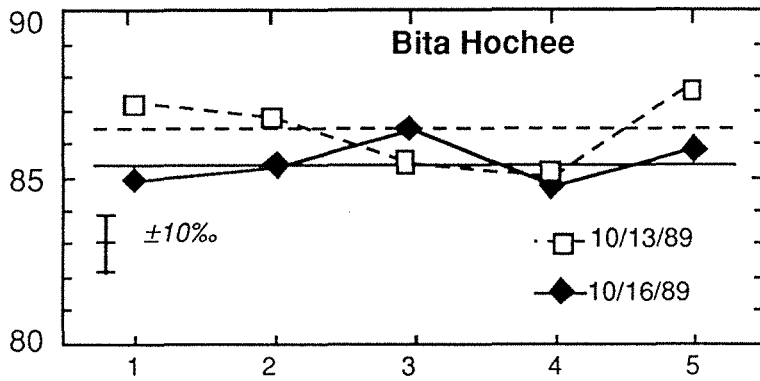


Figure 4: Long term reproducibility of D/H measurements. Analyzed area: $30 \times 30 \mu\text{m}$, measurement duration: 1.5 hours. Analyzed spots spaced by $125 \mu\text{m}$. Horizontal lines represent the mean value for a series of 5 analyses.

The size of the sputtered area is about $30 \times 30 \mu\text{m}$ and the hole is up to $6 \mu\text{m}$ deep. It corresponds to about 10 nanograms of amphibole and 20 picomoles of hydrogen. A conventional analysis by mass spectrometry may involve tens to hundreds of micromoles. Calculation of the useful hydrogen yield for SIMS isotopic measurement suggests a value of about 10^{-4} . The long-term reproducibility of measurements on the same mineral is better than 10 ‰ (Fig. 4).

Major elements were analysed with similar primary beam adjustments, no energy offset, the energy slit being open at $\pm 20 \text{ V}$. H, Li, F, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe beams were measured. As O^+ and Cl^+ abundances were found to be very low, their measurement was discontinued. Mass resolution was set at a high value (4500) to overcome isobaric interferences, essentially hydrides and oxides. The Ca and Cr peaks were corrected for respective Ti and Fe contributions. For each element having at least two isotopes, possible interferences were monitored by measuring one major and one minor isotope of the same element concurrently and checking the isotopic ratios against accepted values. Oxide and hydride molecular compounds and the double-charge ions were found to represent less than a few percent of their corresponding atomic single-charge ion: for instance, a typical value of a few 10^{-4} was measured for the H_2/H ratio. Counting rates were kept under 500 000 cps and dead time was corrected. Achievement of reproducible analytical conditions was given a very high priority.

Results

The standard minerals consist of isolated crystals, 13 amphiboles, 7 biotites and 3 powdered muscovites, for which chemical compositions and δD were determined by electron probe and conventional mass spectrometry respectively (Table 1). Standard amphibole minerals were selected in order to cover a broad range of Fe and Mg content, with $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ ratios of 0.06 to 1 (actinolite, edenite, pargasite, richterite, kaersutite and arfvedsonite). On each sample, the D/H ratio was measured on 10 to 20 points distributed over different minerals from the same sample. The instrumental D/H fractionation factor α_{INS} corresponds to the ratio of D/H measured by SIMS to the absolute D/H determined from measured δD values and absolute D/H ratio for SMOW (Hagemann et al., 1970). α_{INS} is highly variable between 0.47 to 0.61 (Table 1).

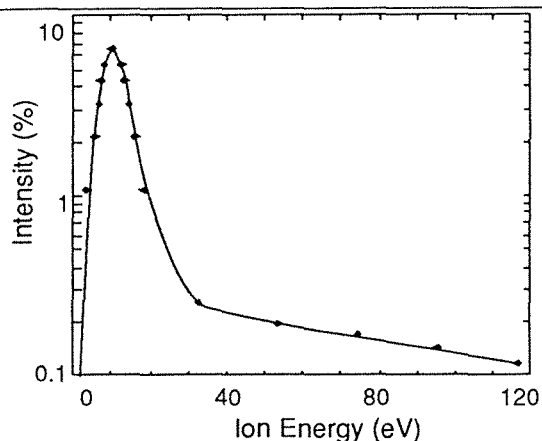


Figure 5 : Full diamonds: measured energy spectrum of hydrogen ions with energy slit open at $\pm 2.5V$. Charge build-up makes absolute energy offset uncertain by $\pm 2V$. The curve represents the energy distribution fitted through Equations 6 and 7.

Such a variation exceeds the reproducibility of the measurements on each sample, and is therefore likely to result from a matrix effect.

Quite frequently, instrumental isotopic fractionation in non-metallic solids decreases linearly with the reciprocal of emission velocity v_i calculated as $(2E/M)^{1/2}$ where E and M are the ion energy and mass, respectively (Slodzian et al., 1980). The curve representing the measured distribution of energy or energy spectrum of hydrogen is reported in Fig. 5. Two difficulties arise in obtaining such a curve. First, since the energy slit cannot be narrowed indefinitely without a dramatic loss in sensitivity, the measured intensity represents an average over a finite energy interval, which bias somewhat the results for regions with sharp gradients. Secondly, positioning of the energy window relative to the optical of the probe and charge build-up on the sample surface make the absolute position of zero energy uncertain. However, since only ions with positive energy may be extracted from the surface, it will be assumed that the zero energy level coincides with the well-defined onset of the signal as energy increases. Noticeably, α_{ins} for amphibole displays a positive correlation with v_i^{-1} , with a decrease of D emissivity relative to H for increasing emission velocity (Fig 6).

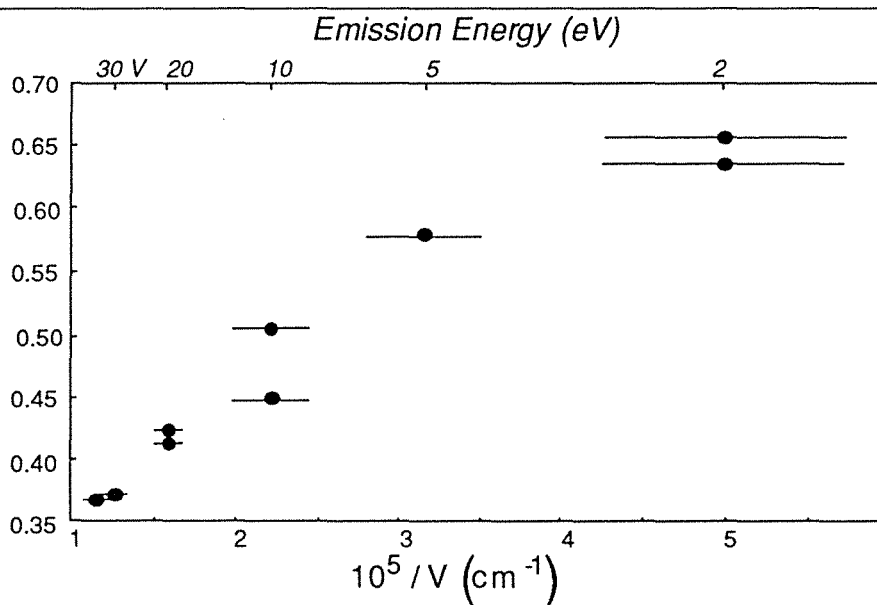


Figure 6 : D/H instrumental fractionation (α_{ins}) versus emission velocity ($1/v$) for hydrogen sputtered from the amphibole sample Lac Kip. The energy slit width is open at $\pm 5V$.

In order to assess possible relationships between instrumental mass fractionation and elemental emissivity in amphiboles, beam intensities have also been measured for major elements. Matrix effects on instrumental D/H fractionation were calibrated empirically as a function of the beam intensity of major chemical species and the regression coefficients calculated with a standard commercial package. Elements which did not contribute significantly to the quality of the fit (i.e. those which have no effect on the probable error) were progressively dropped out in order to make the regression as overconstrained as possible. The best fit was obtained for the following equation:

$$\alpha_{\text{ins}} = 0.56975 + 0.00604 I_{\text{Si}} - 0.00056 I_{\text{Ca}} - 0.01799 I_{\text{Ti}} - 0.16976 I_{\text{Mn}} \quad (1)$$

where I_j refers to the beam intensity of the element j corrected for isotopic abundances and normalized to a unit sum over all measured elements. The probable error of the fit is 0.00376 which amounts to an average uncertainty of less than 7 permil (Fig.7). Si and Mn induce the strongest shifts of α_{ins} , while effects of Ca and Ti are fairly small (Fig.8). It is rather surprising to find that Mn produces a more significant shift than for instance Fe which is ten times more concentrated: the reason is largely fortuitous. Fe and Mn being well-correlated and both measured accurately, the present procedure which selects only independent parameters produces more precise results with only one of them which, for the present set of samples, happens to be Mn.

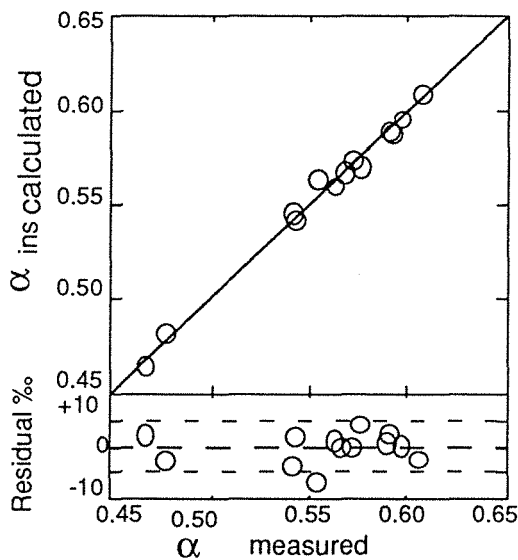


Figure 7 : Comparison of the values calculated from Si, Ca, Ti, and Mn beam intensities through Eqn. 1 (top) and residual errors (bottom) with the measured α_{ins} values.

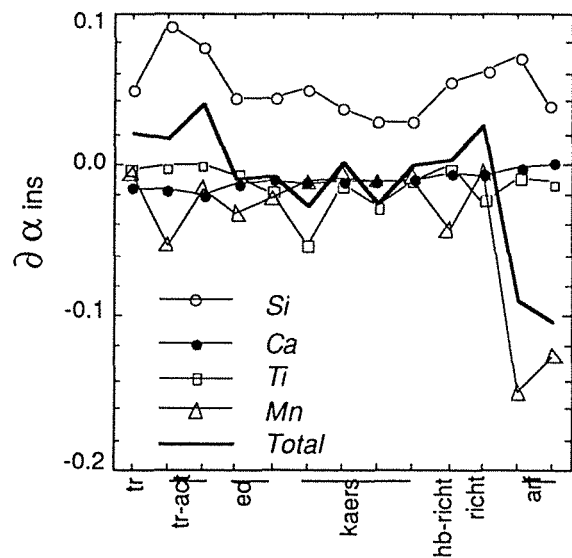


Figure 8 : Contribution of Si, Ca, Ti and Mn beam intensities to the variation of the D/H instrumental fractionation factor α_{ins} , as calculated from Eqn. 1, on each of the standard amphiboles.

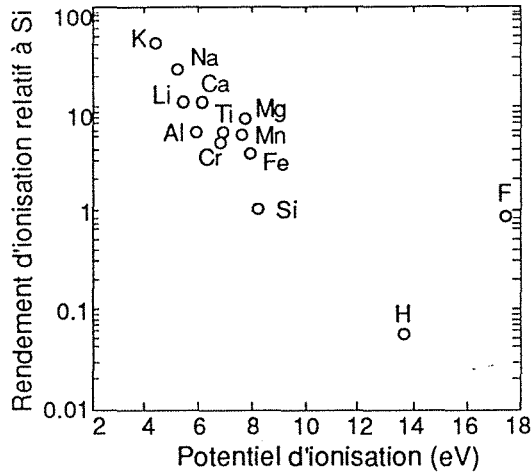


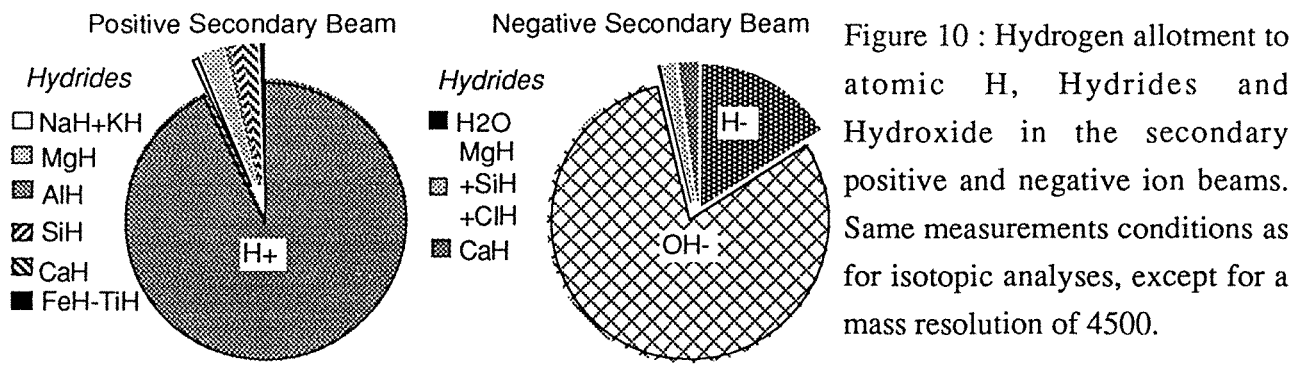
Figure 9 : Mean values of element ionization yield relative to Si (RIY_j) as a function of the first ionization energy for the major element measured in amphiboles.

Understanding the empirical relation (1) requires the assessment of hydrogen emissivity with respect to the emissivity of other elements. The elemental ionization yield relative to Si (RIY) for an element j is calculated from:

$$RIY_j = \frac{I_j / C_j}{I_{Si} / C_{Si}} \quad (2)$$

where C refers to the concentration of the elements j and Si measured by electron probe. Average RIY_j values vary from 0.06 for H to ca. 44 for K. For all measured elements the RIY_j value varies by an order of magnitude among the different amphiboles (Table 2). From previous studies (Andersen and Hinthorne, 1973), it is known that RIY_j is inversely correlated with the first ionization potential (Fig. 9). As for α_{ins} , RIY_j values were handled as a linear combination of the beam intensity of the major elements and the significant coefficients calculated by linear regression. A good fit is obtained for each element, implying that amphibole composition can be calculated from measured secondary beam intensities.

It has been shown by Shimizu (1986) that ion emissivity in silicates increases with Si content. In amphiboles this is true only for Na, K and Ca which have a large ionic radius. For other elements the RIY_j values decrease when the silica content increases. Cross-effects of elements other than Si are complex: in general, Ca enhances, Mg and Mn decrease the emissivity of most elements except H. H seems to be controlled by a markedly different sputtering mechanism, its very low emissivity being enhanced by Al and depressed by Ca and Ti. Metal hydride formation could selectively depress H^+ emissivity. Therefore the beam intensity has been measured for the hydride species of all the major elements, both in secondary positive and negative ions. The H distributions among H bearing species are reported in Fig. 10. Metal hydride intensities are always less than 1% relative to the metal intensities. In positive secondary beam, H^+ is largely dominant, the main hydrides (Mg, Ca, Si, Al, in this order) being less than 10 percent of the total. Conversely, the dominant negative secondary species are OH^- and H^- , with an OH^-/H^- ratio of about 5. Due to the very low emissivity of the metals as negative ions, their negative hydrides (CaH^- , MgH^- , SiH^-) are less abundant than their positive counterpart.



Discussion

Instrumental fractionation

Most published data on isotopic effects in ionization process concern pure metals (e.g. Shimizu and Hart, 1982; Soedervall, 1988) or simple salts and oxides (e.g. Slodzian et al. 1980; Lorin et al. 1982; Chaussidon and Demange, 1988; Gnaeser and Hutcheon, 1988). As hydrogen is a minor element, even in hydroxylated minerals, hydrogen-hydrogen effects are expected to be insignificant compared to those of hydrogen- silicate lattice. The lighter isotopes are preferentially extracted, and this effect is more pronounced for light elements because of their larger relative mass difference. Mass fractionation has been suggested to depends on (i) the mass ratio of the isotopes, (ii) the strength of the chemical bond between the analyzed ion and its matrix, (iii) the work function of the surface, and (iv) the energy of the secondary ions. Due to the large relative mass difference between D and H, a large mass fractionation in sputtering and ionization was anticipated.

The bond breaking model (Slodzian et al., 1980), widely accepted for ionic solids, predicts that fractionation depends on ion emission velocity. The isotopic fractionation α_{ins} is the relative difference of the ionization probability of isotope i and j and can be expressed as:

$$F_{ji} = \alpha_{ins} - 1 = \frac{P_j}{P_i} - 1 \approx - \frac{M_0 v_0}{v_i} \quad (3)$$

where P_i is the ionization probability of atom i, v_i its emission velocity, v_0 a constant for a given matrix, and $M_0 = (M_j/M_i)^{1/2} - 1$, M_j and M_i being the atomic mass. This relationship has received further support from later studies of Slodzian (1982), Sroubek (1988), Gnaeser and Hutcheon (1988), Goldberg et al. (1988) and Soedervall et al. (1988). Although the average RIY_j of each element is indeed roughly inversely related to the first ionization potential (Fig. 9), which is an essential feature of this model (Yu, 1988), the dependence of D/H fractionation in amphibole with emission velocity is opposite to what the bond breaking model predicts (Fig. 6). A low yield for hydrogen relative to most other cations could be taken as supporting a model of self-ionization of excited atoms (Yu, 1988), which is known to describe adequately light atom sputtering (Sroubek, 1988). However, the equation proposed by Yu (1988) for transition probability can be shown to predict isotopic fractionation to be independent of emission velocity, which makes this model not acceptable.

Few other cases of inverse relationships between mass fractionation and emission velocity have been observed; they seem to be restricted to metals (Shimizu and Hart, 1982). Interatomic forces in metals, however, cannot be compared to those in silicates.

Even though conventional models fail to predict the positive correlation of fractionation with v^{-1} , several arguments support a control of hydrogen yield by its bonding energy with the surrounding atoms. Suzuoki and Epstein (1976) showed that, at a given temperature, D/H fractionation between OH-bearing minerals and water is strongly correlated with the mean atomic mass/charge (m/c) ratio of the octahedrally coordinated cations. α_{ins} values are reported in Fig. 11 for amphiboles, biotites and muscovites crystals against the m/c ratio. The linear array calculated for these three minerals has a probable error of 0.011. Although this empirical correlation is difficult to account for quantitatively in terms of a simple physical model, consistent variations for widely different structures supports control of D/H fractionation by the configuration and/or bonding energy of the OH-sites.

The good correlation of α_{ins} with the product of the mean electro-negativity (MEN) by the number N_{\diamond} of octahedral cations surrounding OH shown in Fig. 12 allows a better formulation involving the energy of the oxygen-hydrogen bond. Hawthorne (1981) reviewed the infrared data relevant to the variation of the O-H bond strength in amphibole with the nature of surrounding octahedral cations, the fundamental O-H stretching band shifting from 3675 cm^{-1} for a magnesio-cummingtonite end-member to 3615 cm^{-1} for a ferro-actinolite end-member. In addition, MEN is also known to be extremely well correlated with the frequency-shift of the infrared absorption lines, and therefore with the O-H bond energy. The same dependence of the O-H bond shift on the nature of the octahedral cations and its correlation with their MEN are observed for micas (Velde, 1983; Rossman, 1984). The frequency shifts are 96

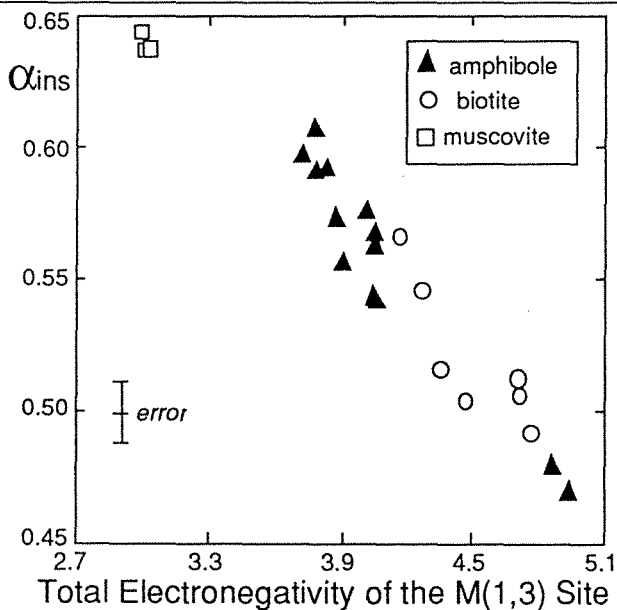


Figure 11 : D/H isotopic fractionation α_{ins} versus the mean mass to charge ratio of the octahedral cations (m/c) for amphibole, biotite and muscovite.

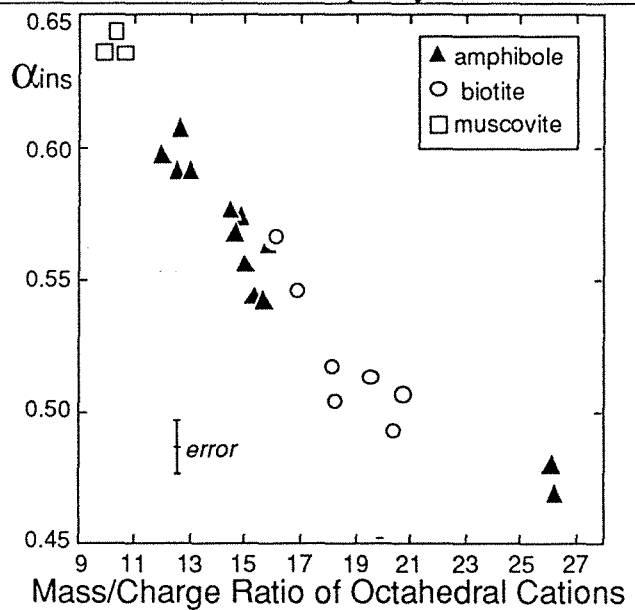


Figure 12 : D/H isotopic fractionation α_{ins} versus the total electronegativity ($N_{\diamond} \times \text{MEN}$, see text) of ions in the M(1,3) octahedral site for amphibole, biotite and muscovite.

cm^{-1} per MEN unit in trioctahedral micas, 170 cm^{-1} for dioctahedral micas (Velde, 1983), and 100 cm^{-1} for amphiboles (Hawthorne, 1981). Amphibole data suggest that the shift of the OH bond strength due to each octahedral cation is reasonably additive. Hence, a convenient measure of the relative bond strength will be the sum of the contribution of each neighbour which we take as the product of N_{O} by MEN, with N_{O} set to 2 for muscovite and 3 for biotite and amphibole. Fig. 12 is a strong indication that for the three different hydroxylated minerals, the structural environment, which ultimately controls the strength of the O-H bond, is the predominant control of the D/H fractionation.

Nevertheless, it is known that non octahedral cations also affect hydroxyl stretching. Na and K in the "A" sites of amphiboles raises the frequency by about 60 cm^{-1} in the richterite-tremolite series (Rowbotham and Farmer, 1973), by $30\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ for hastingsite and pargasite (Semet, 1973), by 24 cm^{-1} in riebeckite (Strens, 1974) and Graham et al, 1984 suggested that these cations could affect D-H fractionation between water and amphiboles. Ca in the M(4) positions also increases the stretching frequency by about 2 cm^{-1} (Hawthorne, 1981). Because of these complex effects, the relation displayed in Fig. 12 is no more than a good first order physical model valid for different hydroxylated phases. For practical purpose, an empirical calibration of the D/H fractionation with amphibole composition can be expected to provide better results.

As the hydrogen isotope fractionation is related to the mineral structure, most of the hydrogen ionization should occur below the layer disturbed by the sputtering process (=mixing layer) without later recombination. Unfortunately, the thickness of this mixing layer, which is known to be some 10 nm in the case of semi-conductors and metals at 10 kV (Hofmann, 1982, Armour et al, 1988), is unknown for silicates.

Hydrogen energy distribution

The understanding of the mechanisms of hydrogen emission hinges around a discussion of the energy spectrum (Fig. 5). It can be shown that commonly accepted theoretical distributions of energy are inappropriate. Let us call $f^{\text{H}}(E)$ the fraction of ions with secondary energy E in the range E to $E+dE$. To a constant of normalization, $f^{\text{H}}(E)$ is equal to the counts per second measured at E provided the energy window is small (5 volts). The linear collision cascade of Gries and Ruedenauer (1975) predicts a dependence of $f^{\text{H}}(E)$ with E given by:

$$f^{\text{H}}(E) \propto \frac{E}{(E + U_s)^3} \quad (4)$$

where U_s is the surface binding energy. This equation implies a linear relationship between

$\frac{E}{f^{\text{H}}(E)}$ and $(E + U_s)^{1/3}$ which is not observed. The bond breaking model of Slodzian et al. (1980) would predict a different relationship:

$$f^{\text{H}}(E) \propto \exp\left(-\frac{k}{\sqrt{E}}\right) \quad (5)$$

which can be tested by searching linear arrays in a plot $\text{Log}^2 [f^H(E)]$ vs $1/E$, but is again not observed.

Inspection of the curve (Fig. 5) suggests that it is made up of two distinct sections, a sharp peak, $f_1^H(E)$, centered at ≈ 12 eV and a gently decreasing segment, $f_2^H(E)$, above 40 eV, hinting at the superposition of distinct physical processes such as $f^H(E)$ is the sum of $f_1^H(E)$ and $f_2^H(E)$. The $f_2^H(E)$ vs E relationship at high energy is nearly perfectly exponential and can be fitted by:

$$f_2^H(E) = 3.2 \cdot 10^{-3} \exp(-0.0089 \pm 6 E) \quad (6)$$

Once this exponential contribution is removed from the energy spectrum, the remainder $f_1^H(E)$ was fitted with different acceptable functions such as exponential, polynomial or power laws, but the outcome was uniformly poor. In contrast, excellent results were obtained for a fit by a gamma distribution:

$$f_1^H(E) = 2.0 \cdot 10^{-5} E^{7.2 \pm 3} \exp(-0.86 \pm 3 E) \quad (7)$$

The first constants in $f_1^H(E)$ and $f_2^H(E)$ have been normalized in such a way as their sum is normalized over $[0, +\infty[$.

Deuterium is not abundant enough for its energy spectrum to be measured accurately. However, the D/H fractionation measured at different values of E (Fig. 6) can be fitted to a power law:

$$\alpha_{\text{ins}} = c^{\dagger} E^{-0.203} \quad (8)$$

No data are available at high energy, hence the energy spectrum will be modelled as a simple low energy peak. Applying Eqn. 8 to the H energy spectrum in the low energy range gives upon normalization:

$$f^D(E) = 2.5 \cdot 10^{-5} E^{6.1 \pm 3} \exp(-0.76 \pm 4 E) \quad (9)$$

The exponential form of the high energy distribution of Eqn. 6 is suggestive of a Boltzman-type energy distribution. The constant in the exponential term is $0.00747^{-1} = 135$ eV and is high enough to correspond to energy transferred during electronic excitation in the collision cascade (inelastic collision).

As far as the lower energy peak is concerned, it is well known that gamma functions such as those of Equations 7 and 9 are simply related to exponential distributions (e.g. Lloyd, 1980, p.202): let E be a random variable distributed exponentially as $\lambda \exp(-\lambda E)$ with λ^{-1} representing the expected value of E , then the sum of m variables with the same λ value is distributed as a gamma density function:

$$f(E) = \frac{\lambda^n}{\Gamma(n)} E^{n-1} \exp(-\lambda E) \quad (10)$$

As suggested by the relationship between the yield and the bond energy, it is likely that this process has an activation threshold. The fairly good fit of the peak shape in the energy spectrum with gamma distributions suggests an additive process of energy transfer leading to the ion emission. From Eqn. 7 and 9, n_H and n_D are respectively 8.16 and 7.10. Hence for hydrogen, one could conceive ion emission after ≈ 8 transfers of energy "quantum" λ^{-1} of 1.16 eV above the energy required for bond rupture whereas ≈ 7 transfers of 1.32 eV would be necessary for deuterium. This is indeed consistent with bonding energies usually being stronger for deuterium than for hydrogen (Herzberg, 1970; Kerr and Trotman-Dickenson, 1977). Interestingly, the average energy of emitted ions, given by $n\lambda^{-1}$, is nearly identical for hydrogen and deuterium (9.5 and 9.4 eV respectively). The energy "quanta" λ^{-1} corresponds to wavenumbers of 9,300 - 10,700 cm^{-1} (near-infrared), values which fall in a range typical of photon absorption by transition elements (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , ...) in a distorted octahedral site (e.g. Hawthorne, 1981). OH-bond energy would therefore increase up to ion ejection as the surrounding transition element atoms absorbs the electromagnetic radiation known (Benninghoven et al., 1987, p.180) to be produced by ion bombardment (e.g. Brehmstrahlung).

Conclusions

The instrumental D/H fractionation during SIMS analysis is strongly correlated with the octahedrally coordinated cation for amphibole and micas. Relationships between α_{ins} and m/c ratio or MEN support its control by the H bonding energy with the surrounding atoms. Using an empirical calibration of the D/H fractionation with amphibole composition, δD can be measured on a mineral smaller than 50 μm with a precision of $\pm 10\text{‰}$.

Notwithstanding the relation between D/H fractionation and H bonding energy, its variation with emission velocity is opposite to that which is predicted by the bond breaking model. Examination of the H and D energy spectra suggests that most H^+ is emitted upon repeated absorption of near-infrared photons.

Acknowledgments

We thank M. Chaussidon and S.M.F. Sheppard for thoughtful discussions. The manuscript benefited from a helpful review by Richard Hinton. Ion microprobe maintenance and improvement were made possible through the expertise of P. Allé and J.-C. Demange. We thank C. Alibert, B. Azambre, A.-M. Boullier, A. Ploquin, S.M.F. Sheppard, J.-M. Stussi, U. Robert, D. Velde, B. Villemant for sample donation, and J.M. Claude for help in electron microprobe analyses. Financial support by grants DBT 88 3862 and DBT 89 3827 from the Institut National des Sciences de l'Univers is gratefully acknowledged.

References

- ANDERSEN, C.A. and HINTHORNE, J.R. (1973) Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra. *Anal. Chem.* **45**, 1421-1438.
- ARMOUR, D.G., WADSWORTH, M., BADHEKA, R., VAN DEN BERG, J., BLACKMORE, G., COURTNEY, S., WHITEHOUSE, C. R., CLARK, E. A., SYKES, D. E., and COLLINS, R. (1988) Fundamental processes which affect the depth resolution obtainable in sputter depth profiling. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 399-408.
- BENNINGHOVEN, A., RÜDENAUER F.G., and WERNER, H.W. (1987) Secondary ion mass spectrometry, basic concepts, instrumental aspects, applications and trends. Wiley, New York.
- CHAUSSIDON, M., and DEMANGE, J.-C. (1988) Instrumental mass fractionation in ion microprobe studies of sulphur isotopic ratios. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 937-940.
- FRANCE-LANORD, C. (1987) Chevauchement, métamorphisme et magmatisme en Himalaya du Népal central. Etude isotopique H, C, O. Thesis, INPL, Nancy, France.
- FRANCE-LANORD, C., SHEPPARD, S. M. F., and LE FORT, P. (1988) Hydrogen and Oxygen isotope variations in the High Himalaya peraluminous Manaslu leucogranite : evidence for heterogeneous sedimentary source. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 513-526.
- GRAHAM, C. M., HARMON, R. S., and SHEPPARD, S. M. F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies : hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Amer. Mineral.* **69**, 128-138.
- GRIES, N.H., and RUEDENAUER, F.G. (1975) A quantitative model for the interpretation of secondary ion mass spectra of dilute alloys. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **18**, 111-127.
- GNASER, H., and HUTCHEON, I. D. (1988) The velocity dependence of isotope effects in secondary ion emission. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 29-32.
- GOLDBERG, E. C., FERRON, J., and PASSEGGI, M. C. G. (1988) Effects of the ion velocity changes on the ionization probability in secondary ion emission. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 75-78.
- HAGEMANN, R., NIEF, G., and ROTH, E. (1970) Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* **22**, 712-715.
- HAWTHORNE, F.C. (1981) Amphibole spectroscopy, vibrational spectroscopy, the hydroxyl stretching region. In: Amphiboles and other hydrous pyroboles - Mineralogy, (eds D.R. VELEN), Reviews in Mineralogy, Min. Soc. Amer., **9a**, pp. 103-140.

- HAWTHORNE, F.C. (1983) Quantitative characterization of site-occupancies in minerals. *Amer. Mineral.* **68**, 287-306.
- HERZBERG, G. (1970), The dissociation energy of the hydrogen molecule. *J. Mol. Spectrosc.*, **33**, 147-168.
- HINTON, R. W., LONG, J. V. P., FALLICK, A. E., and PILLINGER, C. T. (1983) Ion probe measurements of D/H ratios in meteorites. *Lunar Planet. Sci.* **XIV**, 313-314.
- HOFMANN, S. (1982) Disturbing effects in sputter profiling. In: SIMS III proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, J. GIBER, J. LASZO, and H. M. WERNER), Springer, pp. 186-200.
- KERR, J.A., and TROTMAN-DICKENSON, A.F. (1977) Strengths of chemical bonds. In: Handbook of Chemistry and Physics, (eds R.C. Weast), CRCpress, pp. F219-F229.
- LORIN, J.C., HAVETTE, A., and SLODZIAN, G. (1982) Isotope effects in secondary ion emission. In: SIMS III proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, J. GIBER, J. LASZO, and H. M. WERNER), Springer, pp.140-150.
- PAPIKE, J. J., CAMERON, K. L., and BALDWIN, K. (1974) Amphiboles and pyroxenes : characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data (abstr.). *Geol. soc. Amer. Abstracts with programs* **6**, pp. 1053-1054.
- ROSSMAN, G. R. (1984) Spectroscopy of micas, infrared spectra. In: Micas, (eds S. W. Bailey), *Reviews in Mineralogy, Min. soc. Amer.*, **13**, pp.145-177.
- ROWBOTHAM, G., and FARMER, V. C. (1973) The effect of "A" site occupancy upon hydroxyl stretching frequency in clinoamphiboles. *Contr. Mineral. and Petrol.* **38**, 147-149.
- SHEPPARD, S. M. F. (1986) Igneous rocks : III. Isotopic case studies of magmatism in Africa, Eurasia, and oceanic islands. In: *Stable Isotopes in High temperature geological processes*, (eds J.W. Valley, H.P. Taylor, and J.R. O'Neil), *Reviews in Mineralogy, Min. Soc. Amer.*, **16**, pp. 319-372.
- SEMET, M. P. (1973) A crystal-chemical study of synthetic magnesiohastingsite. *Amer. Mineral.* **58**, 480-494.
- SHIMIZU, N. (1986) Silicon-induced enhancement in secondary ion emission from silicates. *Intern. J. Mass. Spectrom. Ion proc.* **69**, 325-338.
- SHIMIZU, N., and HART, S.R. (1982) Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry . *J. Appl. Phys.* **53**, 1303-1311.
- SHIMIZU, N., and HART, S.R. (1982) Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **10**, 483-526.
- SLODZIAN, G. (1982) Dependence of ionisation yields upon elemental composition; isotopic variations. In: SIMS III proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, J. GIBER, J. LASZO, and H. M. WERNER), Springer, pp.115-123.
- SLODZIAN, G., LORIN, J. C., and HAVETTE, A. (1980) Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission. *J. Phys.* **23**, 555-558.

- SOEDERVALL, U., ENGSTROEM, E. U., ODELIUS, H., and LODDING, A. (1988) Isotopes mass effects in secondary ion emission. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 83-88.
- SROUBEK, Z. (1988) Formation of secondary ions. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 25-28.
- STRENS, R. G.J (1974) The common chain, ribbon, and ring silicates. In: *The Infrared Spectra of Minerals.*, Mineral. Soc., London, pp. 305-330.
- SUZUOKI, T., and EPSTEIN, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1229-1240.
- VELDE, B. (1983) Infrared OH-stretch bands in potassic micas, talcs and saponites; influence of electronic configuration and site of charge compensation. *Amer. Mineral.* **68**, 1169-1173.
- YU, M. L. (1988) A bound-breaking model for the sputtering of secondary ions and excited atoms. In: SIMS VI proceedings, (eds A. BENNINGHOVEN, A. M. HUBER, and H. M. WERNER), Wiley, pp. 83-88.
- ZINNER, E., MCKEEGAN, R. M., and WALKER, R.M. (1983) Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust. *Nature* **305**, 119-121.

Table 1- Structural formula, δD values and D/H instrumental fractionation of the standard amphiboles and biotites.

| Sample | type | Si | Al _{tetr} | Al _{oct} | Fe ^{II} | Fe ^{III} | Mg | Mn | Ti | Cr | Ca | Na | K | Li | F | Cl | OH | m/c | TEN | δD | α_{ins} |
|------------------|------------|------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------------|----------------|
| <i>Amphibole</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| PavinA | Mg Kaers. | 5.64 | 2.36 | 0.14 | 1.17 | 0.12 | 2.94 | 0.01 | 0.66 | 0.001 | 1.92 | 0.66 | 0.23 | - | 0.067 | 0.022 | 0.98 | 15.82 | 4.051 | -48 | 0.543 |
| MtEmma | Pargasite | 6.01 | 1.95 | 0.47 | 0.88 | 0.33 | 3.14 | 0.01 | 0.32 | 0.011 | 1.70 | 0.73 | 0.29 | - | 0.032 | 0.011 | 1.40 | 14.81 | 4.019 | -50 | 0.576 |
| Kipawa | Mg Hast. | 6.75 | 1.25 | 0.22 | 1.33 | 0.27 | 3.13 | 0.03 | 0.09 | 0.006 | 1.75 | 0.72 | 0.20 | 0.029 | 0.344 | 0.151 | 1.45 | 16.41 | 4.051 | -88 | 0.563 |
| LacKip | Richterite | 8.00 | 0.01 | 0.08 | 1.08 | 0.00 | 3.75 | 0.05 | 0.02 | 0.001 | 0.84 | 1.85 | 0.43 | - | 1.310 | 0.002 | 0.57 | 15.68 | 3.878 | -112 | 0.573 |
| Bitahochee | Mg Kaers. | 6.07 | 1.93 | 0.23 | 1.28 | 0.12 | 2.90 | 0.01 | 0.49 | 0.002 | 1.73 | 0.71 | 0.37 | - | 0.023 | 0.016 | 1.27 | 16.11 | 4.051 | -52 | 0.542 |
| Bamble | Mg Hast. | 7.38 | 0.62 | 0.12 | 0.84 | 0.17 | 3.87 | 0.01 | 0.04 | 0.002 | 1.83 | 0.45 | 0.05 | 0.002 | 0.043 | 0.031 | 1.99 | 14.83 | 3.794 | -61 | 0.591 |
| PavinB | Mg Kaers. | 5.79 | 2.21 | 0.23 | 1.23 | 0.02 | 2.88 | 0.01 | 0.64 | 0.001 | 1.91 | 0.63 | 0.23 | - | 0.038 | 0.015 | 0.97 | 15.89 | 4.050 | -48 | 0.543 |
| IlimaussaqB | Fe Richt. | 7.98 | 0.02 | 0.34 | 4.26 | 0.00 | 0.09 | 0.05 | 0.08 | 0.000 | 0.38 | 2.96 | 0.18 | - | 0.152 | 0.004 | 1.05 | 26.04 | 4.861 | -190 | 0.480 |
| AlpesFA | Pargasite | 5.87 | 2.13 | 0.71 | 0.95 | 0.43 | 2.85 | 0.02 | 0.04 | 0.000 | 1.99 | 0.84 | 0.08 | 0.005 | 0.004 | 0.004 | 4.17 | 15.32 | 3.911 | -100 | 0.556 |
| Australia DV | Richterite | 7.66 | 0.07 | 0.00 | 0.29 | 0.00 | 4.63 | 0.01 | 0.34 | 0.000 | 1.03 | 0.91 | 0.99 | - | 1.505 | 0.003 | 0.21 | 12.22 | 3.730 | -149 | 0.597 |
| Mickland | Mg Hast. | 7.53 | 0.45 | 0.14 | 0.81 | 0.14 | 3.92 | 0.01 | 0.04 | 0.002 | 1.82 | 0.38 | 0.04 | 0.001 | 0.022 | 0.014 | 1.98 | 14.72 | 3.900 | -60 | |
| AlpesUR | Gedrite | 7.57 | 0.43 | 0.26 | 0.71 | 0.17 | 3.89 | 0.04 | 0.01 | 0.054 | 1.73 | 0.19 | 0.01 | 0.005 | 0.008 | 0.006 | 2.34 | 14.21 | 3.843 | -52 | 0.591 |
| Seljas | Tremolite | 7.99 | 0.01 | 0.00 | 0.92 | 0.00 | 4.21 | 0.01 | 0.00 | 0.001 | 1.85 | 0.03 | 0.00 | - | 0.004 | 0.010 | 2.09 | 14.64 | 3.784 | -64 | 0.607 |
| Etoile | Mg Kaers. | 5.84 | 2.13 | 0.38 | 1.00 | 0.18 | 2.95 | 0.01 | 0.56 | 0.002 | 1.67 | 0.77 | 0.28 | 0.001 | 0.019 | 0.017 | 0.83 | 15.18 | 4.054 | -112 | 0.568 |
| IlimaussaqA | Mg Arfv. | 8.13 | 0.00 | 0.16 | 3.85 | 0.58 | 0.00 | 0.09 | 0.07 | 0.000 | 0.06 | 2.32 | 0.68 | 0.606 | 0.085 | 0.003 | 2.38 | 25.91 | 4.945 | -142 | 0.469 |
| <i>Biotite</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BE 114 | | 5.42 | 2.58 | 0.60 | 1.45 | 0.30 | 3.26 | 0.01 | 0.19 | - | 0.00 | 0.20 | 1.50 | - | - | - | 2 | 16.11 | 4.163 | -68 | 0.566 |
| M 114 | | 5.46 | 2.54 | 0.75 | 1.74 | 0.30 | 2.75 | 0.01 | 0.20 | - | 0.00 | 0.03 | 1.57 | - | - | - | 2 | 16.87 | 4.263 | -87 | 0.546 |
| NA 28 | | 5.45 | 2.55 | 0.89 | 2.30 | 0.07 | 2.21 | 0.01 | 0.23 | - | 0.00 | 0.16 | 1.57 | - | - | - | 2 | 18.11 | 4.356 | -81 | 0.517 |
| D 14 | | 5.45 | 2.55 | 0.98 | 3.05 | 0.00 | 1.18 | 0.02 | 31.00 | - | 0.00 | 0.04 | 1.83 | - | - | - | 2 | 20.32 | 4.765 | -188 | 0.493 |
| D 65 | | 5.48 | 2.52 | 1.08 | 2.39 | 0.42 | 0.96 | 0.04 | 0.25 | - | 0.00 | 0.00 | 1.68 | 0.550 | - | - | 2 | 18.25 | 4.470 | -99 | 0.504 |
| U 315 | | 5.42 | 2.58 | 1.12 | 2.86 | 0.42 | 0.64 | 0.09 | 0.21 | - | 0.00 | 0.05 | 1.88 | - | - | - | 2 | 20.69 | 4.711 | -162 | 0.507 |
| X 77 | | 5.46 | 2.54 | 1.44 | 2.48 | 0.44 | 0.55 | 0.09 | 0.24 | - | 0.00 | 0.03 | 1.68 | - | - | - | 2 | 19.54 | 4.703 | -99 | 0.513 |
| <i>Muscovite</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| D14 | | 6.16 | 1.84 | 3.62 | 0.27 | - | 0.16 | 0.00 | 0.05 | - | 0.00 | 0.14 | 1.80 | - | 0.003 | 0.000 | 2 | 9.86 | 2.996 | -184 | 0.636 |
| DK 127 | | 6.25 | 1.75 | 3.65 | 0.34 | - | 0.09 | 0.01 | 0.01 | - | 0.00 | 0.12 | 1.79 | - | 0.235 | 0.000 | 2 | 10.63 | 3.012 | -84 | 0.637 |
| NL 506 | | 6.16 | 1.84 | 3.66 | 0.26 | - | 0.14 | 0.00 | 0.02 | - | 0.00 | 0.57 | 1.39 | - | 0.045 | 0.000 | 2 | 10.33 | 3.000 | -57 | 0.644 |

Chemical compositions measured by electron microprobe except for Li measured by atomic absorption and H₂ measured manometrically after quantitative extraction. Structural formula of amphibole are calculated according to Papike et al. (1974). m/c: mean mass/charge ratio for the octahedrally coordinated cations (Suzuki and Epstein, 1976). TEN: total electronegativity of the M(1,3) site. δD measured by mass spectrometry (e.g. France-Lanord et al. 1988). α_{ins} : instrumental fractionation as (D/H_{SIMS})/(D/H_{MS}). Data for micas are from France-Lanord (1987) and France-Lanord et al. (1988) and for IlimaussaqB amphibole from Sheppard (1986).

Table 2 : Ionization yield relative to Si for standard amphiboles.

| | H/Si | F/Si | Na/Si | Mg/Si | Al/Si | K/Si | Ca/Si | Ti/Si | Cr/Si | Mn/Si | Fe/Si | ²⁸ Si cps |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| PavinA | 0.016 | 0.10 | 13.01 | 5.51 | 4.58 | 14.59 | 8.88 | 3.07 | 5.09 | 3.79 | 2.9 | 27000 |
| MtEmma | 0.026 | 0.40 | 24.40 | 7.84 | 6.43 | 33.09 | 13.06 | 2.53 | 5.44 | 6.76 | 3.25 | 34500 |
| Kipawa | 0.012 | 0.37 | 24.76 | 7.39 | 6.33 | 33.57 | 12.52 | 4.07 | 5.01 | 5.80 | 3.71 | 200660 |
| LacKip | 0.031 | 0.15 | 17.61 | 6.09 | 4.75 | 28.29 | 10.20 | 4.72 | 1.33 | 4.88 | 3.08 | 107000 |
| Bitahochee | 0.066 | 1.68 | 37.93 | 10.32 | 7.95 | 50.89 | 16.58 | 4.42 | 9.16 | 8.12 | 4.87 | 31890 |
| Bamble | 0.033 | 0.68 | 32.19 | 8.51 | 6.28 | 47.40 | 14.62 | 5.71 | 13.48 | 4.94 | 4.27 | 43370 |
| PavinB | 0.087 | 1.57 | 50.25 | 12.12 | 9.22 | 73.55 | 19.91 | 4.86 | 8.19 | 9.39 | 5.56 | 38575 |
| IlimaussaqB | 0.115 | 0.52 | 29.32 | 15.49 | 10.63 | 104.5 | 8.74 | 3.97 | - | 11.46 | 4.69 | 44720 |
| AlpesFA | - | - | 19.54 | 6.82 | 3.14 | 82.71 | 8.14 | 20.37 | - | 4.70 | 2.78 | 92290 |
| AustrDV | 0.051 | 0.12 | 13.64 | 5.47 | 4.30 | 17.98 | 8.98 | 2.89 | - | 3.68 | 2.77 | 159050 |
| Mickland | 0.010 | 0.35 | 12.71 | 5.14 | 4.29 | 16.91 | 8.51 | 4.58 | 7.73 | 3.21 | 2.68 | 185500 |
| AlpesUR | 0.009 | 0.47 | 9.21 | 5.26 | 2.91 | 15.67 | 8.59 | 7.21 | 0.95 | 4.01 | 2.65 | 243500 |
| Seljas | 0.110 | 2.79 | - | 6.89 | 3.69 | - | 11.36 | - | 0.92 | 4.25 | 3.14 | 61460 |
| Etoile | 0.205 | 1.99 | 34.86 | 9.44 | 7.47 | 45.77 | 14.60 | 1.29 | 1.62 | 7.33 | 4.07 | 46500 |
| IlimaussaqA | 0.086 | 0.33 | 33.45 | 18.13 | 5.14 | 47.38 | 10.59 | 14.08 | - | 11.87 | 3.19 | 39300 |
| <i>Average</i> | 0.061 | 0.823 | 23.33 | 8.69 | 5.81 | 43.738 | 11.72 | 5.985 | 5.36 | 6.28 | 3.58 | |

**Hydrogen Isotope Heterogeneities in the Mantle from Ion Probe
Analysis of Amphiboles from Ultramafic Rocks**

ETIENNE DELOULE, FRANCIS ALBAREDE and SIMON M.F. SHEPPARD,
*Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
& Ecole Nationale Supérieure de Géologie
BP 20, 54501 Vandoeuvre Cedex, France*

Submitted to EARTH AND PLANETARY SCIENCE LETTERS

Abstract

An ion probe analytical procedure has been established to measure in situ D/H ratios in hydroxylated minerals on the scale of a few tens of μm with a precision of $\pm 10\text{‰}$ [1-2]. This technique has been applied to determine the D/H ratio of amphiboles occurring as rare disseminated minerals in peridotites. These amphiboles include pargasite from the Lherz peridotite, Pyrénées (France), and kaersutite and pargasite in ultramafic xenoliths and megacrysts from the Massif Central (France), Nunivak Island (Alaska) and Salt Lake Crater (Hawaii). The δD value measured in Lherz (-92 and -65) and Nunivak Island (-93 to -69) are in the accepted range for upper mantle minerals. The higher δD (-59 to -28) from the Massif Central xenoliths may involve contamination of the subcontinental lithosphere by subduction of seawater-altered oceanic crust. The very low δD (down to -125) observed for Hawaiian xenoliths could reflect the presence of a previously unidentified deep hydrogen component in the mantle. For the Massif Central and Salt Lake Crater, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ variations up to 70‰ were measured both on the scale of single crystals ($\leq 200 \mu\text{m}$) and among crystals of the same sample. Chemical variations are minor and not correlated with δD . Combining the diffusion data for hydrogen in amphiboles with these results implies that the time interval between the onset of exchange and volcanism was shorter than a few hundred years.

The δD heterogeneity observed for the latter two localities probably results from incomplete equilibration between xenoliths and fluids or hydrous magmas rather than from fractionation processes.

Introduction

The distribution of hydrogen and its exchange in the mantle can be traced by the measurement of the hydrogen isotope composition of hydroxylated minerals and fluid inclusions in mantle-derived xenoliths, ultramafic massifs and fresh glass from submarine basalts. Large variations in the deuterium / hydrogen ratio (D/H) of such materials have been shown with most of the δD_{SMOW} values ranging between -95 and -35 ‰ [3-11]. Both the xenolith and MORB glass data, however, have been interpreted in two very different ways: (1) the observed D/H variations largely reflect within-mantle heterogeneities, and (2) the D/H ratio of the mantle is uniform at $\delta D \approx -80$ and the wide variations are a result of processes such as degassing, seawater contamination, etc. Resolution of these differences is not aided by our lack of high temperature fractionation data. In principle, the analysis of hydroxylated minerals from mantle xenoliths equilibrated at high pressure and temperature offers the advantage of determining D/H ratios of mantle hydroxyl directly. However, the scarcity of such minerals in non-cumulate ultramafics often prevents the use of conventional mass spectrometry. An analytical procedure has been developed to measure in situ D/H ratios in hydroxylated minerals on a scale of a few tens of μm using an ion probe, with a precision of ± 10 ‰ [1-2]. The ion probe has been used to determine the D/H ratio of amphiboles occurring as trace minerals in peridotitic rocks. These amphiboles include disseminated pargasite from the Lherz peridotite in the Pyrénées (France), and kaersutite and pargasite in ultramafic xenoliths in basaltic and nephelinitic volcanics from the Massif Central (France), Nunivak Island (Alaska) and Salt Lake Crater (Hawaii).

Analytical procedure

In a previous study [1-2], the instrumental D/H fractionation factor α_{ins} , taken as the D/H ratio measured by SIMS divided by the D/H ratio measured by standard mass spectrometry was calibrated as a function of the chemical composition of the sample which was also measured by the ion probe (Fig. 1). The D/H ratio of amphibole can thus be measured in situ with a precision of ± 10 ‰. Samples are 2x2 cm polished and gold coated thin sections. The negative primary oxygen beam, with intensity ranging from 2 to 5 nA, is focused to produce a beam 10 μm wide rastered over 25 μm . The secondary beam, permanently realigned with the principal axis by a dynamic transfer optical device, is centred in a 60 μm image field aperture. This field aperture represents a compromise between high resolution and good transmission. Mass resolution at 1300 is sufficient for separating D from H_2 ions. No energy filtering is applied and the energy slit is kept wide open. Moisture is removed by baking the sample and ion probe at 120°C, and using a liquid nitrogen trap. The electron multiplier is used in the counting mode. The counting rates on the H peak range from 30 000 to 60 000 cps.

Counting times of 3, 2 and 15 seconds are used for H, H₂, D, respectively, and waiting time is 1.5 sec. Measurements are accumulated over 90 to 120 minutes on the same sample position until good counting statistics are achieved on D with an ultimate precision of 6-8 ‰ on the D/H ratio. The size of the sputtered volume, about 30 x 30 x 6 μm, corresponds to nanograms of amphibole and about 20 picomoles of hydrogen; conventional analysis by mass spectrometry usually involves tens to hundreds of micromoles. To calculate the instrumental D/H fractionation factor α_{ins} , major elements are analysed with similar primary beam adjustments, no energy offset, the energy slit being open at ± 20 V, and a high mass resolution (4500) to overcome isobaric interferences. Although the H₂O⁺ content of the analysed spot cannot yet be directly determined, variations in the hydrogen counts per second from spot to spot give a semi-quantitative measure of the OH variations within a given grain.

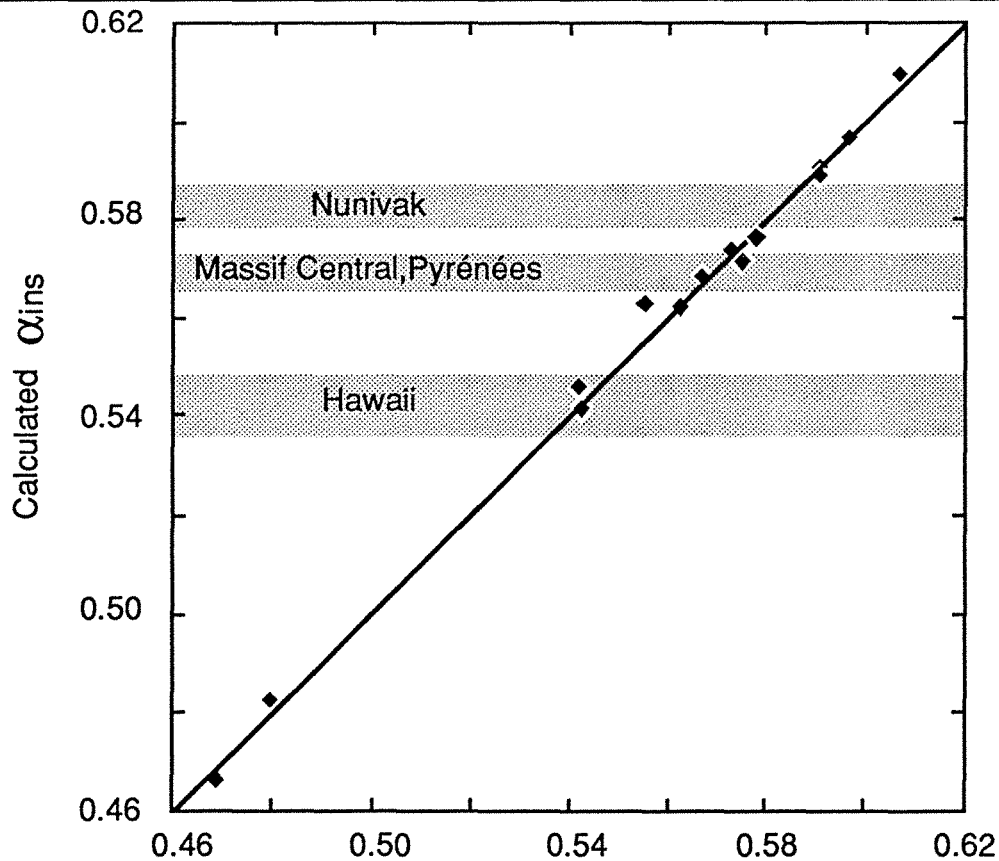


Figure 1 : Calibration of the instrumental D/H fractionation factor α_{ins} for amphibole analysis by ion probe : calculated values versus measured values for standard amphiboles (black diamonds), and calculated values for samples. The calculated value is : $\alpha_{ins} = 0.5698 + 0.00604 I_{Si} - 0.00056 I_{Ca} - 0.01799 I_{Ti} - 0.16976 I_{Mn}$ where I_j refers to the beam intensity of the element j corrected for isotopic abundances and normalized to a unit sum over all measured elements [2].

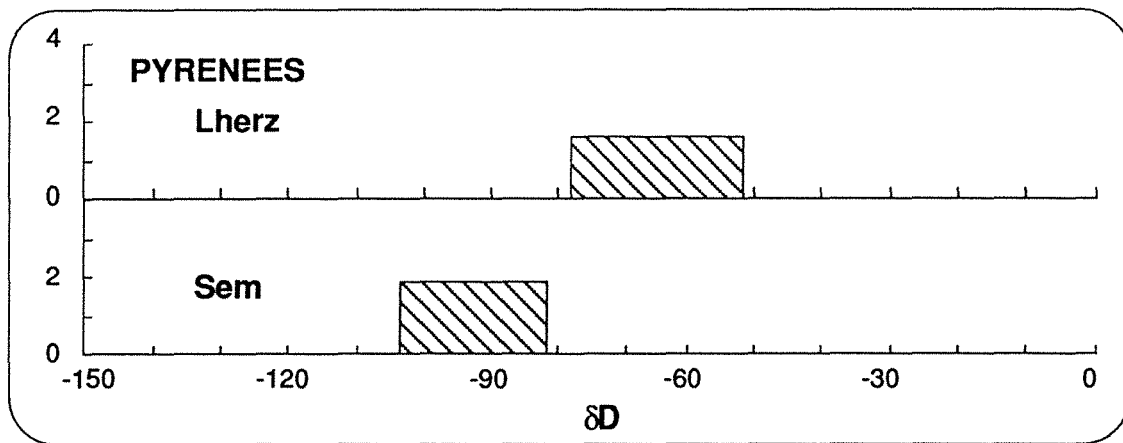


Figure 2a : Distribution of ion probe measured δD_{Smow} in Pyrénées

Sampling and results

Scattered intrusions of orogenic peridotite outcrop in a small band along a major lithospheric fracture to the north of the Pyrenees (France). They are considered to be fragments of the subcontinental upper mantle tectonically emplaced 100 Ma ago [12] within the continental crust. They consist of an assemblage of peridotites and layered pyroxenites equilibrated in the spinel stability field down to temperatures of about 900°C and 12-15kb pressure. Amphibole is present both in kaersutite-rich pyroxenite veins cross cutting the layered sequence and as accessory pargasite associated with the final plastic deformation of the lherzolite during its uplift through the continental crust [13]. They reflect the pervasive percolation of H₂O rich fluids through the ultramafic massif. Measurement of four spots each of two samples of late-stage accessory Ti-pargasites (<1% by volume) from Lherz and Sem give δD_{SMOW} values of -65 ± 12 and -92 ± 11 respectively (Table 1, Fig. 2a). These values are similar to those obtained at Lherz on amphibole-bearing pyroxenite veins, by conventional techniques, by Javoy [7] ($\delta D = -69$ to -88 on 5 samples) and Boettcher and O'Neil [8] ($\delta D = -87$).

Peridotite xenoliths in alkali basalts are remarkably abundant and widely distributed in the Massif Central. Many studies dedicated to these xenoliths are summarized in Nicolas et al. [14]. Melting and recrystallization occurred in the garnet field [15], and the xenoliths were extracted by subsequent basanitic volcanism. Ion probe D/H analyses were performed on xenoliths from 3 localities in eastern Massif Central: La Sapède and La Faux en Chambon (Le Vivarais massif), and La Prade (Les Coirons massif). In the former two localities, xenoliths with protogranular texture are found in basanite flows (35 000 and 117 000 years respectively) while in the latter locality, xenoliths found in 5.5 My old lavas have a porphyroclastic texture. They include disseminated pargasite equilibrated at high temperature-high pressure [16]. The δD values measured on several amphiboles for each sample are reported in Table 1 and Fig.2b. The mean δD values for the different localities range from -28 to -59. Large variations of the δD values are also observed on the scale of both a single grain (50 ‰ for 5SP8Aa) and a sample (40 ‰ for 5SP8).

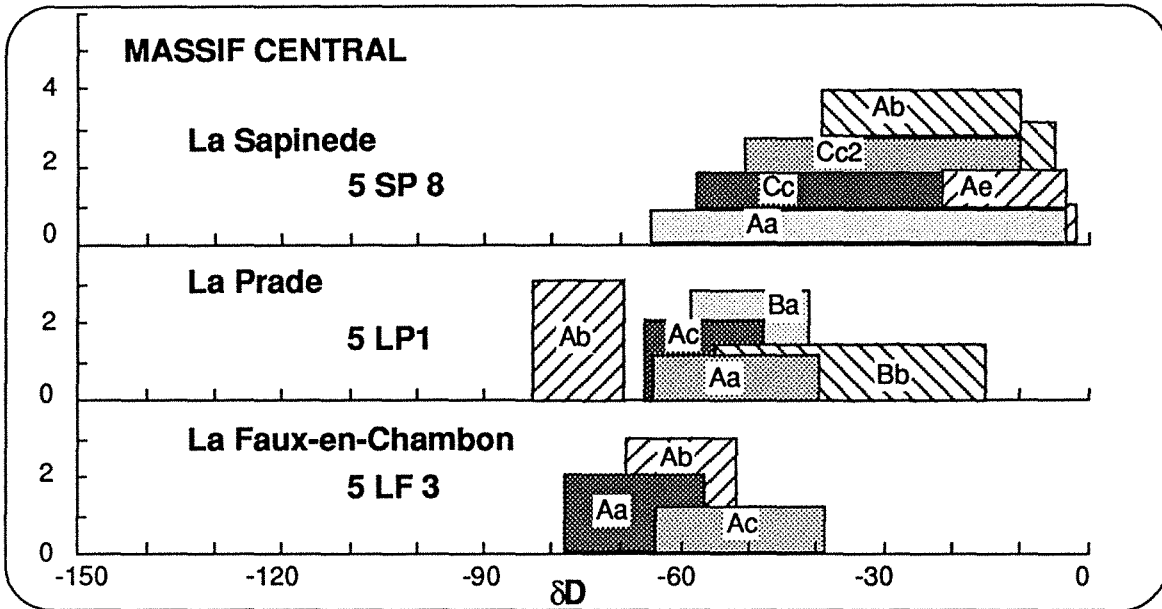


Figure 2b : Distribution of ion probe probe measured δD_{smow} in Massif Central

Nunivak Island, located on the Bering Sea shelf, 600 km north of the Aleutian Islands, is one of the late Tertiary to recent basaltic eruption centers in the hinterland of the Aleutian subduction zone. The island consists mainly of thin olivine tholeiite flows, capped by small amounts of alkali basalts [17-20]. Of the many lherzolite xenoliths collected in the alkali basalts, a few contain interstitial chromian pargasitic amphibole [19]. Structural and chemical studies of the latter have shown that amphibole is a secondary aluminous phase associated with a pervasive metasomatic event in the upper mantle, predating the lherzolite entrainment to the surface.

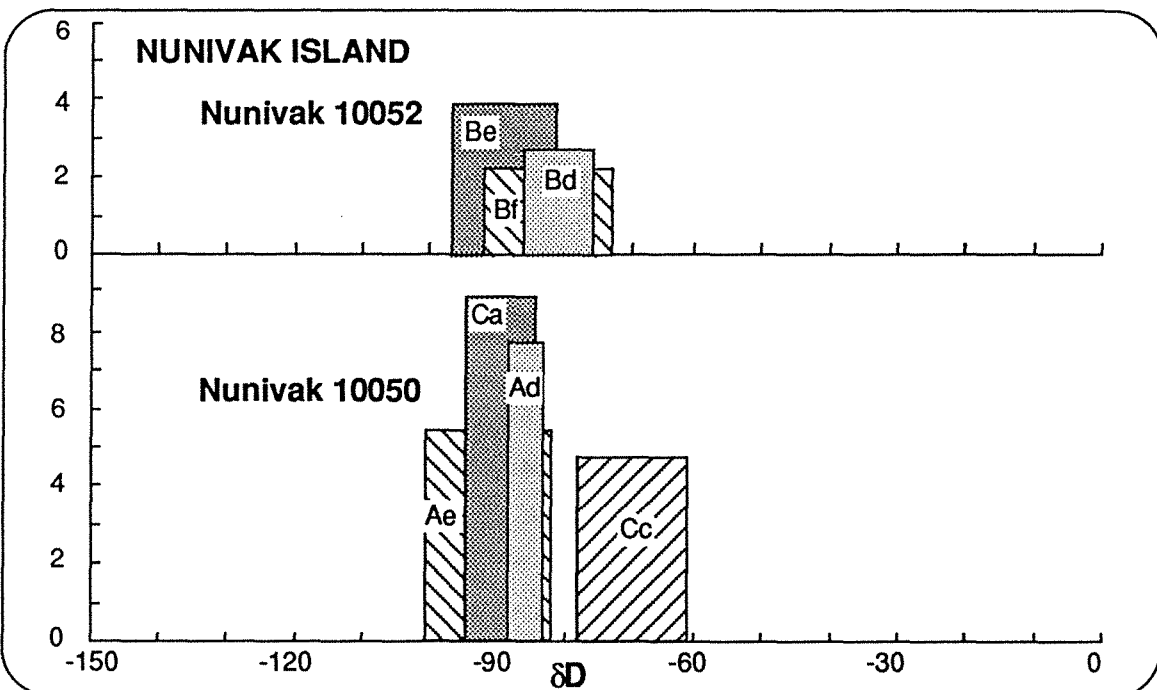


Figure 2c : Distribution of ion probe probe measured δD_{smow} in Nunivak Island

The metasomatic fluid involved is genetically related to the alkali basalts, and a common source for both of them is invoked in the deeper low velocity zone [19]. Roden et al. [21], using REE elements and Sr and Nd isotopic ratios, concluded that the metasomatism that affected the lherzolite is a result of the crystallisation of a basaltic magma, and therefore that the metasomatized rocks are not characteristic of the source region of the alkali basalt. Seven chromian pargasitic amphiboles, from two different xenoliths, 10052 and 10050 [19], have been analysed for D/H ratio (Table 1, Fig. 2). For each amphibole, the reproducibility of δD measured on different spots is better than the analytical precision for a spot. Only small deviations are detectable between different mineral grains, the δD values ranging between -93 and -78 for 6 out of 7 samples; one sample has a slightly heavier δD of -69. The mean δD value for Nunivak amphibole is -84.

The three distinct suites of xenoliths - spinel lherzolite, pyroxenite, and dunite - described from the Hawaiian Islands, are reviewed by Sen [22]. The origin of the Hawaiian magmas and their relation with the xenoliths have been widely debated. Although many mafic and ultramafic xenoliths are known from Hawaii, extremely few contain amphiboles [22]. The D/H ratio of 8 pargasitic amphiboles from two hornblende xenoliths in nephelinites from Salt Lake Crater [23] have been measured. The results in Table 1 give low δD values, ranging from -82 to -130, with a mean value of -92 for SLC4 and -100 for SLC1. Most of the values are D depleted compared to the accepted range for mantle hydrogen [3,5,6,9]. A large range of variations (70‰) was observed on 13 different spots of the same large (about 1 mm²) crystal SLC4c,

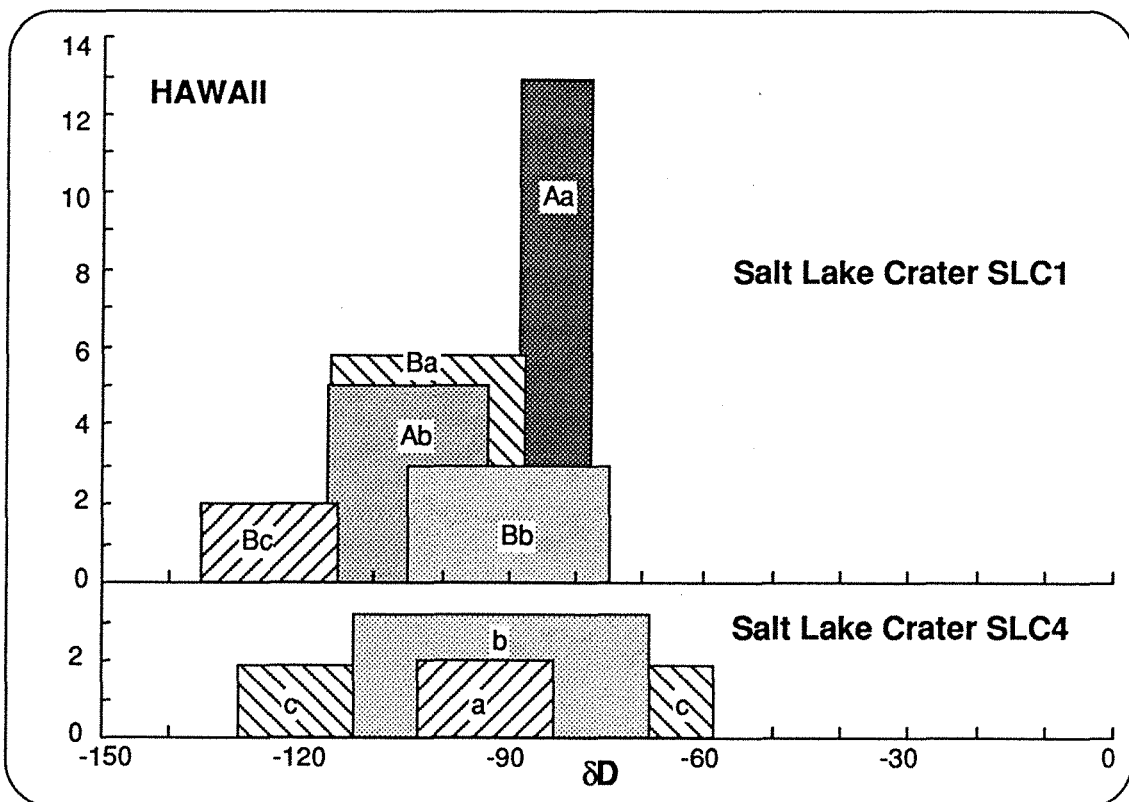


Figure 2d : Distribution of ion probe probe measured δD_{smow} in Salt Lake Crater

with $-130 < \delta D < -60$. In order to map more precisely the spatial distribution of hydrogen isotopes in this crystal, an additional set of analyses was carried out. The distribution of the measured values (Fig. 3) show higher δD values in the central region than near its edge. Although the spatial resolution is not sufficient for an accurate determination of the thickness of the isotopically anomalous rim, isotopic variations in excess of 60 ‰ occur over 200 μm . No significant variation of major element chemistry or H content is observed within the crystal (Fig. 4). The δD variations are therefore independent of the chemical composition, including the OH content, of this single grain.

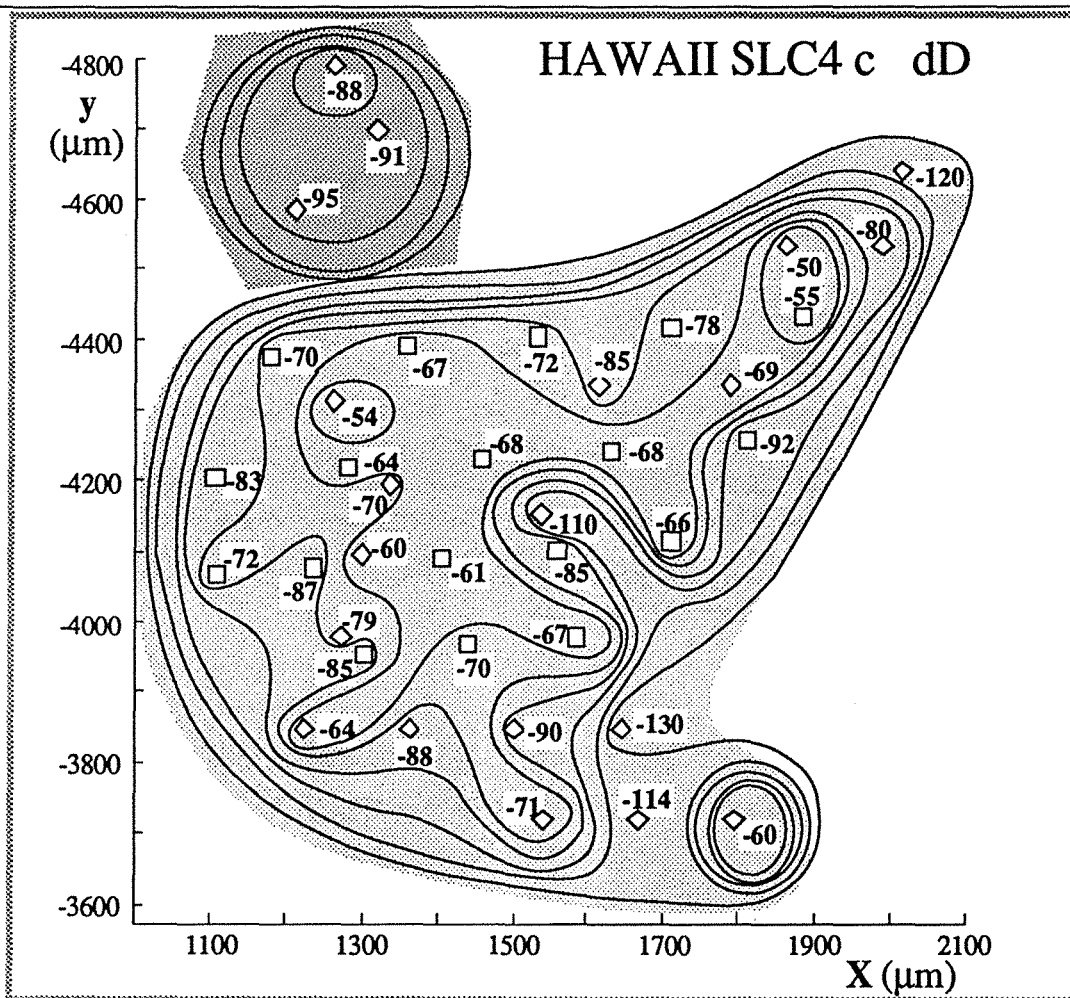


Figure 3 : δD variations through a pargasitic grain of the SLC4 Hawaii xenolith. The light shaded area show the section of the pargasitic grain C, and the dark shaded area is a smaller contiguous pargasitic grain.

Discussion

1) Hydrogen isotope disequilibrium on submillimetric scale

This new micro-hydrogen isotope technique has shown that individual grains of kaersutite and pargasite of mantle origin may have either homogeneous or heterogeneous δD values. Variations as large as 60‰ have been documented over 750 μm (eg. SLC4c). Although the instrumental fractionation factors α_{ins} are large and sensitive particularly to elemental variations of Si, Ca, Ti, Mn, etc [2], the corrected δD values are considered to represent real variations and not instrumental artefacts. The technique involves the measurement of intensities for both the hydrogen isotopes and major elements on spots from the same 30 x 30 μm area within the grain. This combined procedure is essential because the mineral may be chemically zoned. The corrected δD value of a spot thus takes mineral chemistry into account.

H-isotope heterogeneities have been measured on individual amphiboles from, for example, Salt Lake Crater where no variation in the major element composition could be detected (Fig. 4). For such samples, the isotopic variations are independent of the compositional correction procedures. If the relationship between δD and the $X_{Fe}/(X_{Fe} + X_{Mg})$ ratio of the octahedral cations of Suzuoki and Epstein [24] is applicable to our amphiboles, then a variation of ≈ 0.4 in the $X_{Fe}/(X_{Fe} + X_{Mg})$ ratio is to be expected for SLC4c; actually, the measured ratio is constant to 0.01 (Table 2). The isotopic heterogeneities which have been observed among grains from the same sample (centimetric scale) are an extension of the within grain variations. Hydrogen isotope disequilibrium on less than a millimetric scale (Fig. 3) is thus an important conclusion of the application of this new technique.

2) Mantle origin of isotopic variations

The mineralogical, petrological and other geochemical data indicate that the amphiboles crystallized at pressures of 9-11kb [16,19,23]. No evidence has been observed for alteration or oxy-amphibole processes that might have occurred during the final volcanic events. Although post-emplacement H-isotope exchange processes cannot be totally excluded, no criterion such as a relationship between δD and H_2O^+ content has yet been found to support the general occurrence of such processes for relatively coarse grained minerals from xenoliths where no mineralogical and chemical changes occur. Exchange during or after volcanism is also not considered to be likely. Meteoric waters for Hawaii have $\delta D \approx -6$ and for Nunivak they are estimated to be ≈ -80 [41]. Neither a water-amphibole fractionation factor of $\approx +4$ ‰ for Nunivak nor $\approx +85$ to $+125$ ‰ for Hawaii begin to be close to known or empirically estimated fractionations for silicate minerals at hydrothermal to low temperatures. If such processes have operated we would not predict that the rims of the Hawaiian amphiboles would become more D-depleted than their cores. Similar arguments exclude exchange with meteoric waters for the Massif Central xenoliths.

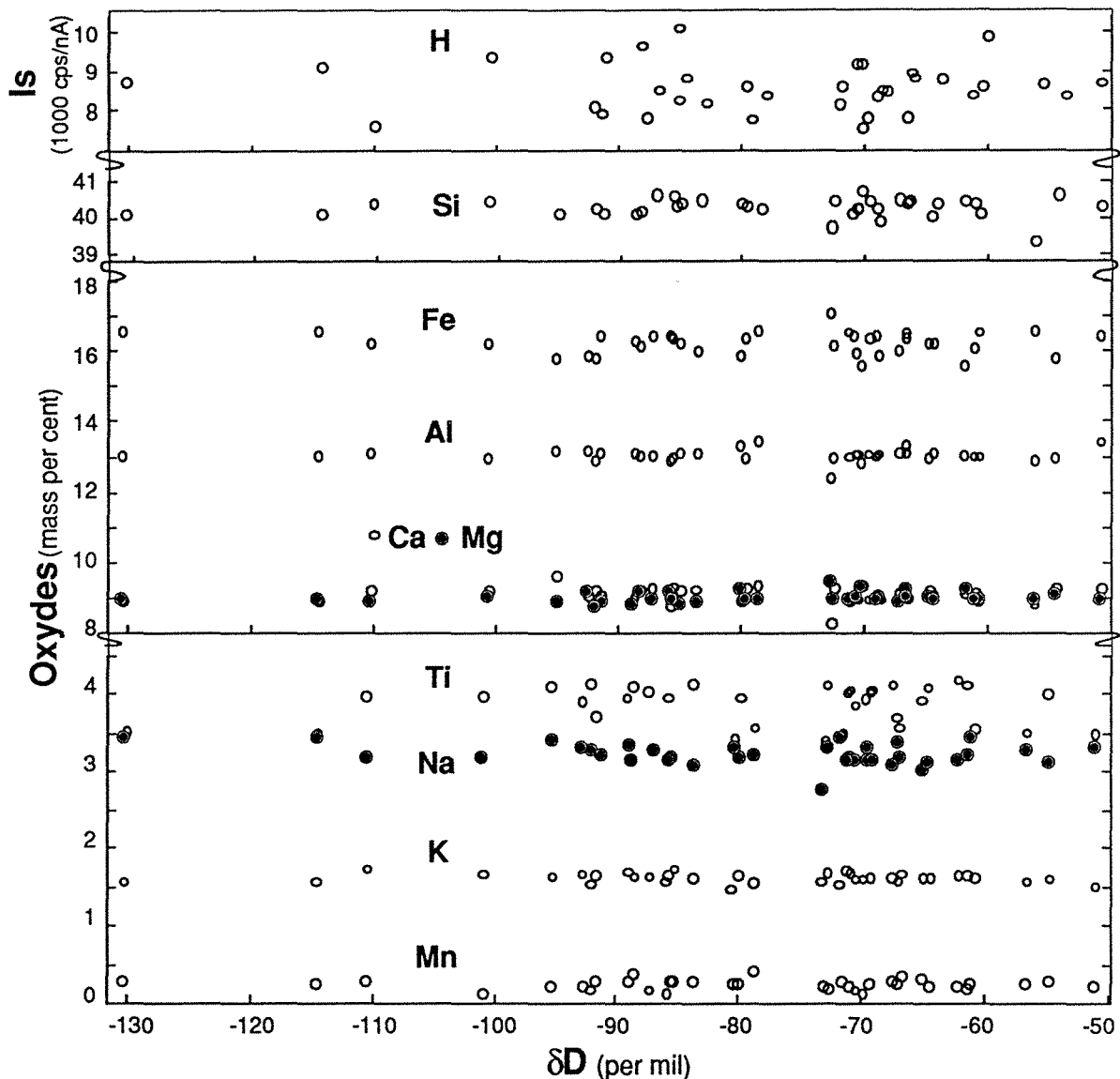


Figure 4 : Variation of major element concentrations as a function of δD across the paragonitic grain Hawaii SLC4c. Major element concentrations are measured by electron micro-probe, D/H ratios and H intensity by ion micro-probe. The reported values for H are the secondary beam intensity measured on H peak (in count per second) divided by the intensity of the primary beam (in nA).

Large isotopic variations can be associated with degassing processes. It is reasonably well established that loss of water from the basaltic magmas depletes the residual magma in D and that loss of H_2 or CH_4 enriches the magma in D [9]. Thus the persistence of isotopic heterogeneities on the scale of a mineral grain (< 1 mm) in Massif Central amphiboles and $200 \mu m$ in hornblendites from Hawaii could reflect the occurrence of such processes in the magma in contact with amphiboles. For example the 60 to 80 ‰ depletion of D in the rims of the amphibole SLC4c implies a 95 to 99% loss of the total hydrogen as H_2O for $\alpha_{H_2O-melt} = 1.02$; if part of the hydrogen is present as CH_4 or H_2 , the extent of degassing is even higher. This explanation is considered to be unrealistic for our amphiboles which are neither chemically zoned, including for OH^- , nor variably oxidized (Fig. 4). Although no δD data exist for the

lavas associated with our xenoliths, no data are known on comparable rocks which support such extreme degassing processes.

All the present δD variations in the xenolithic samples were probably inherited from the mantle. Stable isotope variations of other light elements have been well documented in single crystals, such as carbon and nitrogen in diamonds [25-26]. These have been interpreted to represent multiple growth events separated in time and/or space. The D/H ratio of mantle derived minerals was first considered to be variable, even at a single locality, by Sheppard and Epstein [3]. Although there is no consensus [9], the new data support the original proposition. The large-scale variations have been interpreted in terms of mantle heterogeneity due to mantle degassing and/or crustal refluxing processes. The problem raised by the new data is the extremely small scale of the heterogeneities in certain samples and lack of correlation with any chemical parameter. Similar or larger within sample fractionations (40 to 65‰) have only been observed between coexisting phlogopite and richterite from xenoliths in kimberlites [27]. Accepting the propositions that (1) the δD variations are principally or totally of mantle origin, and (2) H-isotope fractionations between different phases under mantle conditions are not necessarily trivial ($\leq \pm 10$ ‰), our δD variations imply that a H-bearing fluid migrated into the xenolith, exchanged with the minerals, but did not have time to equilibrate on a millimeter to centimeter scale in all of the samples before they were transported to the surface. Using experimental H diffusivity data for hornblendes [28], it is possible to show from the scale of D/H heterogeneities that differential interaction between mineral and fluid (or hydrous magma) happened shortly before eruption. Isotopic exchange between amphibole and aqueous fluid would be complete in a few years at the chemical equilibration temperature of 950°C [28], and in a few hundred years at 450°C. Radium isotopic disequilibrium studies on Réunion Island [29] have indeed shown that these figures may bracket adequately the time necessary for extracting plume basalt from the mantle.

Isotopic variations in the amphiboles do not necessarily imply that the δD of the final fluid was variable. Isotopic variations could be associated either with the growth of the amphibole under varying redox conditions or with subsequent exchange processes. Major variations in redox however are unlikely because the amphibole are chemically and petrographically homogeneous. Alternatively the fluid was isotopically heterogeneous due to fractionation either in the fluid source region or with wall rock phases during migration of the fluid from its source region to the lherzolite.

3) Mantle heterogeneity

Typical δD mantle values are observed for the Pyrenean ultramafic bodies and Nunivak Island xenoliths. The δD values of -65 and -92 obtained on the late stage Ti-pargasites from Lherz and Sem (fig. 5) support a magmatic origin for the associated fluids. They exclude the possibility that sea water, which was shown by Javoy [7] to be involved in the serpentinization processes,

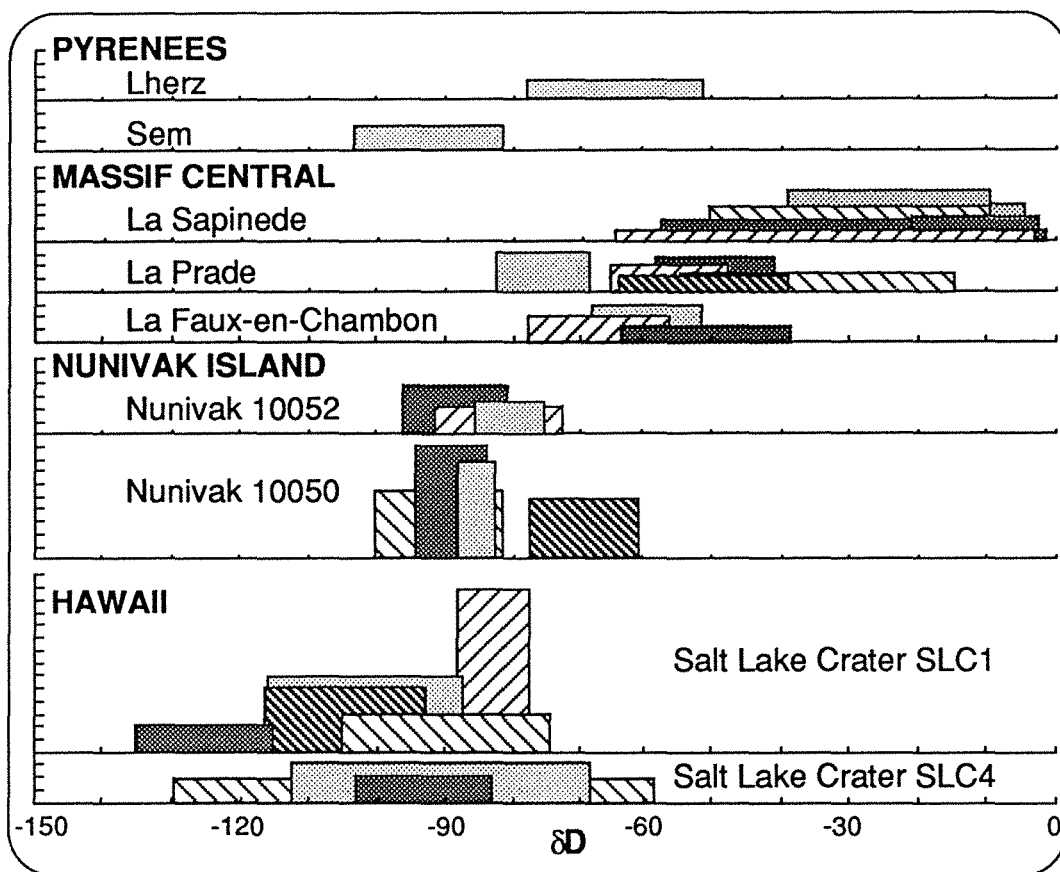


Figure 5 : Distribution of ion probe probe measured δD_{smow} in mantellic kaersutite and pargasite.

has interacted with the amphiboles. At Nunivak, the Nd and Sr isotopic heterogeneities observed by Menzies and Murthy [30] and Roden et al. [21] contrast with the rather uniform δD values. No obvious influence of recycled material, which might be expected in a back arc position, is visible.

The mean δD values for the Massif Central xenoliths range from -28 to -59, with large variations on the scale of both the mineral and the sample. Previous work on the Massif Central xenoliths [31-34] outlined variable metasomatic enrichment of the xenoliths and presented evidence for an isotopically heterogeneous upper mantle. Downes and Dupuy [33] have interpreted the large variations in Sr and Nd isotopic compositions in Massif Central xenoliths in terms of coexisting MORB and enriched mantle sources. Kempton et al. [36] found high δD values of -39 and -45 in amphibole separates from Eifel xenoliths and suggest the presence of a component recycled from the Earth's surface. Such a component related to the outgassing of the descending slab has indeed been observed in basalts from the Mariana Trough [37]. The present data on the Massif Central are consistent with a high δD value characterizing the enriched mantle component, in possible association with Variscan subduction in the Massif Central area.

Models for the Hawaiian magmas, including Salt Lake Crater, involve at least three chemically and isotopically distinct sources identified as asthenospheric, lithospheric and plume-type [38-39,22]. Vance et al. [40] have shown for Hawaiian xenoliths in general that there are

large variations in Sr and Nd isotopic compositions. With respect to the rather constant He isotopic compositions, they suggested a distinct process for lithophile and volatile element introduction into the lithosphere beneath oceanic islands. Clague et al. [23] have pointed out that the chemical compositions of the two hornblendite xenoliths were similar to a metasomatic component, mixed with MORB mantle as in Wright's [39] model for the origin of Hawaiian tholeiites. The Sr isotopic ratios of the hornblendite of 0.70341 and 0.70352 [23] are halfway between the deep plume composition of 0.7042 proposed by Sun [22] and the lithosphere and asthenosphere mixture with 0.7024-0.7031. The δD values of these same hornblendite xenoliths are not only highly variable but lower than the range of -60 to -80 considered to be typical of both the MORB and megacryst hydrogen [3,5,6,9]. The present results on Hawaii suggest the presence in xenoliths of a formerly unidentified hydrogen mantle component with $\delta D \leq -125$ distinct from the ordinary MORB and plume-type with $\delta D \sim -80$. How hydrogen isotope heterogeneities in xenoliths relate with their rather homogeneous He isotope compositions is not resolvable with the present data set.

Conclusion

Hydrogen isotope variations in the mantle are large, occur in a number of different geodynamic contexts and are preserved on a scale of a few hundred microns. The study of xenoliths has the great advantage that the effects of processes such as degassing and near-surface secondary processes are minimized.

The local scale of H-isotope variations within the mantle implies incomplete mixing between the mineral system and a mobile H-bearing phase. From the experimentally determined diffusivity data for the amphibole-water system, hydrogen transport must have occurred immediately before eruption took place.

For xenoliths derived from subcontinental mantle, which was associated with subduction processes, even when this occurred several hundred million years before emplacement of the xenoliths, the δD values are high ($-28 > \delta D > -60$). It is not known whether regions of the mantle that have never been influenced by subducted material can have such values. Values heavier than $\approx -50\text{‰}$, however, are essentially unknown from the mid-oceanic ridge system [5,9,11]. For Hawaii, a plume component has been identified based on a variety of isotopic arguments [22, 38, 39, 40]. It is suggested that the low δD values ($\delta D \leq -125$) are possibly related to this deep hydrogen source and that interaction of this source with the hornblendites occurred very shortly before eruption. The various mantle reservoirs must have different D/H ratios. The variations may be in part a consequence of the fact that H-isotope fractionations between mantle phases including clinohumite, phase A or Phase B that are known or inferred to exist [42, 43] are not negligible.

Acknowledgments

We thank D. Clague, D. Francis, M. Garcia and J.P. Lorand for the donation of these rare samples. Machine maintenance and improvements were made possible on the CRPG Cameca IMS 3f ion probe through the expertise of P. Allé and J.-C. Demange. J. M. Claude at Nancy I University helped with the electron-probe analyses. M. Chaussidon and C. France-Lanord provided fruitful discussions during this work. We benefitted from the helpful criticisms of C. Graham and an unknown referee. This work has been supported by grants DBT 88-3862 and DBT 803838 533 from the Institut National des Sciences de l'Univers.

References

- 1) E. DELOULE, C. FRANCE-LANORD, and F. ALBAREDE, Assessments of the analytical fractionation factors in ion-probe measurements of amphibole and mica D/H ratios, *EOS*, **70**, 489, 1989.
- 2) E. DELOULE, C. FRANCE-LANORD, and F. ALBAREDE, D/H Analysis of Mineral by Ion Probe, submitted to "Samuel Epstein 70th Birthday special volume", Geochemical Society V.3
- 3) S.M.F. SHEPPARD and S. EPSTEIN, D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of minerals of possible mantle or lower crustal origin, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 232-239, 1970.
- 4) S.M.F. SHEPPARD and J.B. DAWSON, Hydrogen, carbon and oxygen isotope studies of megacrysts and matrix minerals from Lesotho and South African kimberlites. In *Physics and chemistry of the Earth*, **9**, (AHRENS, L.H., et al. ed.), Pergamon Press, 747-763, 1975.
- 5) H. CRAIG and J.E. LUPTON, Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 369-385, 1976.
- 6) Y. KURODA, T. SUZUOKI and S. MATSUO, Hydrogen isotope composition of deep-seated water, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **60**, 311-315, 1977.
- 7) M. JAVOY, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H ratios in high temperatures peridotites, In *Orogenic Mafic and Ultramafic Associations*, Colloq. Int. CNRS 272, 279-287, 1980.
- 8) A.L. BOETTCHER and J.R. O'NEIL, Stable isotope, chemical and petrographic studies of high-pressure amphiboles and micas: evidence for metasomatism in the mantle source regions of alkali basalts and kimberlites. *Amer. J. Sci.*, **280A**, 594-621, 1980.
- 9) T.K. KYSER and J.R. O'NEIL, Hydrogen isotopes systematics of submarine basalts, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2123-2133, 1984.
- 10) M. CHAUSSIDON and S.M.F. SHEPPARD, Isotopic study (H,C,O,S) and evidence for sea water-magma interaction at 13°N , EPR, *Terra Cognita*, **6**, 213, 1986.
- 11) M. CHAUSSIDON, S.M.F. SHEPPARD and A. MICHARD, Hydrogen, sulphur and neodymium isotope variations in the mantle beneath the EPR at $12^{\circ}50'\text{N}$., submitted to "Samuel Epstein 70th Birthday special volume", Geochemical Society V.3.
- 12) F. ALBAREDE and A. MICHARD-VITRAC, Age and significance of the north pyrenean metamorphism, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 327-332, 1978.
- 13) J.L. BODINIER, C. DUPUY and J. DOSTAL, Geochemistry and petrogenesis of eastern pyrenean peridotites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2893-2907, 1988.

- 14) A. NICOLAS, F. LUCAZEAU and R. BAYER, Peridotite xenoliths in Massif Central basalts, France, textural and geophysical evidence for asthenospheric diapirism, in *Mantle Xenoliths*, (NIXON, P.H, ed.), John Wiley & Sons, 563-575, 1987.
- 15) F. BOUDIER and A. NICOLAS, Harzburgite and lherzolite suptypes in ophiolitic and oceanic environments. *Earth Planet. Sci. Let.*, **76**, 84-92, 1986.
- 16) P. COISY, Structure et chimisme des péridotites en enclaves dans les basaltes du massif central. Model géodynamique du manteau superieur. Unp. Thesis Nantes, 115pp, 1977.
- 17) J.M. HOARE, W.H. CONDON, A. COX and G.R. DALRYMPLE, Geology, paleomagnetism and potassium argon ages of basalts from Nunivak Island, Alaska, *Geol.Soc. Am. Mem.*, **116**, 377-412, 1968.
- 18) R.K. MARK, Strontium isotopic study of basalts from Nunivak Island, Alaska, *Unpublished P.H.D. thesis*, Stanford U., 50pp, 1971.
- 19) D.M. FRANCIS, The origin of amphibole in lherzolite Xenoliths from Nunivak Island, Alaska, *J. Petrol.* **17**, 357-378, 1976.
- 20) D.M. FRANCIS, Amphibole pyroxenite xenoliths: cumulate or replacement phenomena from the upper mantle, Nunivak Island, Alaska, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**, 51-61, 1976.
- 21) M.F. RODEN, F.A. FREY and D.M. FRANCIS, An example of consequent mantle metasomatism in peridotite inclusions from Nunivak Island, Alaska, *J. Petrol.* **25**, 546-577, 1984.
- 22) G. SEN, Xenoliths associated with the Hawaiian Hot Spot, in *Mantle Xenoliths*, (NIXON, P.H, ed.), John Wiley & Sons, 359-375, 1987.
- 23) D.A. CLAGUE, M.O. GARCIA, and F.A. FREY, Hornblendite xenoliths from Salt Lake Crater, Hawaii: evidence for metasomatism of the suboceanic mantle, *EOS*, **66**, 1144, 1985.
- 24) T. SUZUOKI and S. EPSTEIN, Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 1229-1240, 1976.
- 25) M. JAVOY, F. PINEAU. and D. DEMAIFFE, Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire), *Earth Planet. Sci. Let.*, **68**, 399-412, 1984.
- 26) S.R. BOYD, D.P. MATTEY, C.T. PILLINGER, H.J. MILLEDGE, M. MENDELSSOHN and M. SEAL, Multiple growth events during diamond genesis: an integrated study of carbon and nitrogen isotopes and nitrogen aggregation state in coated stones, *Earth Planet. Sci. Let.*, **86**, 341-353, 1987.
- 27) Y. KURODA, T. SUZUOKI, S. MATSUO and K. Aoki, D/H ratios of the coexisting phlogopite and richterite from mica nodules and a peridotite in South African kimberlites, *Contr. Mineral. Petrol.*, **52**, 315-318, 1975.
- 28) C.M. GRAHAM, R.S. HARMON and S.M.F. SHEPPARD, Experimental hydrogen isotope studies: hydrogen isotope exchange between amphibole and water, *Amer. Mineral.*, **69**, 128-138, 1984.
- 29) M. CONDOMINES, P. BACHELERY, R. BOUCHEZ, and J.L. MA, U-Th-Ra Disequilibria in Piton de la Fournaise lavas (Reunion Island), *Chem. Geol.*, **70**, 126, 1988.

- 30) M. MENZIES and V.R. MURTHY, Nd and Sr isotope geochemistry of hydrous mantle nodules and their host alkali basalts: implications for local heterogeneities in metasomatically veined mantle, *Earth Planet. Sci. Let.*, **46**, 323-334, 1980.
- 31) R. HUTCHISON, A.L. CHAMBERS, D.K. PAUL, and P.G. HARRIS, Chemical variation among French ultramafic xenoliths. Evidence for a heterogeneous upper mantle. *Mineral. Mag.*, **40**, 141-171, 1975.
- 32) C. CHAUVEL and B. M. JAHN, Nd-Sr isotopes and REE geochemistry of alkaly basalts from the massif central, France, *Geochem. Cosmochem. Acta*, **48**, 93-110, 1984.
- 33) H. DOWNES and C. DUPUY, Textural, isotopic and REE variations in spinel peridotite xenoliths, Massif Central, France, *Earth Planet. Sci. Let.*, **82**, 121-135, 1987.
- 34) B.J. WOOD and D. VIRGO, Upper mantle oxidation state: Ferric iron contents of lherzolite spinels by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacity, *Geochem. Cosmochem. Acta*, **53**, 1277-1291, 1989.
- 35) A. ZINDLER, H. STAUDIGEL and R. BATIZA, Isotope and trace element geochemistry of young Pacific seamounts: implications for the scale of upper mantle heterogeneity, *Earth Planet. Sci. Let.*, **70**, 175-195, 1984.
- 36) P.K. KEMPTON, R.S. HARMON, H.-G. STOSCH, J. HOEFS and C.J. HAWKESWORTH, Open-system O-isotope behaviour and trace element enrichment in the sub-Eifel mantle, *Earth Planet. Sci. Let.*, **89**, 273-287, 1988.
- 37) R. POREDA, Helium-3 and deuterium in back-arc basalts: Lau Basin and the Mariana Trough, *Earth Planet. Sci. Let.*, **73**, 244-254, 1985.
- 38) A. STAUDIGEL, A. ZINDLER, S.R. HART, T. LESLIE, C.-Y. CHEN and D.A. CLAGUE, The isotope systematics of a juvenile intraplate volcano: Pb, Nd and Sr isotope ratios of basalts from Loihi seamount, Hawaii, *Earth Planet. Sci. Let.*, **69**, 13-29, 1984.
- 39) T.L. WRIGHT, Origin of Hawaiian tholeiites: a metasomatic model, *J. Geophys. Res.*, **89**, 3233-3252, 1984.
- 40) D. VANCE, J.O.H. STONE and R.K. O'NIONS, He, Sr and Nd isotopes in xenoliths from Hawaii and other oceanic islands, *Earth Planet. Sci. Let.*, **96**, 147-160, 1989.
- 41) INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Environmental isotope data No.6, World survey of isotope concentration in precipitation (1972-1975). IAEA Techn. Rep. Ser. 192, IAEA Vienna, 1979.
- 42) L.W. FINGER, J. KO, R.M. HAZEN, T. GADPARIK, R.J. HEMLEY, C.T. PREWITT and D.J. WEIDNER, Crystal chemistry of phase B and an anhydrous analogue: implications for water storage in the upper mantle, *Nature*, **341**, 140-142, 1989.
- 43) T.J. AHRENS, Water storage in the mantle, *Nature*, **342**, 122-123, 1989.

| \pm | D/H ppm \pm | Nspot | δD | msd | average δD | | | |
|---------------------------------|---------------|-------|------------|-----|--------------------|----|--------|------|
| PYRENEES, FRANCE | | | | | | | | |
| | Lherz | 87.4 | 1.2 | 4 | -65 | 13 | | |
| | Sem | 85.0 | 1.0 | 4 | -92 | 11 | | |
| MASSIF CENTRAL, FRANCE | | | | | | | | |
| La Sapinede | | | | | | | | |
| | 5SP8aa | 105.0 | 3.3 | 5 | -33 | 31 | | |
| | 5SP8ab | 106.3 | 2.3 | 5 | -22 | 21 | | |
| | 5SP8Ac | 88.0 | 2.1 | 3 | -40 | 23 | | |
| | 5SP8Ac2 | 89.3 | 2.2 | 3 | -30 | 24 | | |
| | 5SP8Ae | 90.2 | 0.0 | 2 | -12 | 0 | | |
| | | | | | | | -27.6 | 10.9 |
| La Prade | | | | | | | | |
| | 5LP1Aa | 86.4 | 1.2 | 3 | -53 | 13 | | |
| | 5LP1Ab | 84.2 | 0.6 | 4 | -76 | 6 | | |
| | 5LP 1ac | 85.9 | 0.7 | 3 | -57 | 8 | | |
| | 5LP1Ba | 103.5 | 1.0 | 5 | -51 | 9 | | |
| | 5LP1Bb | 104.9 | 2.5 | 5 | -36 | 23 | | |
| | | | | | | | -54.5 | 14.5 |
| La Faux en Chambon | | | | | | | | |
| | 5LF3Aa | 85.7 | 0.7 | 4 | -66 | 8 | | |
| | 5LF3Ab | 86.1 | 0.6 | 3 | -61 | 6 | | |
| | 5LF3Ac | 87.0 | 1.1 | 3 | -51 | 12 | | |
| | | | | | | | -59.3 | 7.5 |
| NUNIVAK ISLAND, ALASKA | | | | | | | | |
| Nunivak 10052 | | | | | | | | |
| | N52 Bd | 89.5 | 0.5 | 3 | -79 | 5 | | |
| | N52 Be | 89.1 | 0.8 | 6 | -89 | 8 | | |
| | N52 Bf | 89.4 | 0.9 | 4 | -83 | 9 | | |
| | | | | | | | -83.5 | 4.8 |
| Nunivak 10050 | | | | | | | | |
| | N50Ca | 88.5 | 0.5 | 9 | -89 | 5 | | |
| | N50 Cc | 91.1 | 0.8 | 8 | -69 | 8 | | |
| | N50 Ad | 88.9 | 0.3 | 4 | -86 | 3 | | |
| | N50 Ae | 88.2 | 0.9 | 10 | -91 | 9 | | |
| | | | | | | | -83.7 | 9.9 |
| SALT LAKE CRATER, HAWAII | | | | | | | | |
| Salt Lake Crater 4 | | | | | | | | |
| | SLC4 a | 80.6 | 0.9 | 4 | -93 | 10 | | |
| | SLC4 b | 82.3 | 0.9 | 14 | -91 | 22 | | |
| | SLC4 c | 83.0 | 1.6 | 13 | -94 | 35 | | |
| | | | | | | | -92.3 | 1.6 |
| Salt Lake Crater 1 | | | | | | | | |
| | SLC1Aa | 88.7 | 1.0 | 13 | -82 | 5 | | |
| | SLC1Ab | 86.5 | 0.9 | 12 | -104 | 12 | | |
| | SLC1Ba | 90.1 | 1.2 | 17 | -101 | 15 | | |
| | SLC1Bb | 89.9 | 1.3 | 9 | -89 | 15 | | |
| | SLC1Bc | 89.6 | 1.1 | 4 | -125 | 10 | | |
| | | | | | | | -100.5 | 16.5 |

Table 1 : δD values measured by ion probe.

Nspot is the number of individual spot analysed for each crystal, and msd the mean standard deviation of different analysed spots on a single crystal..

| | Si | Ti | Al | Cr | Mg | Ca | Mn | Fe* | Na | K | F | Cl | X _{Mg} | ΔX _{Mg} |
|--------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------------------|
| PYRENEES, FRANCE | | | | | | | | | | | | | | |
| Lherz | 6.151 | 0.411 | 2.307 | 0.106 | 3.475 | 1.829 | 0.007 | 0.430 | 0.945 | 0.100 | 0.011 | 0.002 | 0.890 | 0.009 |
| Sem | 6.117 | 0.453 | 2.281 | 0.070 | 3.494 | 1.820 | 0.011 | 0.517 | 0.964 | 0.041 | 0.019 | 0.002 | 0.871 | 0.009 |
| MASSIF CENTRAL, FRANCE | | | | | | | | | | | | | | |
| La Sapinede | | | | | | | | | | | | | | |
| 5SP8A a | 6.166 | 0.193 | 2.411 | 0.1328 | 3.751 | 1.707 | 0.004 | 0.480 | 1.053 | 0.001 | 0.000 | 0.006 | 0.887 | 0.006 |
| 5SP8A b | 6.182 | 0.188 | 2.384 | 0.1422 | 3.744 | 1.709 | 0.001 | 0.491 | 1.052 | 0.005 | 0.000 | 0.001 | 0.884 | 0.005 |
| 5SP8B e | 6.201 | 0.181 | 2.405 | 0.1332 | 3.735 | 1.701 | 0.011 | 0.462 | 1.040 | 0.005 | 0.000 | 0.002 | 0.890 | 0.004 |
| 5SP8Bc1 | 6.181 | 0.187 | 2.392 | 0.1474 | 3.728 | 1.707 | 0.009 | 0.488 | 1.044 | 0.002 | 0.000 | 0.001 | 0.884 | 0.002 |
| 5SP8Bc2 | 6.171 | 0.191 | 2.402 | 0.1428 | 3.747 | 1.711 | 0.006 | 0.474 | 1.033 | 0.005 | 0.000 | 0.002 | 0.888 | 0.003 |
| La Prade | | | | | | | | | | | | | | |
| 5LP1 Aa | 6.150 | 0.171 | 2.469 | 0.1200 | 3.766 | 1.677 | 0.007 | 0.530 | 1.021 | 0.008 | 0.000 | 0.060 | 0.877 | 0.019 |
| 5LP1 Ab | 6.143 | 0.176 | 2.496 | 0.1130 | 3.738 | 1.683 | 0.005 | 0.539 | 1.019 | 0.012 | 0.000 | 0.060 | 0.874 | 0.016 |
| 5LP1 Ac | 6.150 | 0.175 | 2.487 | 0.1240 | 3.744 | 1.656 | 0.006 | 0.557 | 1.004 | 0.003 | 0.000 | 0.062 | 0.871 | 0.014 |
| 5LP1 Ba | 6.135 | 0.162 | 2.526 | 0.1150 | 3.719 | 1.676 | 0.007 | 0.547 | 1.007 | 0.006 | 0.000 | 0.061 | 0.872 | 0.013 |
| 5LP1 Bb | 6.122 | 0.172 | 2.490 | 0.1160 | 3.784 | 1.686 | 0.009 | 0.553 | 1.012 | 0.004 | 0.000 | 0.063 | 0.873 | 0.016 |
| La Faux en Chambon | | | | | | | | | | | | | | |
| 5LF3 Aa | 6.212 | 0.175 | 2.440 | 0.0780 | 3.698 | 1.737 | 0.005 | 0.467 | 1.082 | 0.012 | 0.000 | 0.001 | 0.888 | 0.017 |
| 5LF3 Ab | 6.195 | 0.168 | 2.424 | 0.0810 | 3.707 | 1.735 | 0.008 | 0.483 | 1.078 | 0.009 | 0.000 | 0.002 | 0.885 | 0.030 |
| 5LF3 Ac | 6.197 | 0.175 | 2.430 | 0.1010 | 3.680 | 1.739 | 0.009 | 0.501 | 1.085 | 0.014 | 0.000 | 0.002 | 0.880 | 0.007 |
| NUNIVAK ISLAND, ALASKA | | | | | | | | | | | | | | |
| Nunivak 10052 | | | | | | | | | | | | | | |
| N52 A | 6.205 | 0.052 | 2.466 | 0.1700 | 3.836 | 1.784 | 0.003 | 0.410 | 0.845 | 0.212 | 0.006 | 0.024 | 0.904 | 0.021 |
| N52 Bd | 6.197 | 0.048 | 2.479 | 0.1630 | 3.821 | 1.796 | 0.006 | 0.396 | 0.908 | 0.200 | 0.007 | 0.025 | 0.906 | 0.019 |
| N52 Be | 6.225 | 0.044 | 2.456 | 0.1660 | 3.839 | 1.773 | 0.003 | 0.393 | 0.885 | 0.193 | 0.006 | 0.023 | 0.907 | 0.013 |
| N52 Bf | 6.230 | 0.045 | 2.444 | 0.1660 | 3.858 | 1.681 | 0.008 | 0.413 | 1.001 | 0.189 | 0.008 | 0.019 | 0.903 | 0.019 |
| Nunivak 10050 | | | | | | | | | | | | | | |
| N50 B | 6.237 | 0.137 | 2.301 | 0.2110 | 3.787 | 1.689 | 0.009 | 0.503 | 0.846 | 0.304 | 0.102 | 0.006 | 0.883 | 0.015 |
| N50 C | 6.255 | 0.122 | 2.286 | 0.1880 | 3.796 | 1.736 | 0.004 | 0.500 | 0.820 | 0.296 | 0.094 | 0.005 | 0.884 | 0.010 |
| N50 E | 6.233 | 0.124 | 2.315 | 0.1960 | 3.806 | 1.719 | 0.008 | 0.485 | 0.828 | 0.304 | 0.122 | 0.008 | 0.887 | 0.020 |
| N50 D | 6.261 | 0.123 | 2.321 | 0.1800 | 3.796 | 1.680 | 0.004 | 0.476 | 0.839 | 0.304 | 0.101 | 0.003 | 0.889 | 0.011 |
| SALT LAKE CRATER, HAWAII | | | | | | | | | | | | | | |
| Salt Lake Crater 4 | | | | | | | | | | | | | | |
| SLC4-A | 6.159 | 0.447 | 2.344 | 0.0009 | 2.044 | 1.547 | 0.027 | 2.078 | 0.943 | 0.315 | 0.090 | 0.005 | 0.502 | 0.007 |
| SLC4 B | 6.140 | 0.479 | 2.317 | 0.0000 | 2.038 | 1.552 | 0.032 | 2.088 | 0.941 | 0.320 | 0.092 | 0.003 | 0.494 | 0.004 |
| SLC4 C | 6.159 | 0.440 | 2.341 | 0.0014 | 2.066 | 1.561 | 0.030 | 2.047 | 0.927 | 0.322 | 0.072 | 0.004 | 0.495 | 0.008 |
| Salt Lake Crater 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| SLC1 Aa | 6.051 | 0.476 | 2.463 | 0.0018 | 2.169 | 1.625 | 0.020 | 1.900 | 0.935 | 0.229 | 0.076 | 0.005 | 0.533 | 0.008 |
| SLC1 Ab | 6.018 | 0.482 | 2.488 | 0.0002 | 2.176 | 1.621 | 0.017 | 1.926 | 0.912 | 0.239 | 0.082 | 0.004 | 0.531 | 0.011 |
| SLC1 Ba | 6.057 | 0.415 | 2.493 | 0.0000 | 2.191 | 1.635 | 0.028 | 1.943 | 0.940 | 0.234 | 0.114 | 0.005 | 0.530 | 0.003 |
| SLC1 Bb | 6.019 | 0.527 | 2.435 | 0.0002 | 2.145 | 1.656 | 0.017 | 1.912 | 0.921 | 0.239 | 0.093 | 0.004 | 0.529 | 0.007 |

Table 2 : Amphibole chemical analyses. X_{Mg} is the Mg/(Mg+Fe) ratio, and ΔX_{Mg} the X_{Mg} variation on a single crystal.

Chapitre V

Algorithme de calcul des diagrammes de phases

A Computation Method for Drawing Mineral Stability Diagrams on a Microcomputer

E. Deloule and J-F. Gaillard

University of Paris

ABSTRACT

Stability diagrams depict chemical equilibria between an aqueous solution and minerals. They summarize and illustrate the thermodynamic data related to one element and its associated mineral phases in various geochemical systems.

Presented here is a new computation method for constructing such diagrams. The calculation is divided in three parts: (1) thermodynamic data reduction to plane equations in three-dimensional space, (2) computation of plane intersection with elimination of unstable minerals, and (3) diagram drawing according to a logical scheme selecting the boundary of each solid phase.

This method presents the advantages of being efficient and requiring a small core memory which permits programming and implementation on microcomputers.

INTRODUCTION

The thermodynamic study of mineral-phase formation at equilibrium with aqueous solution is aided by the construction of stability diagrams: Pourbaix Eh-pH diagrams (Garrels and Christ, 1965) and activity-activity diagrams (Helgeson, Brown, and Leeper, 1969). Such diagrams enable the geochemist to predict the solid phase limiting, at equilibrium, the solubility of an element, and they facilitate interpretation of mineral paragenesis at low or high temperature.

Eh-pH diagrams however, are not convenient in studying natural environments because most of the processes are irreversible, for example

$\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ (Michard, 1967; Michard and Allegre, 1969). Activity

diagrams depicting chemical equilibrium among mineral and aqueous solutions are limited in their interpretation mostly because activity generally is accessible only through chemical speciation of the aqueous solution. But these diagrams can be constructed if no steady state in redox processes is observed - Eh having no meaning in this situation.

In Figure 1 we present a stability diagram for copper in seawater. Stability fields of different copper minerals at equilibrium are reported versus $\log(H^+)$, the logarithm of H^+ activity on the abscissa and $\log[SIIt]$, logarithm of total sulphur concentration on the ordinate; the composition of the aqueous solution is given in the left part of the diagram.

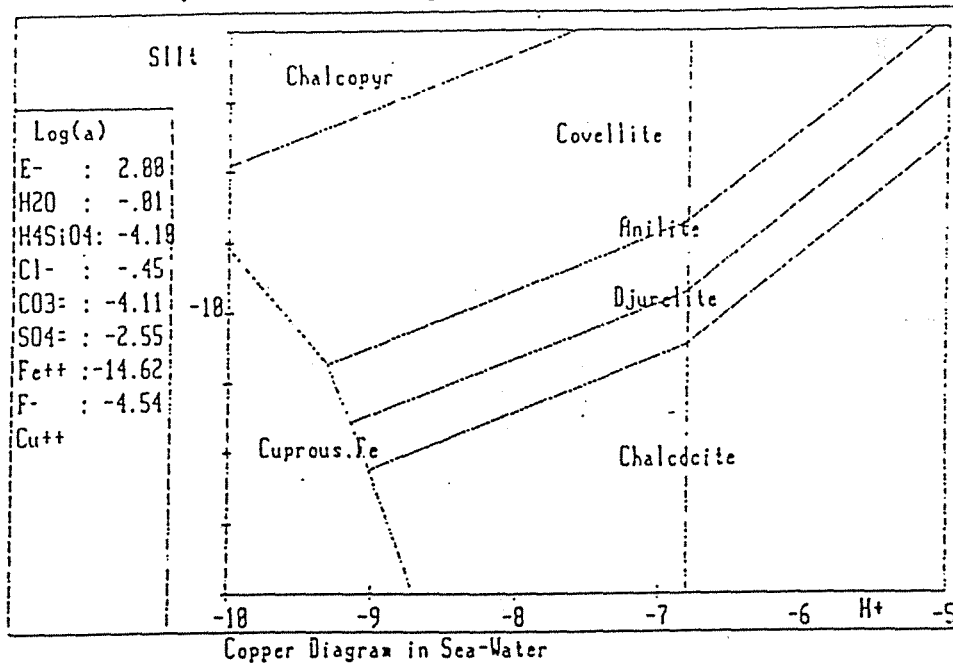


Figure 1. Mineral stability diagram for copper in seawater.

T. H. Brown (Helgeson, Brown, and Leeper, 1969) wrote a FORTRAN computer program for a CDC 6400 using a peripheral Calcomp plotter to draw activity-activity diagrams. Their computation method relies on the definition of a grid covering the entire diagram and computation at every grid point where the mineral is stable. The mineral boundaries then are constructed from this digital image. The algorithm requires large core memory and CPU time to run.

Proposed here is a new algorithm to run such calculations by directly defining the straight line segments to be drawn. This method demands less core memory and CPU time and the diagrams can be computed and drawn on a microcomputer.

THE KNOWLEDGE BASE

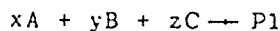
Chemical Speciation

In working with the chemical composition of an aqueous solution, the N species is in ionic form. One of the N species is the free species N_{wf} entering in all the solid phase compositions. Its activity is minimized by the minerals formed according to the composition of the studied natural water. Two other variables of the N species, N_{wx} and N_{wy} , define the X and Y axis of the diagram on the log-activity scale. The $N-3$ components have fixed activities and generally represent the chemical "inactive ions" of the aqueous solution.

Thermodynamic Equations of Mineral Stability

With the N chemical species present in the solution, P different minerals can be constructed. The precipitation of a mineral P_i is dependent upon its solubility product K_s according to the following equations:

-The stoichiometry of P1 formation being



where A, B, and C are aqueous chemical species, one of them being Nwf. Then the ionic activity product (IAP) is:

$$IAP = (A)^x (B)^y (C)^z$$

where () stands for the activity of the chemical species.

At equilibrium:

$IAP = K_s$ and P1 may precipitate if no inhibition factor is present.

Otherwise, when

$IAP < K_s$: P1 is undersaturated and no precipitation occurs;

$IAP > K_s$: P1 is oversaturated.

If in equilibrium then for each mineral phase is a linear expression taking the logarithm of activities and K_s :

$$\log K_s = x \log(A) + y \log(B) + z \log(C)$$

Given Nw-3 activities, the construction of the diagram relies on the Np linear equations defining Np planes in the three-dimensional space: Nwx, Nwy, and Nwf. For each point of the diagram area, the mineral whose composition gives the smallest activity for the free species is sought. Once these solid phases have been selected, the thermodynamic system is defined entirely.

In order to read the thermodynamic characteristic of each mineral, we employed the framework defined in PHREEQE (Parkhurst, Thorstenson, and Plummer, 1980).

COMPUTATION METHOD

Data Reduction

First of all the data set has to be simplified for considering only the true variables: Nwx, Nwy, and Nwf. For this, a new apparent solubility product K_s' is computed taking into account all activities of the fixed species. For simplification the equations are normalized by setting all Nwf stoichiometric coefficients to 1.0.

Hence, P-plane equations are obtained in three-dimensional space: Nwx, Nwy, and Nwf (Fig. 2A). Now, the phase diagram can be defined as the projection on the plane Nwx, Nwy of the lowest surface minimizing Nwf, using all the possible planes.

If the planes of two minerals have an intersection which projects in the Nwx, Nwy area, hereafter termed the couple line, such as the situation in Figure 2B, the two minerals coexist on the diagram, and we save the coordinates of the intersection points of the straight line with diagram boundaries. In the other situation (Fig. 2C) only one of the two minerals minimizes Nwf on the diagram area, and the other one will never be stable thermodynamically and we no longer consider it in the computation.

By looking at all possible couples, we have to select every mineral to be present on the diagram and to save all the segments defining their intersections in between them on the diagram frontiers. With this segment set, we now are able to draw the diagram.

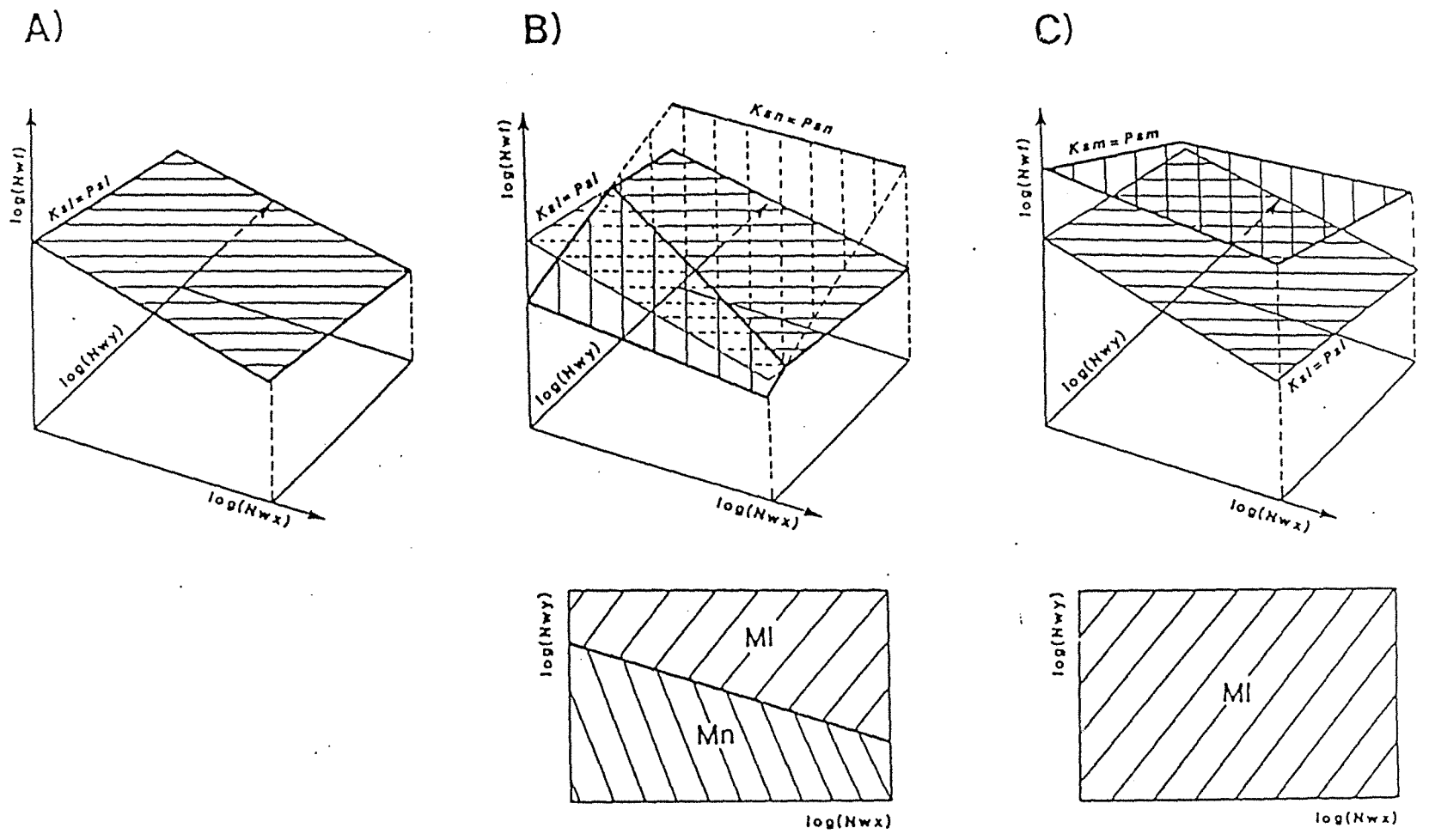


Figure 2. Selecting mineral stability fields. A, Plane representation for mineral L; B, planes intersection for mineral L and M defining two stability fields; and C, mineral L is minimizing Log(Nwf) on entire diagram frame.

Drawing the Diagram

Initialization. Drawing the diagram consists in selecting among all the segments the ones representing a real phase boundary and determining their limits. For this purpose, we investigate the boundaries of each mineral one after the other, starting at the lower-left corner and proceeding counterclockwise around the mineral and diagram area.

The first mineral to be drawn is the one which minimizes N_{wf} at the lower-left angle, and the first segment computed starts at this point and has a N_{wx} direction. The drawing procedure is the same for each mineral, if we know the starting point and the direction.

Determining the field of the i th mineral. The outline of the i th mineral is defined totally when all the segments indicating the boundaries with other minerals or diagram axes are selected. For drawing the S segment, whose origin P_1 and direction are known, its end, P_2 , has to be determined. Initially, P_2 is defined as the intersection of S with the diagram frame. Among all couples, including I , the one whose line intercepts S at the nearest point from the origin P_1 is determined.

If a couple satisfying this condition is located then a new P_2 is determined, so the origin and direction of the next segment ($S+1$) is respectively P_2 and the direction of this couple line, otherwise the direction for ($S+1$) is the diagram frame. Segment-by-segment we outline the i th mineral back to the starting point, and save the coordinates.

Determining the next mineral to be drawn. In order to determine the next mineral stability field to be drawn ($I+1$), a test has to be made after each segment definition:

- if ($I+1$) is known already; and
- if ($S+1$) is defined by the (I, J) couple line, then ($I+1$) is the mineral J , unless J already has been outlined. The origin of the first segment for ($I+1$) is the intersection of S and ($S+1$) segments. The direction either will be the same as S , if S is on the diagram frame, or the one defined by the couple line ($I+1, J-1$), with S being on the couple line ($I+1, J-1$).

All this information is saved during the definition of the i th mineral contour. The program flowchart is presented in Figure 3.

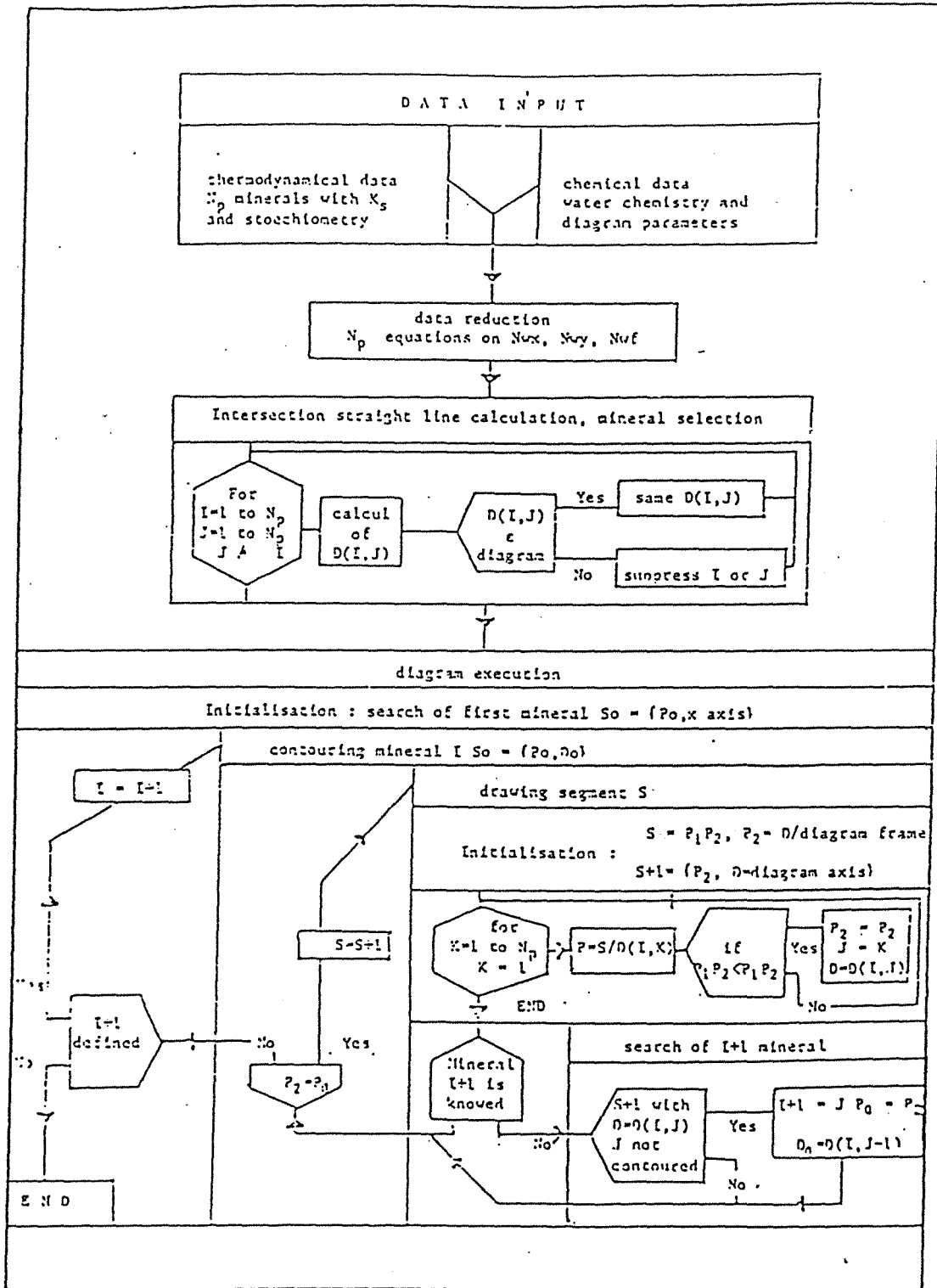


Figure 3. Program flowchart. Source program is written in FORTRAN and available on Victor S1 floppy disk.

Total Concentration-Activity Transformation

In constructing the diagram, the activity of the species involved in the solubility equations has to be known. For example, considering covellite in the Cu diagram (Fig. 1):



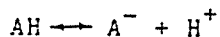
(HS⁻) should be known. Generally for a given aqueous solution, the total concentration of sulphur, S_{II}, rather than (HS⁻) is known. Further, if (H⁺) is not constant through the diagram, (HS⁻) will change according to the equations:

$$\sum S_{\text{II}} = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

with [] standing for the concentrations; and

$$K_1 = \frac{(\text{HS}^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{S})} ; K_2 = \frac{(\text{S}^{2-})(\text{H}^+)}{(\text{HS}^-)}$$

It will be the same for all the acid-basic couples, or redox couples. By taking an acid-basic equation:



with

$$\sum A = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-](\text{H}^+)}{[\text{AH}]}$$

and

$$(\text{AH}) = \gamma \cdot [\text{AH}]$$

then

$$\sum A = \frac{(\text{AH})}{\gamma} \cdot \left(1 + \frac{K_a}{(\text{H}^+)} \right).$$

According to the value of (H⁺), this equation can be approximated by:

$$\text{-if } (\text{H}^+) > K_a : (\text{AH}) = \sum A \cdot \gamma \quad \text{and} \quad \log(\text{AH}) = \log \sum A + \log \gamma$$

$$\text{-if } (\text{H}^+) < K_a : (\text{AH}) = \sum A \cdot \gamma \cdot (\text{H}^+) / K_a \quad \text{and} \quad \log(\text{AH}) = \log \sum A + \log \gamma + \log(\text{H}^+) + \log K_a.$$

During the calculation the mineral equations have to be changed, log(AH) by its log(H⁺) and log $\sum A$ dependent expression. Doing that preserves the linearity of the equation set. To construct the diagram with values of log(H⁺) both upper and lower than the log K_a value, the calculation has to be separated in two parts, with two different equation sets, and then the two obtained pictures drawn side by side.

EXAMPLE: MANGANESE DIAGENESIS

We are presenting here, an illustration, through mineral stability diagrams, of manganese geochemical behavior during early diagenesis in marine sediments. As shown by Michard (1971), Robbins and Callendar (1975), Holdren, Bricker, and Matisoff (1975), manganese undergoes various dissolutions or precipitations according to the chemical composition of interstitial waters. During diagenesis, the oxidation of organic matter, via a bacteria-mediated process, consumes oxygen and different electron acceptors. This results in a more

reducing environment during burial, an increase of $\log(e^-)$ and a production of CO_2 buffering pH pore water at equilibrium with calcite.

So, in order to describe manganese diagenesis, we constructed three diagrams giving mineral stability versus $\log(\text{H}^+)$ and $\log(\text{CO}_2\text{t})$ at different

oxydo-reduction states. The chemical speciation of the aqueous solutions and minerals considered are given in Table 1, the interstitial water evolution during diagenesis is presented in Figure 4A.

TABLE 1. Chemical speciation and minerals considered for manganese diagenesis diagrams.

| <u>Pore-water chemical composition in Log(activity).</u> | |
|--|---------|
| Cl-: | -0.0453 |
| H2O: | -0.985 |
| S04=: | -2.255 |
| HS-: | -4.000 |
| P04-3: | 10.130 |

| <u>Chemical species and minerals investigated.</u> | |
|--|---------|
| Mn3+ | |
| Mn04- | |
| Mn04= | |
| Pyrolusite: | MnO2 |
| Bixbyite: | Mn2O3 |
| Hausmanite: | Mn3O4 |
| Pyrochroite: | Mn(OH)2 |
| Manganite: | MnOOH |
| Rhodocrosite: | MnCO3 |
| MnCl2.4H2O | |
| MnS.green | |
| Mn3(P04)2 | |
| Mn2(S04)3 | |
| MnS04 | |

Figure 4B, emphasizing a $\log(e^-) = -3.22$, represents an overlying water having the typical seawater pE. Pyrolusite (MnO_2) is the mineral limiting Mn solubility in such a situation.

After burial, the oxidation of organic matter produces more reducing conditions allowing MnO_2 reduction and concomittant solubilization of manganese as

Mn^{2+} in pore waters and no solid phase are limiting. So, Mn^{2+} can diffuse up or down through the sedimentary column (Fig. 4C).

This example illustrates the way one can handle geochemical processes, for example, early diagenesis with mineral-stability diagrams.

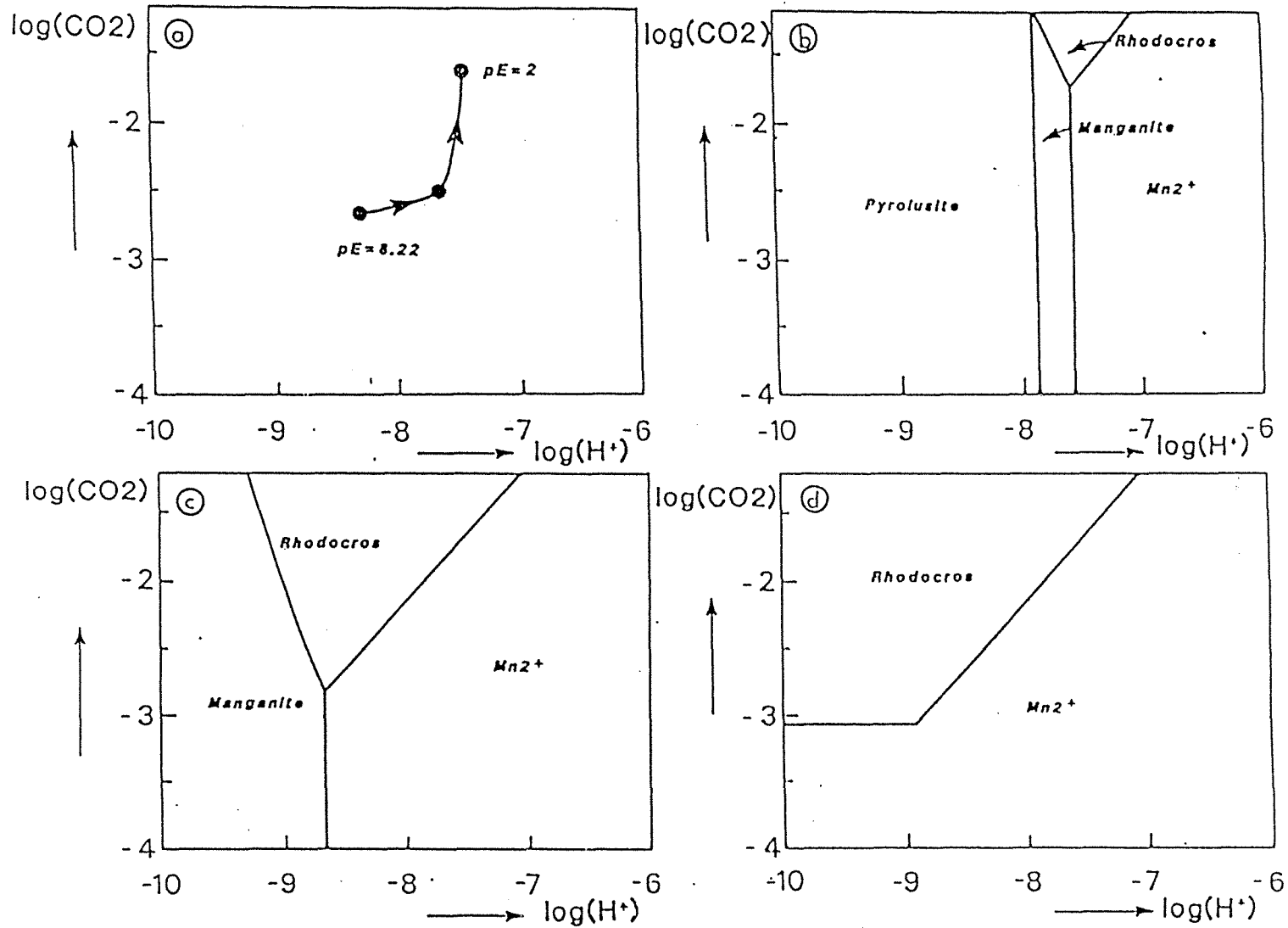


Figure 4. Diagrams for manganese diagenesis in marine sediments. Chemical speciations and minerals considered are reported in Table 1. A, Interstitial water evolution vs $\log(\text{H}^+)$ and $\log(\text{CO}_2)$; B, manganese stability diagram for oxidized overlying waters ($pE = 8.22$); C, manganese stability diagram for oxygen depleted environment ($pE = 5$); and D, manganese stability diagram for reducing environment ($pE = -2$).

CONCLUSIONS

Computing time for drawing the diagrams on the CRT as presented in Figure 4 is only about 8 minutes on a standard Victor S1. This includes accessing data files stored or created on floppy disk and loading the graphics interface. It really is satisfying in regard to the time needed for preparing data sets for each diagram.

Program organization enables easy transformation to diagrams. Switching from an activity vs activity diagram to a total concentration vs pH diagram is illustrated by including some new chemical equations. Currently, we are looking at diagrams concerned with redox mass balances, on one hand, and temperature variations, on the other, in order to study mineral paragenesis in hydrothermal systems.

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to C. J. Allegre who initiated this work, G. Michard for helpful theoretical discussions, and E. Levin for his know-how on the Victor 9000 system. We are grateful to C. Mercier for typing the manuscript. Musical support was provided by SAGA.

REFERENCES

- Garrels, R.M., and Christ, C.L., 1965, Solutions, minerals and equilibria: Harper and Row, New York, 450 p.
- Helgeson, H.C., Brown, T.H., and Leeper, R.H., 1969, Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geologic systems involving an aqueous phase at one atm. and 0 to 300 C.: Freeman, Cooper & Co., San Francisco, 253 p.
- Holdren, G.R., Bricker, O.P., and Matisoff, G., 1975, A model for the control of dissolved manganese in the interstitial waters of Chesapeake Bay, in Church, T.M., ed., Marine chemistry in the coastal environment: Am. Chem. Soc. Series No. 18, Washington, p. 364-381.
- Michard, G., 1967, Signification du potentiel redox dans les eaux naturelles: Mineral Deposita, v. 2, no. 1, p. 34-36.
- Michard, G., 1971, Theoretical model for manganese distribution in calcareous sediments cores: Jour. Geophys. Res., v. 76, no. 9, p. 2179-2186.
- Michard, G., and Allegre, C.J., 1969, Comportement geochemique des elements metalliques en milieu reducteur et diagrammes (log S, pH): Mineral Deposita, v. 4, no. 1, p. 1-17.
- Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., and Plummer, L.N., 1980, PHREEQE - A computer program for geochemical calculations: U.S. Geol. Survey, WRI 80-96, 210 p. (NTIS Techn. Rep. PB81-167801, Springfield, VA 22161).
- Robbins, J.A., and Callender, E., 1975, Diagenesis of manganese in Lake Michigan sediments: Am. Jour. Sci., v. 275, no. 5, p. 512-533.

Annexe :

L'utilisation des isotopes en métallogénie.

**TRACAGE ISOTOPIQUE DE LA GENESE
DE GISEMENTS METALLIFERES.**

**OBJETS, METHODES
ET RESULTATS**

I - LE CONTEXTE ECONOMIQUE ET LA REPARTITION GEOGRAPHIQUE DE L'EXPLOITATION DU Cu, Pb, Fe, Ni, Au.

Le cuivre est le premier métal à avoir été utilisé. L'île de Chypre a donné son nom au métal rouge (oes cyprum : "bronze de Chypre"). Il a conservé une grande importance économique, élément de base dans plusieurs secteurs : électricité, bâtiment, chimie. Il est considéré comme un élément stratégique, et l'évolution de son marché est révélatrice de la situation économique générale. La production minière mondiale s'élève à 7.8 millions de tonnes métal, le recyclage fournissant près de 40% de la consommation. Les grands pays producteurs sont les USA (17%), l'URSS (14%), le Chili (12%), le Canada (9%), la Zambie (8%) et le Zaïre (6%). Les réserves mondiales de cuivre estimées économiquement exploitables au prix de 1975 sont de 460 millions de tonnes, soit 50 années de production (Simonetti, 1981). Ces ressources sont concentrées dans des provinces riches, déjà productrices, essentiellement les cordillères occidentales de l'Amérique du Nord et du Sud, l'Afrique Australe et le bouclier nord est américain .

L'usage du plomb remonte à l'antiquité. Une statuette égyptienne réalisée en plomb date de 3850 ans avant notre ère. Au début de notre ère, l'Empereur Auguste a fait installer à Rome un réseau de distribution d'eau en plomb, représentant 8 000 tonnes de métal. Actuellement, la consommation annuelle mondiale s'élève à 5 millions de tonnes. Son emploi se répartit entre les accumulateurs électriques (50%), le gainage des câbles électriques (10%), la peinture (8%), le bâtiment (4%) et les additifs de carburants (12%). La production minière (3.6 millions de tonnes) est répartie entre l'URSS (17%), les USA (15%), l'Australie (12%), le Canada (9%), le Pérou (5%). , et environ 30% de la production est assurée par le recyclage de produits usagés (Simonetti, 1981) La production du plomb est l'apanage des pays développés, pour une raison historique : son exploitation a débuté dans les pays occidentaux et les réserves étant importantes, la prospection n'a jamais été poussée ailleurs. Les réserves connues sont estimées à 120 millions de tonnes.

Le plomb est très souvent associé au zinc, pour une raison minière : 70 % de la production du plomb provient de gisement où il est associé au zinc, contre 20 % où il est exploité seul, et 10 % où il est associé au zinc, au cuivre, à la fluorine et à la barytine. L'utilisation du zinc est plus récente (début du 19^e siècle). Il est utilisé essentiellement pour la galvanisation de l'acier, la fabrication d'alliages (laitons, bronze) et à l'état pur pour la réalisation de couverture dans le bâtiment. La consommation s'élève à 6 millions de tonnes par an, et le recyclage du zinc est très peu important, du fait qu'il est utilisé sous des formes très dispersées. La production minière est, comme pour le plomb, largement répartie, avec les mêmes grands producteurs : le Canada (16 %), l'URSS (16%), l'Australie, le Pérou (8%), les

USA (5%). Les réserves connues sont de 150 millions de tonnes, dont 35 % en Amérique du Nord.

Le fer, le plus employé des métaux, est un élément majeur (2%) de la lithosphère terrestre. Il est exploité essentiellement sous la forme d'oxyde (magnétite, oligiste ou hématite rouge, limonite) ou de carbonate (sidérose). Les sulfures de fer ne sont pas considérés comme des minerais, et ne sont exploités que comme sous-produits lorsque le fer y est associé à d'autres métaux. La production mondiale de minerai est de 900 millions de tonnes, avec des teneurs variant de 35% à 50%. Les grands producteurs sont l'URSS (28%), l'Australie (11%), le Brésil (10%), les USA (9%). Les réserves, estimées à 90 000 millions de tonnes métal, sont abondantes. La mise en exploitation des gisements de fer, du fait de leur abondance, est contrôlée par les facilités d'utilisation du minerai sur le site, la proximité d'un complexe sidérurgique ou d'un port. Le prix du produit final, l'acier, est élevé par rapport au coût du minerai, et la rentabilité d'un gisement est liée au coût du transport du minerai, et à sa qualité, son contenu en autres métaux (chrome, nickel, manganèse, cobalt), directement utilisés pour la fabrication des aciers. L'exploitation des gisements de fer est ainsi plus liée à l'évolution de l'industrie sidérurgique qu'à des problèmes miniers.

Le nickel est un métal recherché essentiellement pour sa résistance mécanique et sa résistance à la corrosion. 60% de sa production est absorbée pour la fabrication d'aciers inoxydables, 10% pour le nickelage, le restant est utilisé sous forme de catalyseurs dans l'industrie chimique et de colorant dans l'industrie du verre. La production mondiale s'élève à 763 milliers de tonnes, réparties entre le Canada (30%), l'URSS (17%), la Nouvelle Calédonie (16%), l'Australie (11%) et les Philippines (5%). Les réserves sont estimées à 54 millions de tonnes, réparties entre les mêmes pays auxquels il faut ajouter Cuba et l'Indonésie.

L'or a toujours été un métal symbole. Facile à extraire, facile à travailler et inaltérable, il a servi à créer des monnaies et des bijoux depuis l'antiquité. Son rôle n'est pas très différent de nos jours. La production minière mondiale est de 1000 à 1200 tonnes annuelles, 58% provenant de l'Afrique du Sud, 20% d'URSS, 5% du Canada, 2,5% des USA. La consommation annuelle est de l'ordre de 100 tonnes dans l'industrie, essentiellement l'électronique et l'aéronautique, et de 60 tonnes utilisées pour la chirurgie dentaire. Le reste de la production est destinée à la joaillerie et à la thésaurisation. Les réserves de métal stockées en monnaie ou bijoux sont estimées à 37 milliers de tonnes pour le monde occidental, 10 pour le bloc des pays socialistes, 47 pour l'Asie. Les réserves d'or en gisement sont estimées à 41 milliers de tonnes pour le monde, dont 25 en Afrique du Sud, 6.2 en URSS, 3.7 au USA et 1.2 au Canada.

Le contexte économique de l'extraction de ces différents métaux est très varié, les utilisations finales étant très différentes. Un point commun existe : les réserves connues en minerais sont importantes (tableau 1), permettant 30 à 100 années de production à niveau constant. Il est cependant difficile de prévoir l'évolution à long terme de la demande en métaux, leur utilisation évoluant avec le développement technologique et économique. Le recyclage du cuivre et du plomb qui s'est beaucoup développé au cours de la dernière décennie permet d'assurer près de 30% de leur consommation. Les matériaux de synthèse (matière plastique, matériaux composites) viennent concurrencer les métaux dans de nombreuses applications. L'importance à venir des minerais dépend du développement économique des nations et de la répartition géographique des ressources, par rapport à l'enjeu politique et économique qu'ils représentent.

| | PRODUCTION ANNUELLE | | | RESERVES | | ABONDANCE Crustale ppm |
|-----------|-----------------------------|---------|---------|------------|--------------|------------------------------|
| | en milliers de tonnes métal | | | établies | potentielles | |
| | 1960 | 1970 | 1980 | | | |
| Plomb | 2 367 | 3 384 | 3 595 | 122 600 | 151 400 | 13 |
| Zinc | 3 267 | 5 447 | 6 229 | 148 000 | 140 000 | 70 |
| Cuivre | 4 207 | 6 109 | 7 823 | 455 600 | 1 078 600 | 55 |
| Nickel | 323 | 637 | 763 | 54 324 | 103 392 | 75 |
| Fer | 207 000 | 306 320 | 352 640 | 90 518 600 | 10 486 400 | 50 000 |
| Or | 1,17 | 1,48 | 1,2 | 41 | 15 | 0,004 |
| Cobalt | 13 | 24 | 29 | 1 476 | 2 776 | 25 |
| Manganèse | 5 087 | 6 800 | 8 960 | 1 825 400 | 1 436 800 | 950 |
| Chrome | 4 631 | 6 051 | 9 525 | 1 655 000 | 2 665 000 | 100 |
| Titane | 1 000 | 1 550 | 1 750 | 500 000 | 1 000 000 | 4 400 |

Tableau 1 : Productions minières et réserves mondiales
(données de Simonetti, 1981)

II - LES GISEMENTS, OBJETS GEOLOGIQUES

Les gisements métallifères sont un sujet d'interrogation pour les géologues, parce que leurs richesses en un ou plusieurs éléments chimiques sont des anomalies par rapport à la répartition moyenne des éléments dans la croûte terrestre. Ils présentent la particularité d'être des objets cachés, le plus souvent souterrain. Le développement de l'industrie minière a entraîné de grands efforts de prospection, et les données acquises sur les gisements sont nombreuses, même si elles ne sont pas toujours complètes, et peu ou mal interprétées.

Les gisements métallifères se présentent sous des formes très variées, que ce soit :

- par la nature du minerai (oxyde, sulfure, carbonate, silicate),
- par le mode de gisement (disséminé, en amas, en veine, stratiforme...),
- par le contexte géologique (sédimentaire, igné, continental, océanique...).

La classification des gisements métallifères est difficile, les critères de distinction étant multiples : par élément chimique, par la nature du minerai, par la nature des roches encaissantes, par la disposition spatiale du minerai, par le mode de mise en place ... Les classifications reposent parfois sur l'interprétation géologique que l'on donne des observations de terrains : elles sont alors susceptibles d'être modifiées par le progrès des connaissances, qu'elles portent sur les gisements eux-mêmes, ou sur leur cadre géologique. Ainsi les dépôts de sulfures massifs, après avoir été longtemps considérés comme formés en profondeur par remplacement hydrothermal, sont maintenant pour un bon nombre classés comme dépôts exhalatifs, mis en place à faible profondeur, aux interfaces coulées volcaniques - sédiments - eau de mer.

Sans chercher une classification exhaustive, nous présenterons les divers types de gisements pour les métaux qui nous intéressent, en les regroupant selon le caractère de leur encaissant (igné ou sédimentaire) et en situant ceux qui sont l'objet de cette thèse.

A) Gisements associés aux roches ignées

Ce sont les gisements dont la mise en place est directement liée à une activité magmatique, éruptive ou intrusive.

L'étude de la province minière de l'Abitibi nous a amené à travailler sur des gisements de Cu, Ni associés au volcanisme basaltique ou rhyolitique de la ceinture de roche verte, et des porphyres cuprifères associés au magmatisme crustal.

1) Les dépôts de sulfure massif de cuivre et de nickel

a) Les dépôts de nickel

Le nickel exploité provient en majeure partie des dépôts de sulfures massifs. Les autres sources, les latérites nickelifères et les massifs de péridotites à garniérites sont encore peu exploitées, même si elles présentent des ressources importantes (fig.5).

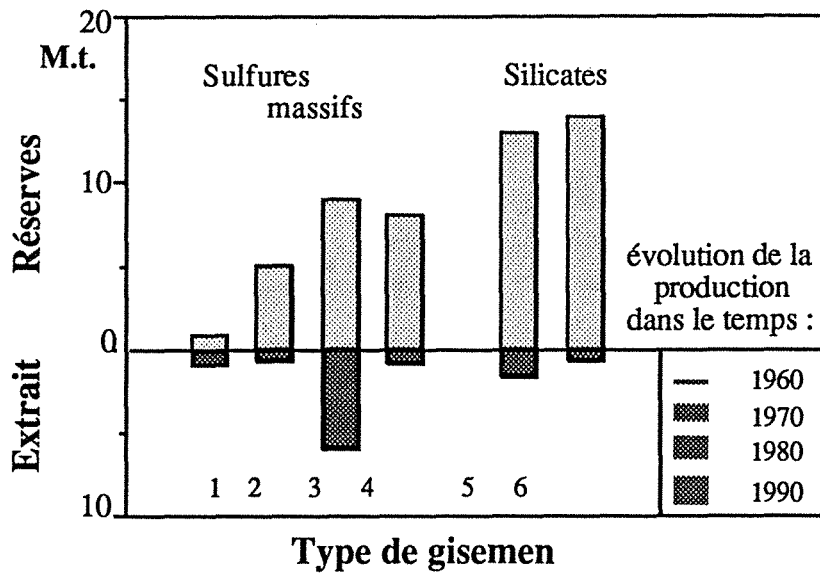
Les sulfures massifs à nickel sont liés à des roches ignées basiques ou ultrabasiques. On distingue deux grands types de gisements, mis en place :

- dans des séries volcaniques orogéniques, en bordure de plaques, dans des séries tholéiitiques (Pechenga, URSS, Lake Doré, Québec) ou komatiitiques (Munro Dundonald, Ontario, Kambalda, Australie),
- en milieu continental dans des complexes magmatiques stratifiés (Bushveld, Afrique du Sud, Sudbury, Ontario), ou des formations de basaltes de plateau (Palisades Sill, New Jersey).

Les minerais exploités contiennent 40 à 70% de sulfures, les métaux associés étant essentiellement le fer (70 à 90%), le nickel (20 à 2%), le cuivre (0.5 à 30%), le cobalt (0.03 à 0.6%). Les différents types de gisements sont caractérisés par la composition du minerai, le rapport nickel/cuivre variant avec l'environnement géologique (fig. 6, Tab. 1).

La formation des gisements de sulfure massif de nickel est attribuée à la ségrégation dans les magmas basiques des phases sulfurée et silicatée (MacLean, 1969). Les deux phases sont immiscibles à l'état liquide. La phase sulfurée est plus dense que la phase silicatée, et les sulfures ont une température de cristallisation plus basse que les silicates. Si le magma reste assez longtemps à température élevée pour que les deux phases se démixent complètement, les sulfures forment des amas à la base des chambres volcaniques ou des coulées de laves. Dans le cas contraire, les sulfures sont piégés dans le silicate au cours de sa cristallisation, et forment des gouttelettes disséminées.

Dans le cas des coulées de komatiites, la séparation est inachevée : les gisements présentent une zonation verticale (fig.7), avec des sulfures massifs à la base, puis une couche de silicates riches en sulfures disséminés, et une couche supérieure de silicates ne contenant que peu de sulfures (Naldrett, 1973). Dans le complexe stratifié de Sudbury, on observe également le remplissage des dépressions topographiques de l'encaissant par les sulfures massifs (Souch et al, 1960).



1: Tholéites; 2: Komatiites; 3: Complexes stratiformes;
4: Basaltes de plateaux; 5: Péridotites; 6: Latérites

figure 5: Répartition du Nickel par type de gisements

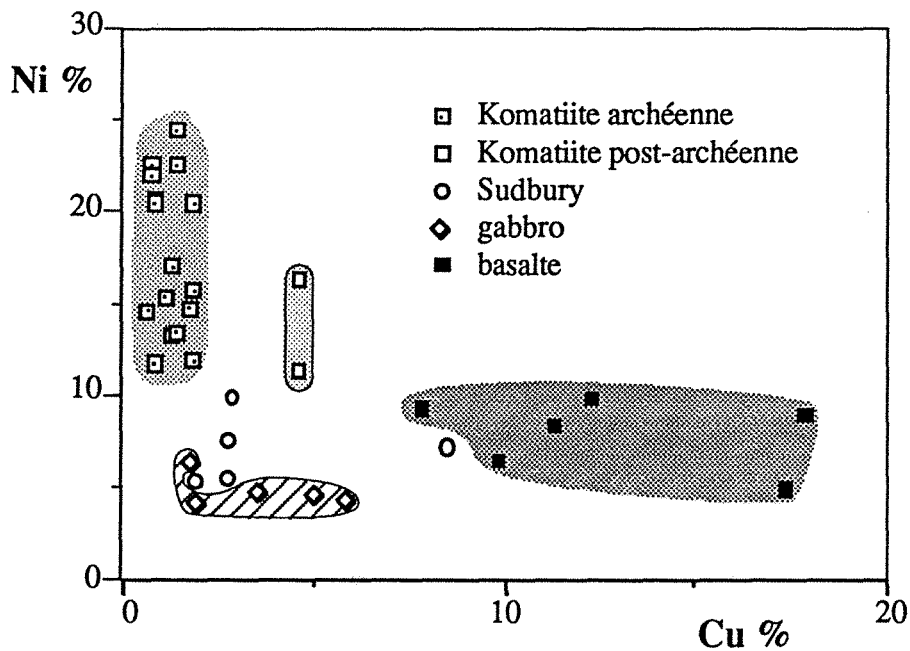


Figure 6: Composition des sulfures massifs de Ni associés à différentes roches

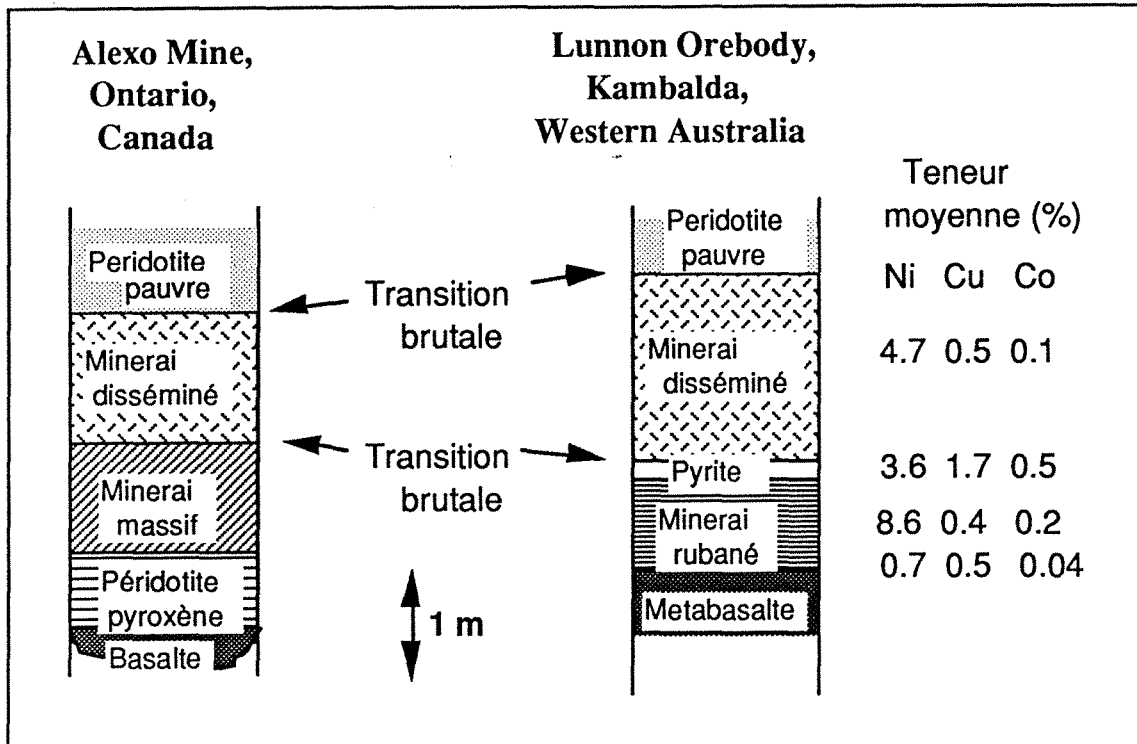


Figure 7 : Coupe schématique de 2 gisements de Nickel associés à des komatiites. (D'après Naldrett, 1973)

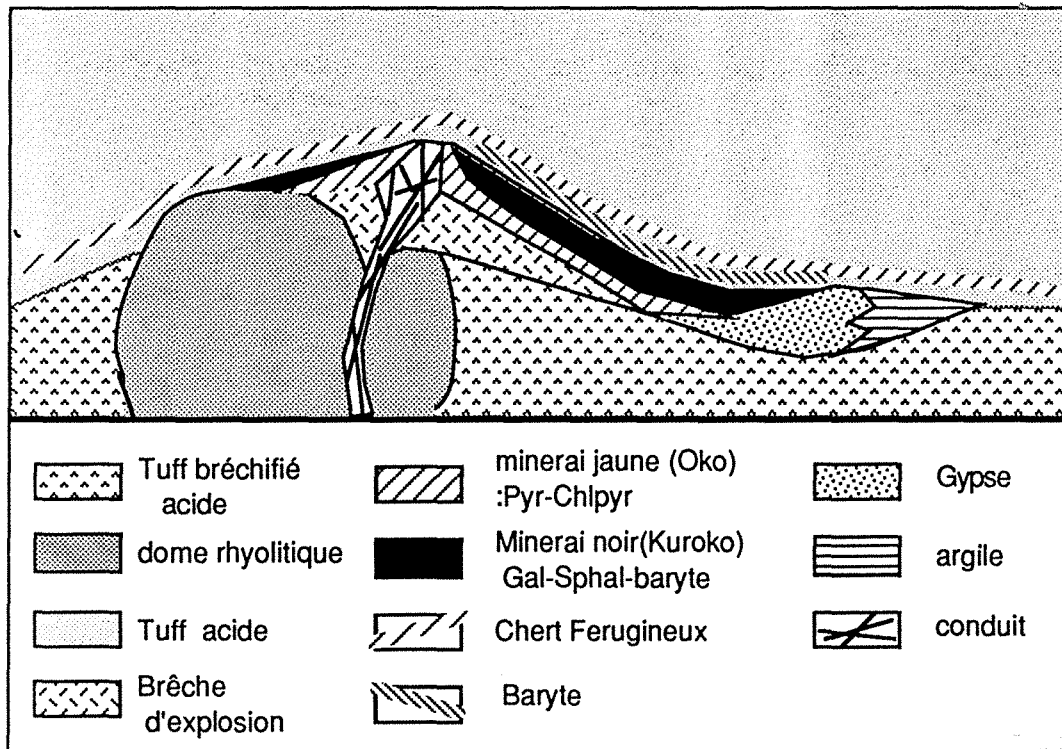


Figure 8. Section schématique d'un gisement de Kuroko. (d'après Sato 1977)

b) Les dépôts de sulfure massif exhalatif à Cu, Zn, Pb

Ce second type de dépôt de sulfure massif est lié comme le premier au volcanisme, avec la différence suivante : si le minerai de nickel fait partie de la roche volcanique mère, les dépôts exhalatifs sont mis en place par les circulations hydrothermales associées à l'émission de roches magmatiques chaudes en milieu sous-marin. Les solutions hydrothermales chaudes solubilisent les métaux contenus dans la roche et les déposent, en refroidissant, à l'interface avec les couches supérieures, où elles refroidissent. Les dépôts sont généralement stratiformes, lenticulaires ou planaires et suivent la topographie du toit de la coulée volcanique, qu'elle soit située à l'intérieur d'une pile volcano-sédimentaire ou au contact de l'eau de mer (fig. 8).

Si la formation de ces dépôts au cours de circulations hydrothermales est bien établie, l'origine des eaux reste discutée. Les trois sources envisageables (eau de mer, eau juvénile et eau météorique) ont chacune une signature isotopique caractéristique en D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Sheppard, 1977). La plupart des études montrent un mélange entre ces sources, sans pouvoir déterminer si ce mélange a lieu à la sortie du circuit hydrothermal ou avant (Sato, 1977).

Les minerais déposés sont des associations de sulfures où l'on trouve, par ordre d'importance, la pyrite, la pyrrhotite, la sphalérite, la chalcopyrite et la galène. La gangue est essentiellement du quartz, occasionnellement des carbonates. Les minerais sont exploités pour le cuivre, le zinc et le plomb, sachant que le sulfure de fer, qui représente 70 à 90% du dépôt, peut être associé à du cuivre seul, à du cuivre et du zinc, ou à du cuivre, du zinc et du plomb (fig.9).

Les dépôts sont associés au volcanisme océanique, essentiellement le volcanisme d'arc avec des séries volcaniques dacitiques à rhyolitiques (type kuroko), parfois au volcanisme de rides et aux séries basaltiques (Chypre). Ils se répartissent dans le temps depuis le dépôt des ceintures de roches vertes archéennes aux formations récentes de la ceinture du Pacifique. L'importance économique de ce type de gisements est présentée en figure 10.

2) Les porphyres cuprifères

Ce type de gisement représente 50% de la production actuelle du Cu (fig. 10) . Ils associent une faible teneur en cuivre (0.6 à 1%) à de très grandes tailles de dépôts. Les minéralisations sont des sulfures disséminés, associés à des plutons intrusifs, granitiques, de type adamellite à tonalite, ou dioritiques, de type monzonite à syénite. La mise en place de ces plutons est généralement passive, et forme des dômes, des batholites, avec des sills et des dykes. La formation des minéralisations est liée à une altération hydrothermale intense et extensive des plutons. Lowell et Guilbert (1970) ont montré que les grandes lignes de cette altération sont communes à la plupart des porphyres cuprifères, et aboutit à la formation de quatre zones concentriques (fig.11). Décrites du centre vers l'extérieur, ce sont des zones d'altération :

- potassique, avec remplacement des orthoclases, plagioclases et minéraux mafiques primaires par de l'orthoclase, biotite, chlorite et parfois anhydrite secondaire,
- phyllitique, avec remplacement des feldspaths et biotites primaires par du quartz, séricite et pyrite,
- argileuses, avec formation de kaolinite et montmorillonite,
- propylitique, avec la formation de chlorite, associée à de la pyrite, calcite et épidote.

Les première et troisième zones sont bien développées dans les plutons acides (adamellite, granodiorite, tonalite) alors que les plutons plus alcalins (syenite, monzonite) ne comportent que les zones d'altération potassique et propylitique (Hollister et al., 1975).

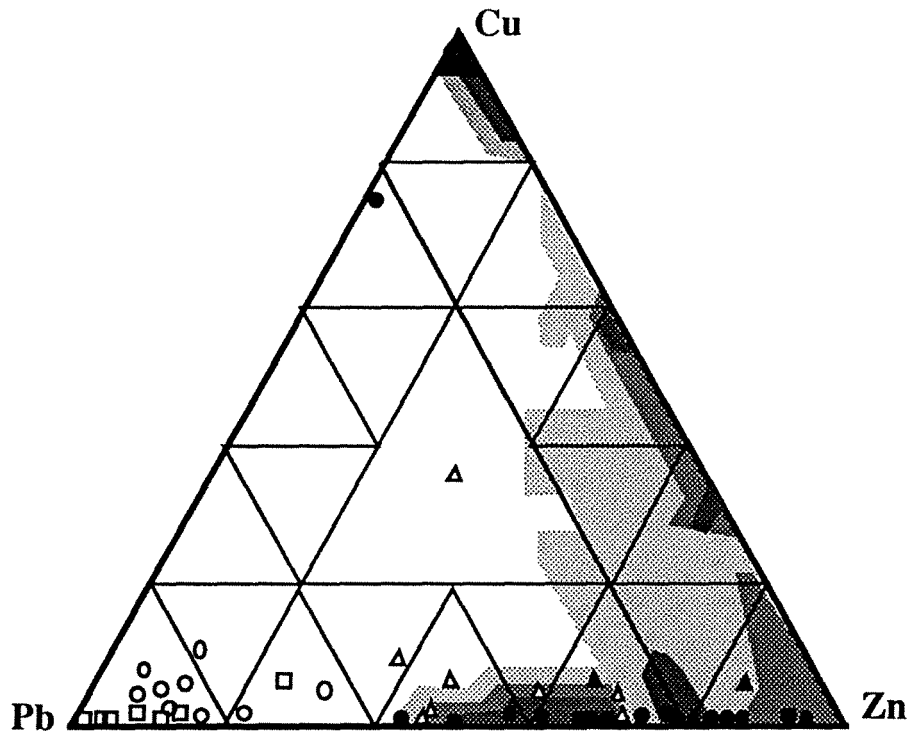
Les minéralisations sont localisées soit dans l'intrusion elle-même, soit dans l'encaissant, soit dans les zones de brèches associées à la mise en place du pluton. Lorsqu'elles sont localisées dans le pluton, les minéralisations présentent une zonation parallèle à l'altération (fig.11), avec :

- une zone centrale à faible teneur, avec 10% de sulfure et un rapport pyrite/chalcoppyrite de 3 à 5.
- une zone interne qui entoure la précédente, riche en sulfure avec 10 à 15% de pyrite, et un rapport pyrite/chalcoppyrite de 10 à 12.
- une zone intermédiaire, riche en pyrite, et pauvre en chalcoppyrite, avec des traces de galène, sphalérite, molybdénite, tennantite et wolframite.
- une zone externe, très faiblement minéralisée.

L'étude des inclusions fluides montre que l'altération et la mise en place du minerai sont liées à des eaux chaudes (400°C) et très salines (10 à 30% de salinité) (Nash 1976). L'étude des compositions isotopiques D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ montre que la première phase d'altération est liée à la circulation des eaux ignées, et que les phases suivantes font intervenir les eaux météoritiques, par convection thermique (Sheppard, 1977).

Lorsque le refroidissement du pluton s'accompagne d'une bréchification de la zone centrale, liée à la libération de l'eau ignée au cours de la cristallisation des silicates, la minéralisation est généralement concentrée dans la brèche.

La distribution des gisements de porphyre cuprifère montre qu'ils sont liés au volcanisme dû à la subduction d'une plaque océanique sous une plaque continentale.



Gisements en milieu sédimentaire de Cu-Pb-Zn associés à des
 : □ Gres , ● Carbonate (○ S-E Missouri) , ▲ Argile.
 En trame, dépôts de sulfures exhaltifs.

Figure 9 : Répartitions des gisements en composition Cu-Pb-Zn.
 (d'après Franklin et al., 1981, et Bjorlykke and Sangster, 1981)

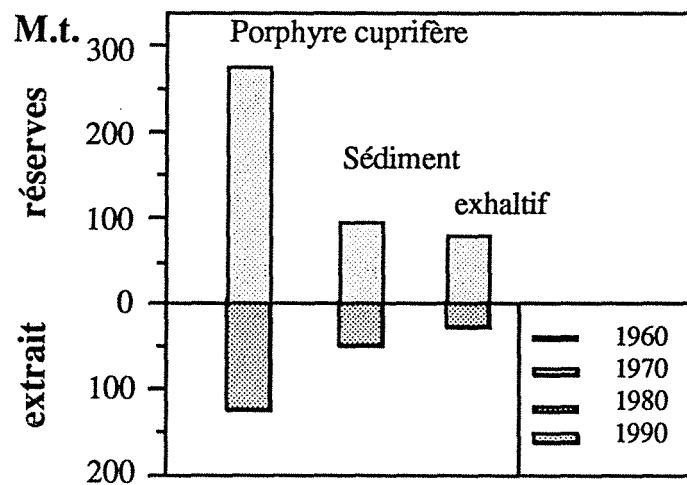


Figure 10 : Répartition du cuivre par type de gisements.
 (Simonetti, 1981)

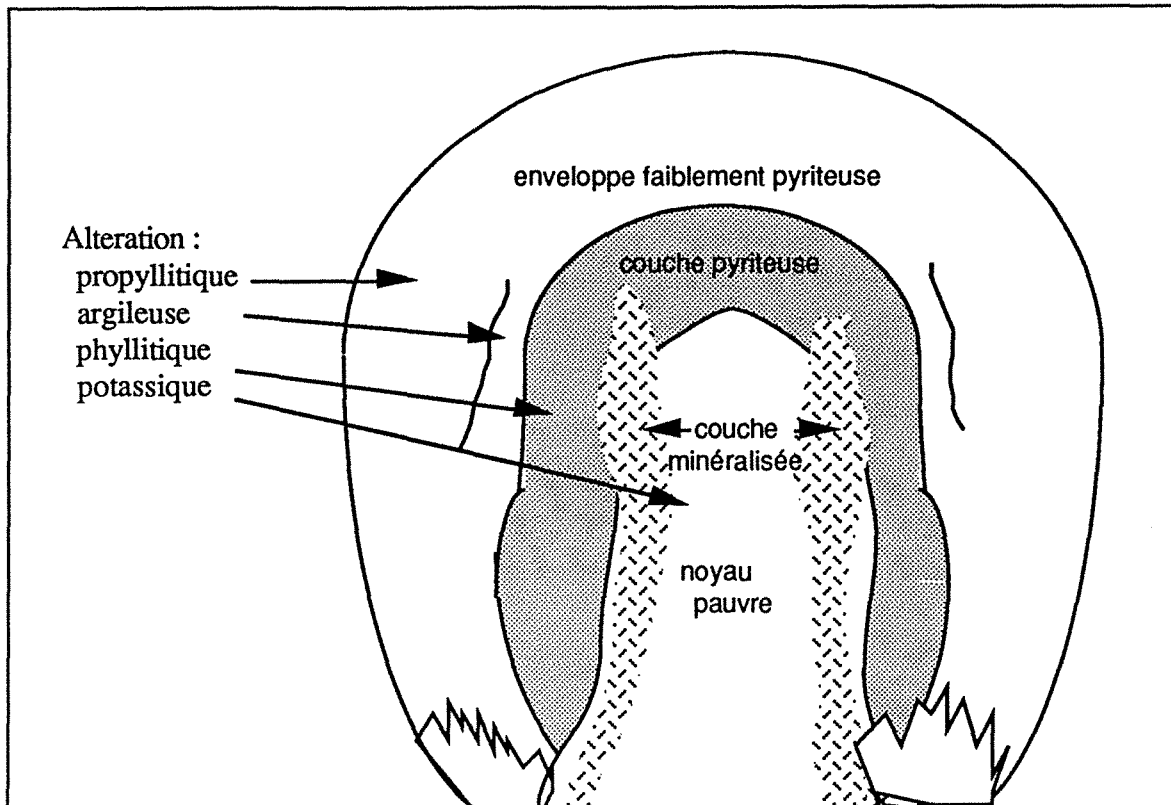


figure 11 : Schéma des principales zones d'altération et de minéralisation d'un porphyre cuprifère (Lowell & Guilbert, 1970).

B) Les gisements associés aux sédiments

Les gisements liés aux sédiments sont ceux dont la mise en place en contexte sédimentaire se fait en l'absence d'activité volcanique. On distingue les gisements :

- stratiformes, conformes à la stratigraphie, syngénétiques ou liés à la diagénèse des sédiments;
- discordants, dont la mise en place tardive est séquentielle par rapport à l'encaissant, généralement liés à des circulations hydrothermales, regroupés sous les noms de gisements en environnement carbonaté et de gisements filoniens.

1) Les gisements stratiformes sédimentaires de cuivre

Ils représentent l'essentiel des gisements de cuivre en milieu sédimentaire, soit 20% des ressources mondiales (fig.10). Le minerai est du sulfure disséminé dans des argiles, souvent des argiles noires, caractérisé par un rapport Cu/Fe très élevé, et par l'absence de zinc et de plomb. L'argent et le cobalt sont souvent présents en quantité exploitable : les gisements de cuivre du bassin Zambie-Zaïre contiennent par exemple 3% de Cu, et 0,15% de Co, et cette région produit 50% du cobalt à l'échelle mondiale.

Les trois plus grands bassins miniers (Zaïre-Zambie en Afrique, Kupferschiefer en Europe, Ozhezhazun en URSS) présentent un contexte géologique semblable. Les dépôts sont

liés à des niveaux d'argiles noires, qui marquent le début d'une transgression marine, discordante sur des dépôts gréseux et arénitiques continentaux, marqués par des faciès rubéfiés. Ces grands bassins sont intracontinentaux, d'autres plus petits sont en marge continentale (Maroc, Gabon, Angola), et associés à des dépôts de plate-forme.

La mise en place des sulfures est associée à la diagénèse tardive des sédiments, les températures de dépôts, mesurées sur inclusions fluides, sont de 100 à 180°C. Le mécanisme admis est le piégeage du cuivre dans les niveaux argileux, riche en matière organique, donc en sulfure. Les fluides proviennent des eaux interstitielles des sédiments inférieurs de la série sédimentaire (Annels, 1979, Mitchell et Garson, 1981), expulsées vers le haut au cours de la compaction des sédiments. L'origine du cuivre peut être simplement le lessivage des granites du socle. La formation d'un bassin subsidant est associée à une distension continentale, souvent considérée comme une phase précoce de rifting continental. Certains auteurs suggèrent que l'hydrothermalisme riche en cuivre soit associé à la montée de magma mantellique à la base de la croûte continentale (Sawkins, 1981). En l'absence de trace de volcanisme, les teneurs en cuivre des basaltes mantelliques et de la croûte étant similaires, ceci reste une hypothèse.

2) Les dépôts de plomb associés aux grès

Les gisements stratiformes de galène mis en place dans des grès n'ont pas une grande importance à l'échelle mondiale (10Mt soit 4% des ressources), mais peuvent être de gros gisements (en Suède : Lawsgall, 3Mt; en Allemagne : Mechernich, 3.4 Mt; au Canada : Yava, 1.5Mt). Le minerai est de la galène à basse teneur (2 à 3% de Pb) disséminée dans le grès. Ces gisements sont caractérisés par de très faibles teneurs en fer, en argent et en zinc, le rapport Pb/Zn étant supérieur à 4 (fig.9).

Les grès sont la base d'une série sédimentaire, recouvrant un substratum plutonique acide. Il s'agit de dépôts marins de bassin intracontinental ou de marge continentale. Le modèle génétique admis est le suivant : le métal dissous est transporté latéralement par les eaux météoriques depuis les hauteurs du socle vers le bassin sédimentaire, et précipité sous forme de galène dans les dépressions riches en matière organique et donc en sulfure. La mise en place du minerai se fait donc probablement au cours de la diagénèse précoce des grès, qui sont cimentés par la galène. Ces gisements se différencient des autres par leur encaissant, l'absence de pyrite et chalcopyrite, la faible proportion de sphalérite et leur mise en place au cours de la diagénèse précoce.

3) Les dépôts stratiformes de plomb zinc

Ce sont des dépôts de plomb et de zinc, localisés dans un ou plusieurs niveaux lithologiques d'un bassin sédimentaire. Le minerai est caractérisé par l'association galène-sphalérite, avec des teneurs cumulées Pb+Zn de 5 à 10% , et par la présence de pyrite, dont la

teneur peut aller jusqu'à 30% du minéral. Ils représentent une ressource importante, plus de 60 Mt de plomb, autant de zinc, soit 20% et 16% des ressources mondiales connues.

Ils se situent dans des bassins sédimentaires marins, intracontinentaux, et sont associés aux niveaux argileux (Rammelsberg et Meggen, RFA; Sullivan et Broken Hill, Canada) ou à des niveaux interstratifiés d'argiles et carbonates (Mt Isa et Mc Arthur River, Australie). Ils sont au milieu de la pile sédimentaire, sans être associés à la discordance sur le socle, comme les gisements de plomb associés au grès, ni à une transgression marine comme les gisements de cuivre.

Leur mise en place est attribuée à un processus de diagénèse tardive, à l'échelle du bassin. Les eaux connées remontant depuis la base de la pile sédimentaire (hydrothermalisme à 100-150°C) transportent les métaux dissous, qui sont piégés dans des niveaux riches en sulfures, ou à la limite supérieure des aquifères. Ce mécanisme est similaire à celui de la formation des dépôts stratiformes de cuivre. D'ailleurs deux provinces au moins (le Kupferschiefer, et Mt Isa) associent des gisements stratiformes de cuivre, et de plomb-zinc (fig.12), situés à des niveaux distincts, mais probablement mis en place de façon synchrone.

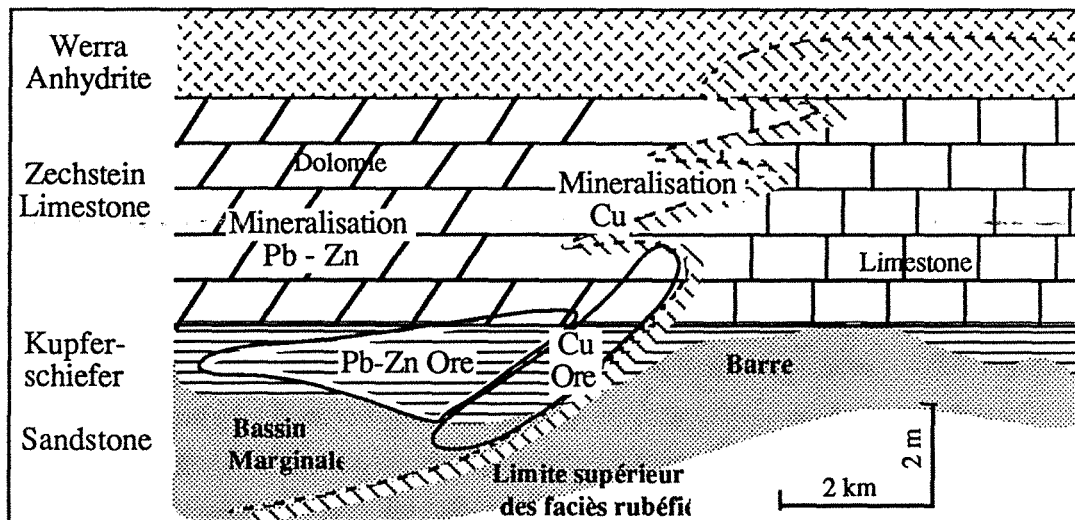


Figure 12 : Séquence stratigraphique typique du Kupferschiefer
Le cuivre est concentré sur la zone non oxydée surmontant les faciès rubéfiés, le plomb et le zinc sont au dessus de la zone riche en cuivre. D'après Brown, 1978.

4) Les formations de fer

Les formations de fer sont des dépôts sédimentaires autochtones, le minerai étant mis en place comme sédiment. Elles sont souvent rubanées, des lits riches en fer alternant avec des lits pauvres, le plus souvent siliceux (chert). Ces formations représentent la source essentielle de minerai de fer et la plus grande partie des dépôts, appelés "formation de fer rubanée" (banded iron formation), se sont formés entre 2800 Ma et 1800 Ma.

Le minerai des formations de fer rubanées est composé essentiellement d'oxydes, l'hématite et la magnétite étant mélangées en proportions variables. L'oxyde de fer est sous forme d'oolithes, et la teneur en fer moyenne est de 30 à 35%. Les bancs d'oxydes de fer sont interstratifiés à l'échelle centimétrique ou pluri-centimétrique avec des cherts, qui contiennent parfois des silicates ou carbonates de fer en quantité importante. Pour certains dépôts, le minerai est du carbonate de fer interstratifié avec des cherts, ou du silicate de fer interstratifié avec des oxydes, des carbonates de fer et des cherts, ou des sulfures de fer interstratifiés avec des argilites carbonatées. Le contexte géologique des dépôts est une sédimentation en milieu marin, sur des marges continentales ou des bassins intracontinentaux de faible profondeur.

Dans les ceintures de roches vertes, ils sont associés à des grauwackes, et leur association dans le temps et dans l'espace avec du volcanisme suggère une source volcanique pour le fer, de type exhalatif. L'extension latérale de ces gisements, dit de type Algoma, est limitée à quelques kilomètres.

Les formations dites de type supérieur sont associées à des plate-formes continentales non affectées par des orogénèses. Elles sont très finement rubanées, et couvre des surfaces très grandes, (50 000 km² en Australie, Hamersley Brokman, Trendal and Brokley 1970). Les dépôts sont exempts de matériel clastique, et sont décrits comme des sédiments de précipitation chimique, peut être associés à l'activité biologique d'algues produisant de l'oxygène; des micro-fossiles inclus ont été décrits par Klemm (1979). L'origine du fer reste indéterminée entre l'érosion continentale ou un apport volcanique exhalatif.

Les formations plus récentes sont mineures d'un point de vue économique :

- Le type Clinton est caractérisé par des bancs massifs, rouges, d'oolithes d'hématite-chamosite-siderite. Ce minerai contient 40 à 50% de fer, et n'est pas rubané, les silicates n'étant que du silicate de fer. Il forme des bancs massifs de 2 à 3 mètres, interstratifiés avec des argilites carbonatées ou gréseuses, de la dolomie et du calcaire. Ce sont des dépôts de marge continentale, courants du cambrien au dévonien.

- La minette de fer est le minerai récent le plus répandu. Constitué essentiellement d'hématite, de sidérite et de chamosite, il est mélangé à des sédiments détritiques et des débris organiques. La teneur en fer est de 30%. Le minerai est interstratifié avec des argiles noires carbonatées, ou gréseuses et des calcaires déposés à faible profondeur. Ces gisements sont surtout connus au mésozoïque en Europe.

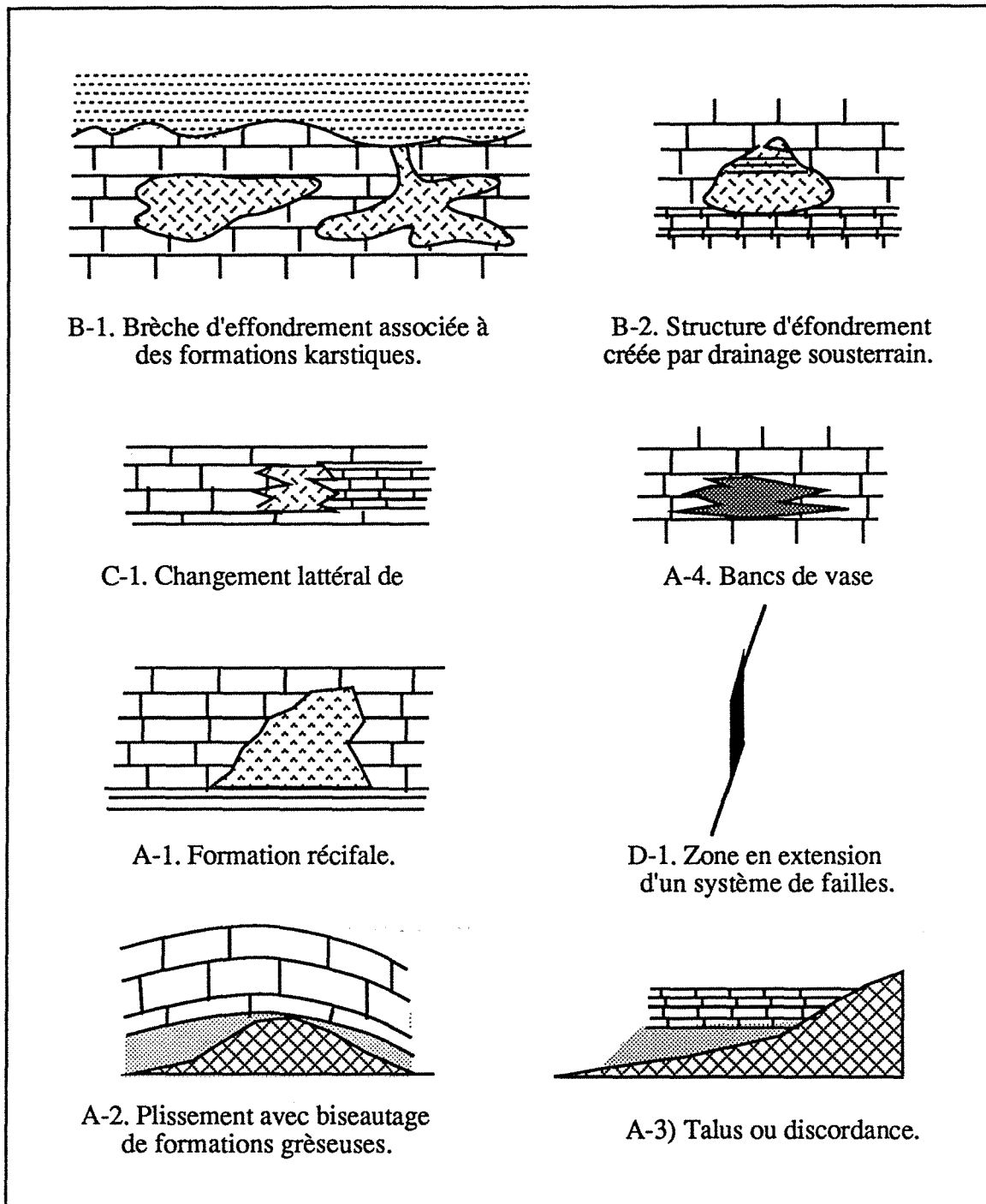


Figure 13: Coupes schématiques des principaux modes d'occurrence des gisements en milieu carbonaté.

(redessiné d'après Callahan, 1967)

5) Les gisements de plomb zinc en environnement carbonaté

Les gisements de plomb zinc en environnement carbonaté se distinguent par le fait qu'ils ne sont pas associés à un niveau stratigraphique, mais à une discontinuité dans la structure du bassin qui les contient (fig.13). Ils représentent 60% des ressources mondiales de plomb et de zinc. Le minerai est un assemblage de sphalérite et galène, le rapport Pb/Zn variant de 10 à 0.1, associé à de la pyrite abondante, de la chalcoppyrite en faible teneur (fig.9), et parfois de la fluorine et de la barytine. Les roches encaissantes sont des calcaires souvent dolimitisés, ou des dolomies typiquement formés à de faibles profondeurs, avec des faciès récifaux, stromatolitiques, des brèches synsédimentaires, de chenal et parfois des structures karstiques. Ils sont situés dans des bassins intracontinentaux ou de marge continentale et caractérisés par des subsidances importantes et de grandes épaisseurs de sédiments (3 à 5km), avec des alternances de grès, argiles, calcaires et dolomies. Les gisements sont localisés en bordures de bassins, ou associés à des systèmes de failles. Ce sont des dépôts hydrothermaux de moyenne température (100 à 150°C). On distingue trois types de gisements :

- le type Mississippi Valley, associé à de grands bassins sédimentaires intracontinentaux. Les circulations hydrothermales sont liées à la déshydratation des sédiments par compaction lors de leur enfouissement.
- le type alpin, représenté par les gisements des Alpes Orientales et de l'Atlas (Afrique du Nord), où la formation des bassins sédimentaires est associée à des rifts continentaux, leur évolution étant ensuite commandée par la fermeture des rifts par collisions de plaques.
- le type irlandais, lui aussi associé à la formation d'un rift continental, et d'un bassin sédimentaire. Mais les dépôts sont synsédimentaires, et associés aux failles majeures en activité (Russel, 1978). Les circulations hydrothermales pourrait être liées à des magmas mantelliques mis en place dans la croûte en cours de distension (Russel et Smythe, 1983), ce qui les rapproche des gisements de type exhalatif.

III) L'ETUDE GEOCHIMIQUE DES GISEMENTS

Les gisements de matières premières, concentrations locales d'un ou plusieurs éléments chimiques, et leur genèse relèvent de la géochimie, " science qui traite, du point de vue de la Terre entière, de l'abondance absolue et relative des éléments et des isotopes, de leur distribution et de leur migrations" (Petit Larousse 1987). L'étude de la genèse d'un gisement consiste à déterminer les mécanismes physiques et chimiques qui ont permis sa formation :

Quels sont la source des métaux, leur mode de transport, de séparation, de concentration, de dépôt ? Comment se situe le gisement par rapport à son encaissant dans le temps et l'espace ?

Nous rappèlerons rapidement la répartition terrestre des métaux et les principaux mécanismes régissant leur transport et leur concentration. Nous présenterons ensuite les méthodes d'études utilisées au cours de ce travail, le contexte dans le quel nous les avons employées et les résultats obtenus.

A) La répartition des métaux dans les grands domaines terrestres.

Pour interpréter la répartition des gisements à la surface de la terre, et évaluer les mécanismes de leur formation, il est nécessaire d'avoir une idée de la distribution des métaux dans la terre. La composition chimique de la Terre totale suscite un débat animé entre géochimistes : seule une faible partie de la Terre étant accessible, sa composition moyenne demeure une inconnue. L'estimation de cette composition est faite à partir des mesures sur les chondrites carbonées (représentant la composition initiale du système solaire) et sur le vent solaire (Anders et Ebihara, 1982). La planète Terre ayant pu être affectée par une différenciation primitive (Allègre et al., 1982, Hart et Zindler, 1986), sa composition n'est peut-être pas similaire à celle des chondrites, mais les écarts ne sont pas essentiels pour les éléments majeurs. La concentration des métaux dans les chondrites (tableau 2) nous serviront de référence.

La première et la plus importante des différenciations terrestres est la séparation d'un noyau métallique et d'une couverture silicatée. La composition du noyau a été définie de manière indirecte: -sa densité élevée implique la présence de composés très dense, tels que les alliages métalliques, -les météorites de fer, considérées comme des fragments du noyau d'un corps parent différencié, permettent d'estimer la composition du noyau terrestre. Il est constitué essentiellement d'un alliage de Fer, Nickel et Cobalt, auquel sont associés des éléments moins denses (Oxygène, Soufre et Silicium) qui peuvent représenter 10% de sa masse (Stevenson, 1981). La composition de sa couverture silicatée nous intéresse plus directement, sa différenciation ultérieure en croûte et manteau ayant formé la terre actuelle.

| | Chond. C1 | Sys.Sol | Noyau | Mt Prim | Cr Total | Cr andes. | Cr Arch | Cr sup | Cr Inf |
|----|-----------|---------|--------|---------|----------|-----------|---------|--------|--------|
| Mg | 95500 | 98900 | | 231000 | 32000 | 21100 | 35600 | 13300 | 38000 |
| Si | 106700 | 106300 | | 211000 | 267700 | 271000 | 266300 | 308000 | 254200 |
| Ti | 436 | 435 | | 1300 | 5400 | 4800 | 6000 | 3000 | 6000 |
| V | 57 | 57 | | 77 | 230 | 175 | 245 | 60 | 285 |
| Cr | 2650 | 2637 | | 3140 | 185 | 55 | 230 | 35 | 235 |
| Mn | 1960 | 1977 | | 1010 | 1400 | 1100 | 1500 | 600 | 1670 |
| Fe | 185100 | 190300 | 744400 | 60800 | 70700 | 58300 | 74600 | 35000 | 82400 |
| Co | 509 | 502 | 2090 | 105 | 29 | 25 | 30 | 10 | 35 |
| Ni | 11000 | 10955 | 45300 | 2110 | 105 | 30 | 130 | 20 | 135 |
| Cu | 112 | 124 | | 28 | 75 | 60 | 80 | 25 | 90 |
| Zn | 308 | 312 | | 50 | 80 | | | 71 | 83 |
| Pb | 2,40 | 2,47 | | 3,50 | 8,00 | 10,00 | 7,00 | 20,00 | 4,00 |
| U | 0,01 | 0,01 | | 0,03 | 0,91 | 1,25 | 0,75 | 2,80 | 0,28 |

Table 2 : Concentrations des métaux dans la terre.
Jagoutz et al. (1979), Taylor et McLennan (1985).

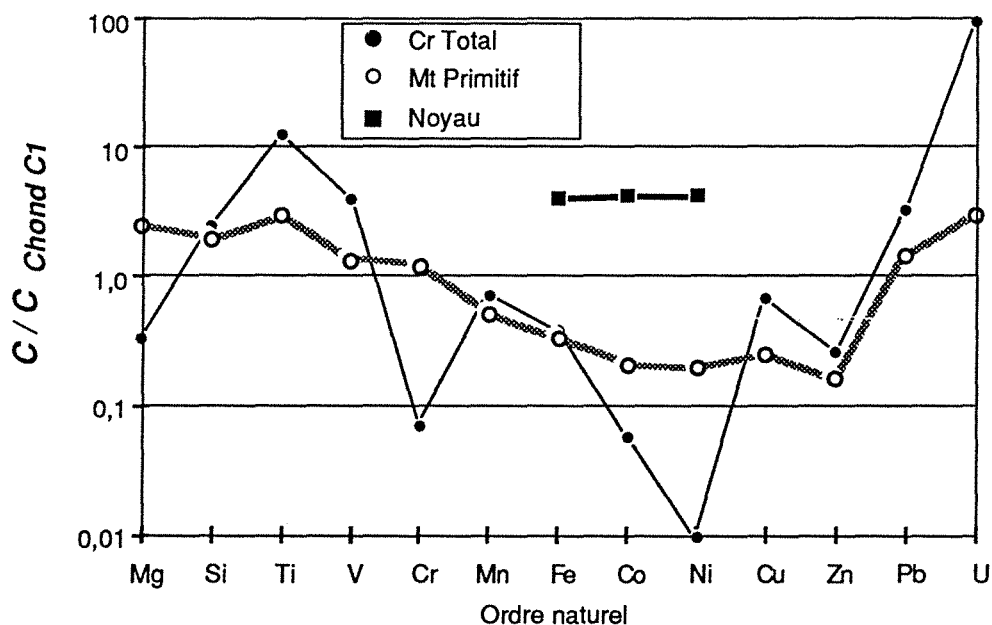


Figure 14 : Concentration des métaux dans le manteau primitif, le noyau et la croûte totale, normées au chondrites
Jagoutz et al. (1979).

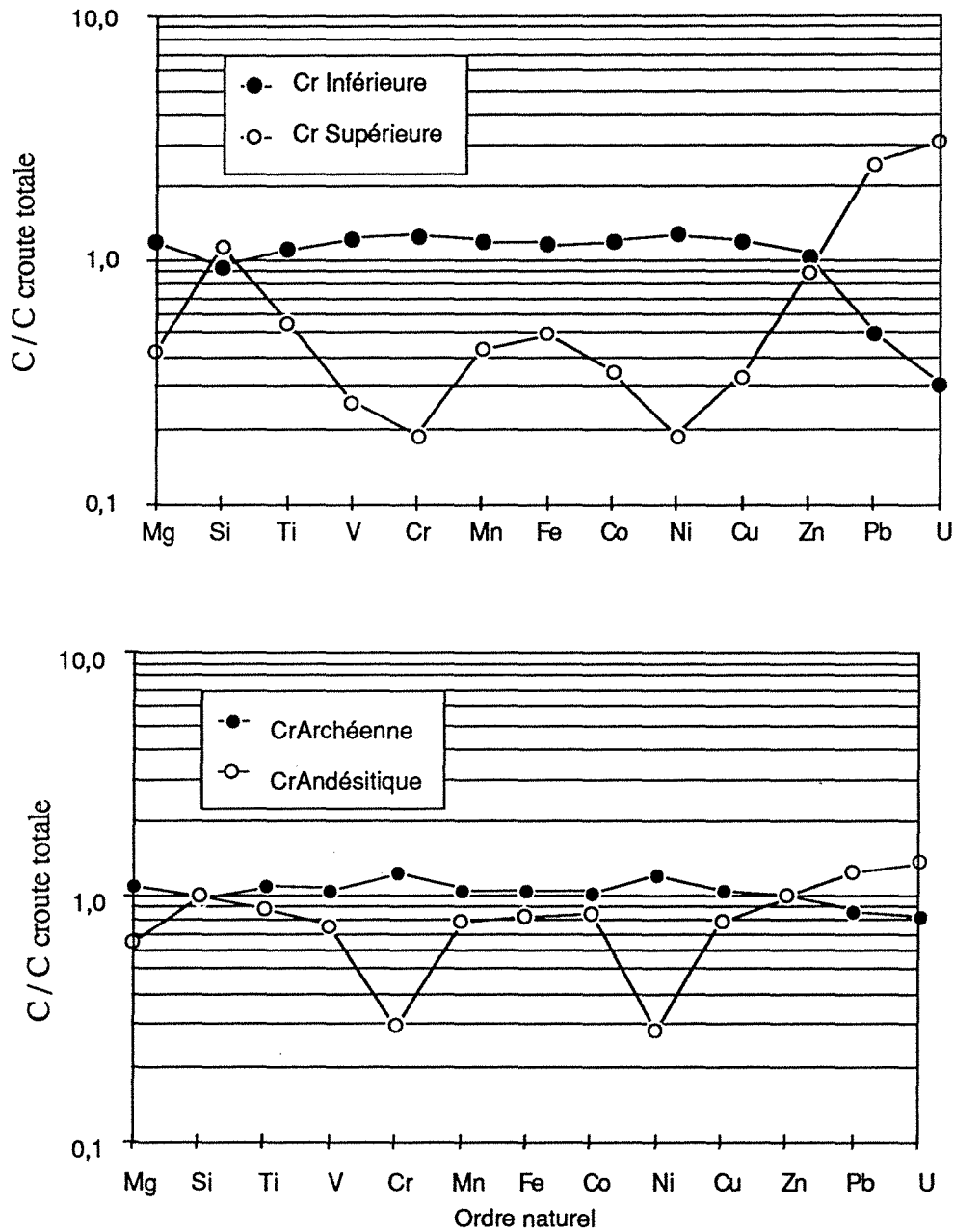


FIGURE 15 : Concentration des métaux dans les différents domaines crustaux, normées à la croûte totale.
Taylor et McLennan (1985).

La composition de cette couverture, appelée le manteau primitif, est définie par les mesures sur des échantillons de roches mantelliques les moins différenciés, des lherzolites et des péridotites (Jagoutz et al., 1979, Hart et Zindler, 1986). Les valeurs mesurées par Jagoutz et al. (1979), exprimées en valeur relative par rapport aux chondrites, sont reportées dans le tableau 2 et en figure 14. Le rapport de la masse de la terre sur la masse du manteau est de 1,46. Les éléments qui ne sont entraînés hors du manteau ni avec le fer pour former le noyau, ni avec les volatils pour former l'atmosphère, devraient donc montrer un facteur d'enrichissement de cet ordre de grandeur entre le manteau primitif et les chondrites. Les métaux du vanadium au zinc sont appauvris dans le manteau primitif, ce qui signifie qu'ils ont été entraînés dans le noyau avec le Fer, le Cobalt et le Nickel, ou dégazés au cours de l'évolution primitive de la terre. Le Plomb et le Zinc étant des éléments volatils, les deux hypothèses sont possibles.

La deuxième étape de différenciation est la séparation de la croûte continentale à partir du manteau. Cette étape, qui a l'intérêt de se poursuivre sous nos yeux, est étudiée de façons multiples, tant géochimiques que géophysiques. La géodynamique chimique (Allègre, 1981) a pour but la description de cette évolution. La composition chimique de la croûte continentale a été l'objet de beaucoup de mesures et de calculs (Taylor et McLennan, 1985). Le comportement des éléments de transition au cours de l'évolution des magmas est assez bien expliqué par leur configuration électronique et la théorie des champs des ligands (Allègre et al., 1968). Les concentrations des métaux dans la croûte sont reportées en tableau 2 et figure 14.

La croûte continentale peut être décomposée en sous ensembles, d'âge et de structure distincts :

- croûte supérieure et croûte inférieure, séparées par la discontinuité de Conrad marquée par un changement de vitesse des ondes sismiques P, et par un changement de phase minéralogique, avec le passage au faciès granulite.

- croûte archéenne et croûte post-archéenne, respectivement antérieure et postérieure à 2,6 Ma.

Nous reportons en figure 15 les concentrations des métaux normées à la croûte totale dans ces différents sous ensembles.

Cette vue d'ensemble met en évidence l'hétérogénéité de la terre, avec des domaines enrichis et des domaines appauvris en métaux. Le noyau est un réservoir caché, le manteau et la croûte interviennent tous les deux dans la formation des métalotèques. La croûte continentale est enrichie par rapport au manteau en Pb, Zn, Cu, Fe, Mn et Ti, et est au contraire appauvrie en Ni, Co et Cr. Les facteurs d'enrichissements varient de 0,1 à 100. On peut s'attendre à trouver les métaux à forts coefficients souvent associés à un type particulier de réservoir : le plomb aux roches crustales, le nickel et le chrome aux roches mantelliques.

B) Les mécanismes de concentrations et de transports des métaux.

1) La ségrégation magmatique

La ségrégation magmatique est un processus de concentration et de séparation qui intervient au cours de l'évolution des magmas, donc en profondeur, en milieu océanique ou continental. Elle se fait au cours de trois processus :

- la fusion partielle d'un solide, ou liquation, au cours de la décompression qui accompagne les mouvements de montée vers la surface de matériel mantellique;
- la cristallisation fractionnée de phases solides au cours du refroidissement d'un magma;
- la séparation de deux phases liquides par immiscibilité, typiquement la séparation de phases sulfurées, ou métalliques, de la phase silicatée.

La séparation des phases s'accompagne de l'enrichissement de l'une ou l'autre des phases en certains éléments chimiques, qu'ils s'agissent des éléments majeurs d'une des phases, ou d'éléments mineurs dans les deux phases. La séparation des différentes phases présentes se fait par gravité. Ces processus ont permis la différenciation de la Terre à grande échelle : le noyau s'est formé par liquation, la croûte par fusion partielle et cristallisation fractionnée.

A plus petite échelle, ces processus permettent l'apparition de phases fortement enrichis. Les coefficients de partage élevés des métaux entre les phases silicatée et sulfurée (fig.16) montrent l'influence de la séparation de ces deux phases au cours de l'évolution d'un magma sur le comportement d'éléments tels que le nickel, le cuivre, et le cobalt. Ces métaux sont concentrés dans la phase sulfurée, ce qui permet la formation des gisements de sulfures massifs d'origine magmatique, tels que les gisements de nickel. Les gisements stratiformes de Chrome sont liés à la cristallisation fractionnée de la chromite à partir de magma ultrabasique, et à la sédimentation des cristaux dans les chambres volcaniques (le complexe du Bushveld en Afrique du Sud, le grand dyke du Zimbabwe).

2) L'hydrothermalisme

Le rôle des circulations d'eaux souterraines dans la formation des gisements a été évoquée pour la première fois de manière construite par Georg Bauer (1494-1555), mieux connu sous son nom de plume Agricola. Dans son ouvrage *De Re metallica* (1555), il propose que les gisements filoniens soient dus à la circulation souterraine des eaux météoriques, qui dissolvent les métaux contenus dans les roches qu'elles traversent pour les déposer dans des espaces ouverts. René Descartes (1596-1650) proposa que les dépôts résultent de la cristallisation des matériaux aux cours des transferts de liquides depuis les profondeurs chaudes de la terre vers la surface froide. La dispute entre les scientifiques soutenant une origine profonde, les plutonistes, et les tenants d'une origine superficielle, marine, les neptunistes, dura pendant trois siècles, sans aboutir : les deux origines sont possibles, et sont à discuter cas par

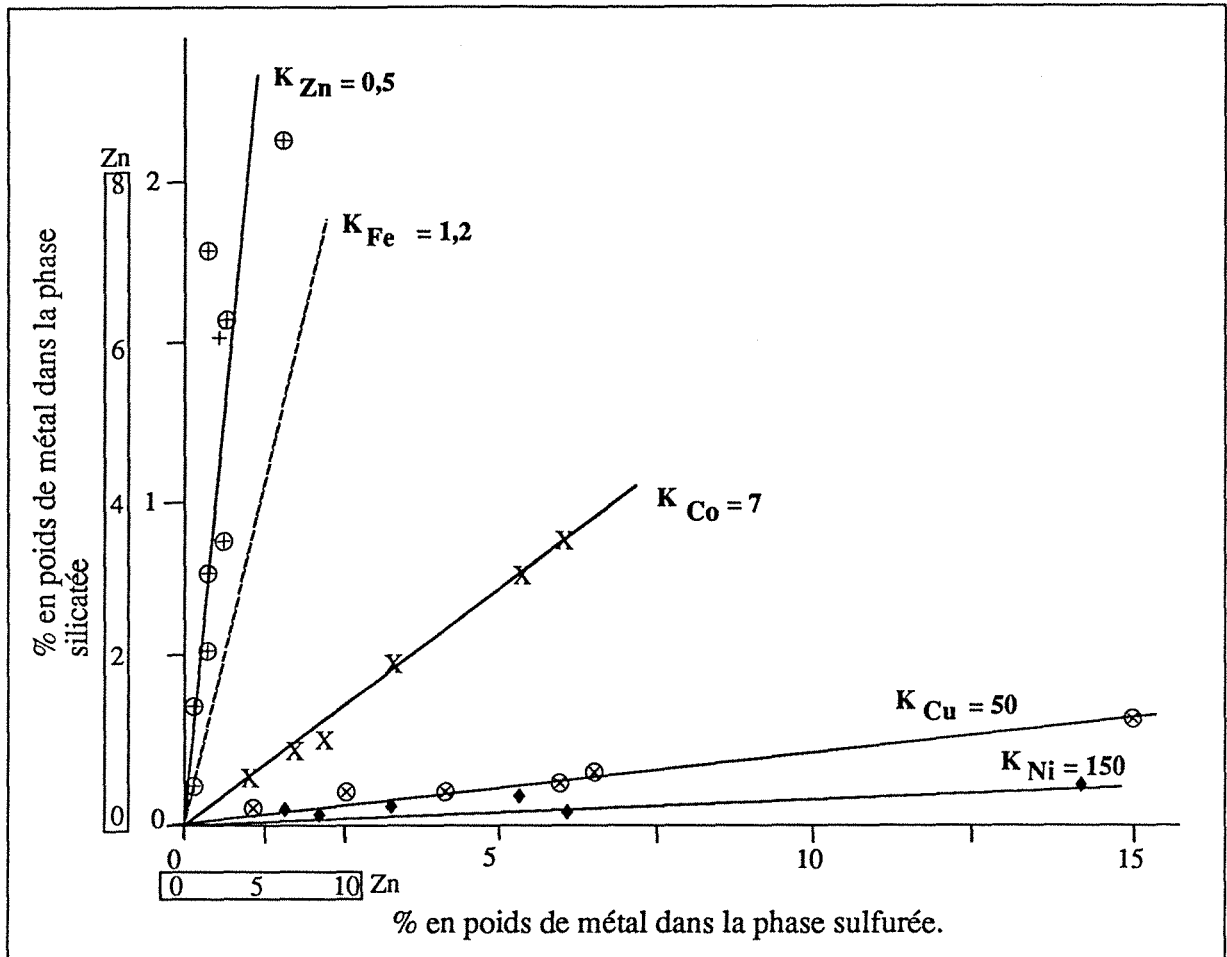


Figure 16 : Mesure des coefficients de partage entre les phases silicatées et sulfurées pour Ni, Cu, Co, et Zn.

D'après MacLean et Shimazaki (1976).

cas. Le rôle de l'hydrothermalisme a été mis en évidence pour beaucoup de gisements, que ce soit les dépôts volcaniques exhalatifs, les porphyres cuprifères, les dépôts en milieu sédimentaire associés aux carbonates ou aux grès. Les questions actuelles sur la mise en place des dépôts hydrothermaux portent sur quatre points :

- la source du fluide hydrothermal.

On compte quatre sources possibles : les eaux de surface ou eaux météoriques; les eaux connées, piégées dans les sédiments au cours de leur formation; les eaux métamorphiques, libérées des roches par des réactions de déshydratation; les eaux magmatiques, libérées au cours de la cristallisation d'un magma. Par l'étude des inclusions fluides, on détermine la température, la salinité, et la composition chimique du fluide (Roedder, 1972). La composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène permet de déterminer la source du fluide (Sheppard, 1977).

- le moteur des circulations hydrothermales.

La circulation des eaux dans le sous-sol peut être liée à plusieurs causes :

- la pression hydrostatique et le dénivelé, si le circuit est ouvert, comme pour les fontaines vauclusiennes;
- la pression lithostatique, qui provoque l'expulsion des eaux connées vers la surface en réduisant la porosité des roches au cours de leur enfouissement;
- la convection thermique, l'eau chaude étant moins dense que l'eau froide, la présence d'une source de chaleur peut créer un mouvement convectif des eaux qui l'entoure;
- la libération d'eau en profondeur, lors du refroidissement d'un magma.

La nature des eaux hydrothermales et leur température servent de guide pour déterminer la cause de leur mouvement, la durée de fonctionnement d'un circuit hydrothermal et la profondeur à laquelle se mettent en place les dépôts étant souvent difficiles à contraindre.

- la source des métaux dissous.

Les métaux dissous dans un fluide hydrothermal sont généralement des éléments mineurs ou en traces dans une solution dont la charge ionique est essentiellement assurée par une association de sodium, chlore, potassium et calcium. La source des ions majeurs est rarement connue, ils peuvent provenir des différentes roches traversées par le fluide. Il en est de même pour les métaux. Les quantités de métal déposées sont faibles comparées au volume des roches sources, il n'est donc pas nécessaire que cette source soit anormalement riche en métal. La seule méthode capable de déterminer la nature de la roche source des métaux est le traçage isotopique, notamment par le plomb.

- le transport et le dépôt des métaux dans les solutions hydrothermales.

Le transport des métaux est lié à leur solubilité, due essentiellement à leur complexation par des ligands. Deux types de complexes ont un grand rôle, les sulfures et les chlorures, auxquels il faut parfois ajouter les fluorures, les sulfates, les carbonates, les acides aminés et les complexes organiques. Si l'on ne sait pas toujours le rôle respectif de ces différents complexes, il est évident qu'ils permettent de transporter des quantités importantes de métaux, surtout quand les eaux ont une salinité élevée, comme pour les dépôts de la Mississippi Valley. Les causes qui provoquent le dépôt des métaux sont nombreuses, les deux plus fréquentes étant les suivantes :

- le refroidissement de la solution hydrothermale l'amène en sursaturation vis à vis d'un minéral, soit par le déplacement de la constante d'équilibre du minéral, soit par l'augmentation du produit de solubilité par déstabilisation des complexes du métal en solution.
- la composition chimique de la solution hydrothermale évolue par interaction avec les roches qu'elle traverse ou par mélange avec d'autres solutions.

3) les procédés supergènes.

Les procédés qui se déroulent en surface comprennent essentiellement :

- l'accumulation mécanique, qui sépare au cours des transports fluviaux ou de bord de mer les minéraux ou fragments lourds des autres, et forment des placers. Ces gisements se trouvent dans les paléo-environnements d'estuaires ou de plages, et contiennent des minéraux lourds : cassiterite, diamant, or, ilménite, magnétite, monazite, rutile, zircon.
- les dépôts chimiques, liés à la précipitation chimique en milieu marin ou lagunaire. Les plus connus sont les formations d'évaporites, les gisements de sel, et les formations rubannées de fer de l'archéen ou actuelles.
- les résidus d'altérations. Ces gisements se forment en milieu continental, par l'enrichissement des roches de surface au cours de l'altération météorique, qui entraîne les éléments les plus solubles, laissant sur place un dépôt résiduel riche en éléments peu solubles.

Les dépôts de Nickel latéritique en sont un bon exemple : l'altération des péridotites sous un climat chaud aboutit à la formation de latérite riche en garnièrite, une serpentine riche en Nickel. Les gisements ainsi formés représentent une bonne part des réserves de Nickel exploitable.

C) Le traçage isotopique en Pb des gisements

Deux des questions qui ont provoqué les recherches exposées dans les chapitres 1 et 3 sont respectivement :

- quelle est l'origine des métaux des gisements que nous avons étudiés.
- quels sont les mécanismes de leur mise en place.

Le traçage isotopique est une des meilleures méthodes pour répondre à la première question. Par ailleurs, en définissant le cadre spatial et temporel de formation des gisements, ce travail apporte des contraintes sur les mécanismes de leur mise en place.

1) La géochimie isotopique du plomb

Le plomb naturel est composé de 4 isotopes stables, de masse 204, 206, 207, et 208. Les trois derniers isotopes sont les produits finaux de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium (fig.17). L'utilisation de la composition isotopique du plomb dans les Sciences de la Terre a débuté en 1938, lorsque Nier montra sa variabilité dans les roches. Nier et al. (1941) montrèrent aussi son utilisation comme radiochronomètre, ce qui permit à Holmes (1946) et à Houtermans (1946) de démontrer que l'âge de la terre, estimé jusque là à quelques centaines de millions d'années, était supérieur à 3,5 milliards d'années (G.a.). En 1956, Patterson montre que la composition isotopique d'échantillons terrestres sont sur la courbe d'évolution isotopique que l'on peut tracer à partir des valeurs mesurées sur des météorites. Il propose que la

composition isotopique initiale de la terre soit la même que celle des météorites, ce qui permet de définir l'âge de la terre à 4,55 G.a.. Les travaux ultérieurs permirent de préciser mieux cet âge, sans le modifier profondément.

Ces travaux amenèrent le développement de la géochimie isotopique, dont le premier but fut de dater les événements géologiques. Le développement de l'utilisation d'autres systèmes radiochronologiques, Rb-Sr, Sm-Nd, K-Ar, Re-Os, Lu-Hf, associé à l'étude des fractionnements chimiques qui affectent les éléments en trace au cours des processus géologiques, a permis d'aller plus loin. L'utilisation conjointe des différents radiochronomètres permet de retracer l'évolution dans le temps et dans l'espace des éléments pères et fils, de reconstituer l'évolution globale de la Terre et les mécanismes de cette évolution (Allègre, 1981).

Le système U-Th-Pb présente un intérêt particulier parmi les radiochronomètres, du fait de l'association de deux éléments pères, U et Th, qui produisent trois isotopes d'un même élément fils, Pb, avec des périodes de désintégrations très différentes (fig 17). La composition isotopique du plomb permet ainsi de décrire à la fois les fractionnement U-Pb et Th-Pb, et de tracer avec sensibilité des événements anciens, du fait de la période de désintégration de ^{235}U , courte à l'échelle des temps géologiques (0,7 G.a.) et par rapport à celle du ^{238}U (4,47 G.a.). Le développement de la géochimie isotopique du plomb a été facilitée par l'ampleur des variations de sa composition isotopique dans les échantillons naturels, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variant de plusieurs unités autour de sa valeur moyenne qui est environ 18,5. Ceci rend significatif des mesures de rapports isotopiques avec une précision n'excédant pas 10^{-3} , alors que d'autres radiochronomètres demande des précisions 100 fois meilleures. D'autre part, le plomb se trouve souvent dans la nature sous forme concentrée, la galène étant fréquente dans les minéralisations sulfurées; ce minéral présente l'avantage de ne contenir ni uranium, ni thorium, donc de garder sa composition isotopique initiale. Le plomb fut de ce fait le premier traceur utilisé en géochimie.

Stanton et Russel (1959) ont montré que les compositions isotopiques des galènes provenant d'un certain nombre de gisements de plomb se placent sur une même courbe d'évolution en milieu clos. Ils proposent que ces gisements dits conformes soient issus d'une même source, le manteau supérieur dont ils montrent l'évolution isotopique. Les mesures effectuées sur les basaltes mantelliques (Gast et al., 1964, Tatsumoto, 1966, Cooper et Richards, 1966) montrent que la composition isotopique du manteau ne correspond pas à celle des gisements conformes, les basaltes ayant des rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ inférieurs à ceux des gisements pour des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ équivalents. Stacey et Kramers (1975) et Cumming et Richards (1975) élaborent des modèles d'évolution isotopique du plomb de la croûte terrestre, et proposent que ce dernier soit la source des gisements "conformes". Albarède et Juteau (1984) montrent qu'effectivement l'ensemble des gisements conformes se situent sur une même courbe d'évolution en milieu fermé pour les 3.8 derniers milliards d'année.

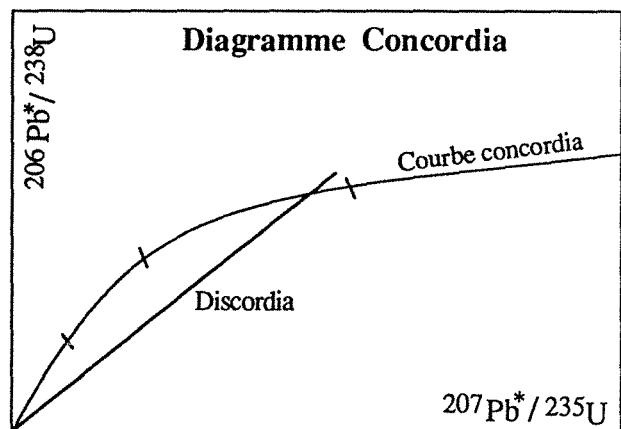
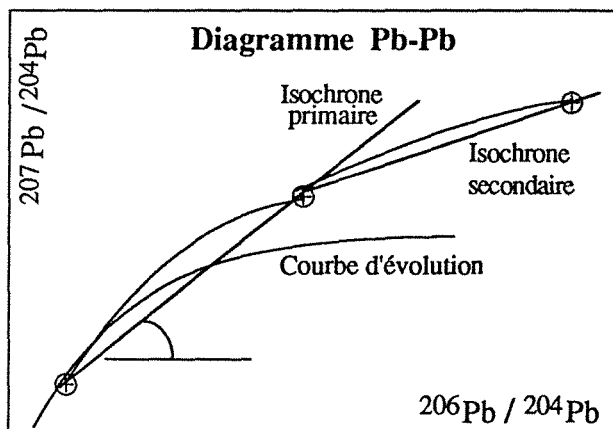
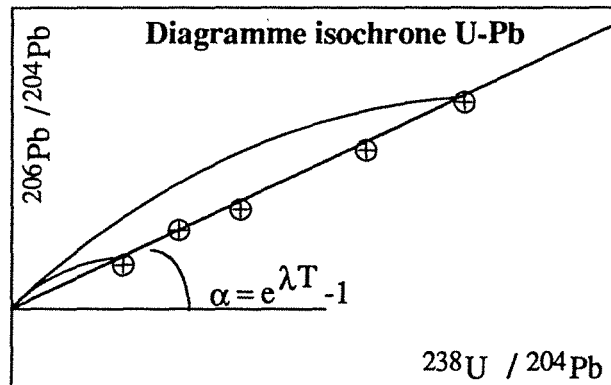
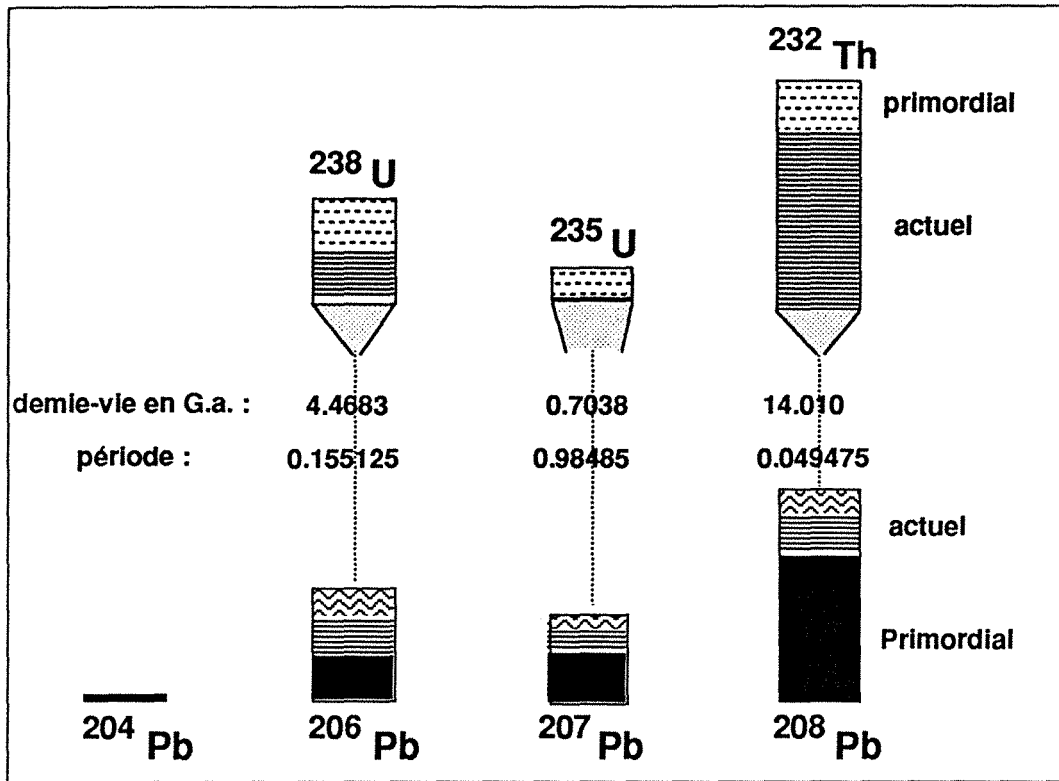


Figure 17 : Le système U-Th-Pb

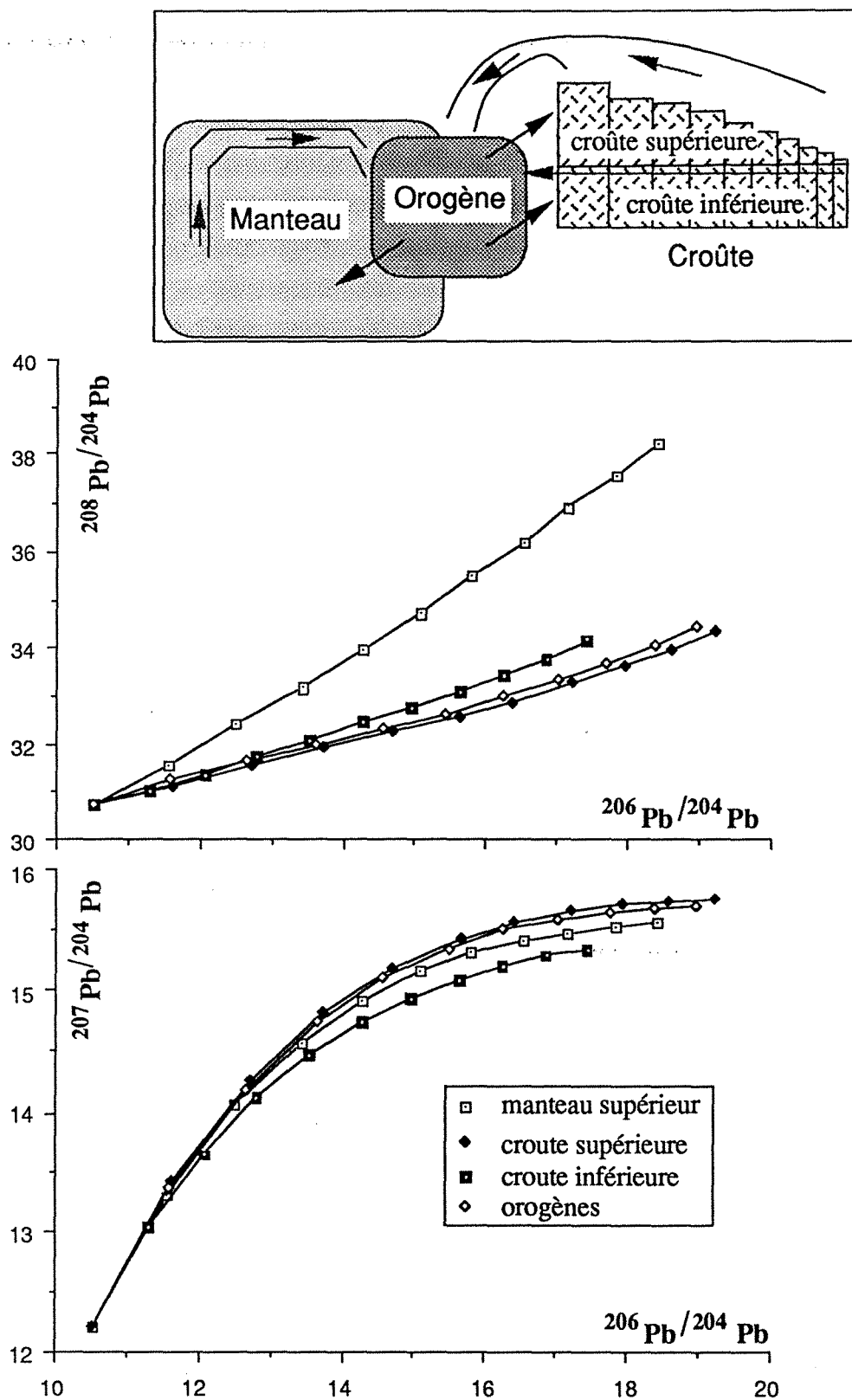


Figure 18 : Plumbotectonics : Courbes d'évolution isotopiques.

Les marques représentent les valeurs à 4.0, 3.6, 3.2, ..., 0 milliard d'années.
dessiné d'après Doe et Zartman, 1979.

Avec "Plumbotectonics", Stacey et al. (1977) et Doe et Zartman (1979) proposent un modèle qui reconstruit l'évolution isotopique de trois domaines géodynamiques : le manteau, la croûte supérieure et la croûte inférieure. Tous les 400 M.a., une orogénèse recycle une partie de chaque domaine, et la masse de ce matériel, homogénéisé, est redistribuée entre les trois domaines. On obtient ainsi quatre courbes d'évolution, celle de chaque domaine et celle des orogènes successives qui reflète l'évolution de la composition moyenne de la lithosphère (fig.18). La mise en évidence des corrélations entre les variations isotopiques du Sr et Nd dans les basaltes mantelliques (Richard et al., 1976, De Paolo et Wasserburg, 1976, O'Nions et al., 1977) amena le développement de modèles d'évolution plus complets, utilisant simultanément les différents traceurs radiogéniques (la géodynamique chimique, Allègre, 1980).

2) Les isotopes du plomb en métallogénie

L'utilisation des mesures isotopiques du plomb en métallogénie s'est développée d'abord de façon indirecte, les gisements de galènes fournissant des échantillons faciles à mesurer. De nombreuses mesures furent faites dans un but de compréhension de l'évolution géochimique du plomb, plus que pour étudier les gisements eux-mêmes. Pendant les années 60, avec l'acquisition des mesures sur roches, le développement des autres traceurs isotopiques et de la géodynamique chimique, les mesures isotopiques du Plomb furent utilisées en métallogénie pour comprendre la formation des gisements, et en prospection minière pour évaluer l'intérêt des indices minéralisés.

a) L'âge des minéralisations

Le système U-Th-Pb peut être utilisé de plusieurs façons pour dater des événements géologiques. Ils contiennent trois radiochronomètres : ^{238}U - ^{206}Pb , ^{235}U - ^{207}Pb , et ^{232}Th - ^{208}Pb , qui définissent donc trois diagrammes isochrones $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$. D'autre part, le fait que le système U-Pb contient deux radiochronomètres permet de définir un quatrième diagramme isochrone, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, et le diagramme concordia $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Wetherill, 1956). Les diagrammes isochrones permettent de dater les roches dans lesquelles on peut étudier des minéraux de rapports U/Pb variés et le diagramme Concordia permet de dater les roches riches en uranium et de décrire leur mode d'évolution.

Datation U-Pb

Les systèmes riches en uranium se prêtent bien à la datation par les isochrones U-Pb. L'utilisation conjointe des diagrammes Pb-Pb et Concordia permet d'obtenir l'âge des minéralisations, et parfois de décrire l'évolution du système U-Pb au cours du temps. Un exemple de l'intérêt de l'utilisation conjointe des différents diagrammes est présenté par Lancelot et al. (1984). Les auteurs, en mesurant les compositions chimiques et isotopiques U-Pb sur un gisement d'uranium (Lodève, France) obtiennent deux isochrones avec des âges

respectifs de 168 et 108 M.a. dans le diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, 147 et 66 M.a. dans le diagramme $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, 1176 et 362 M.a. dans le diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, et des points discordants dans le diagramme Concordia. Les auteurs montrent que la seule explication d'une telle discordance est une perte par diffusion de radon, un des éléments de la chaîne de désintégration de l'uranium. Cette perte se traduit par une production plus faible de ^{206}Pb radiogénique, ce qui explique les discordances entre les différents diagrammes. Les âges de minéralisations sont donc ceux donnés par $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$, qui sont confirmés par les intercepts obtenus dans le diagramme Concordia.

Datation Pb-Pb:

Pour les gisements pauvres en uranium, l'utilisation du diagramme d'évolution $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} - ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ permet d'obtenir des âges, soit par la méthode des âges modèles, soit par isochrones.

- Les âges modèles:

Stanton et Russel (1959) proposent pour les compositions isotopiques des galènes provenant de gisements dits conformes, un modèle d'évolution en milieu clos. Ce modèle permet de dater un gisement d'après sa composition isotopique à sa formation, qui est conservée par les galènes, si il est conforme, donc situé sur la courbe d'évolution. Ainsi apparaît la notion d'âge modèle. Kasanevich (1968) remarque que les âges modèles obtenus ainsi pour des dépôts récents sont inférieurs à leurs âges réels. Stacey et Kramers (1975) et Cumming et Richards (1975) proposent des modèles d'évolution isotopique du plomb de la croûte terrestre, qui serait la source des gisements "conformes", plus complexes. Les premiers proposent une évolution avec deux phases en système clos successives, séparées par une différenciation et un fractionnement père-fils situés à 3,75 G.a.. Les seconds proposent une évolution continue en système ouvert. Ces deux modèles sont toujours utilisés pour calculer des âges modèles.

- Les isochrones :

Les gisements de la province archéenne de l'Abitibi que nous avons étudiés contiennent des sulfures pauvres en plomb, que ce soient des sulfures massifs liés au volcanisme ou des gisements sédimentaires (pyrite, chalcoppyrite, sphalérite,...). Ces minéraux ont des rapports U/Pb faibles mais suffisants pour que la valeur initiale de la composition isotopique du plomb soit modifiée au cours du temps. Le rapport U/Pb n'est pas homogène à l'échelle de l'échantillon, il en résulte une dispersion des compositions isotopiques mesurées sur différents alliquots. Si le minerai évolue en système fermé vis à vis du plomb et de l'uranium, la dispersion des valeurs se fait le long d'une droite, qui a une signification d'isochrone. Si la dispersion est suffisante, cette droite permet de dater la formation (fig.19). Il est par contre plus difficile d'obtenir la composition initiale du gisement.

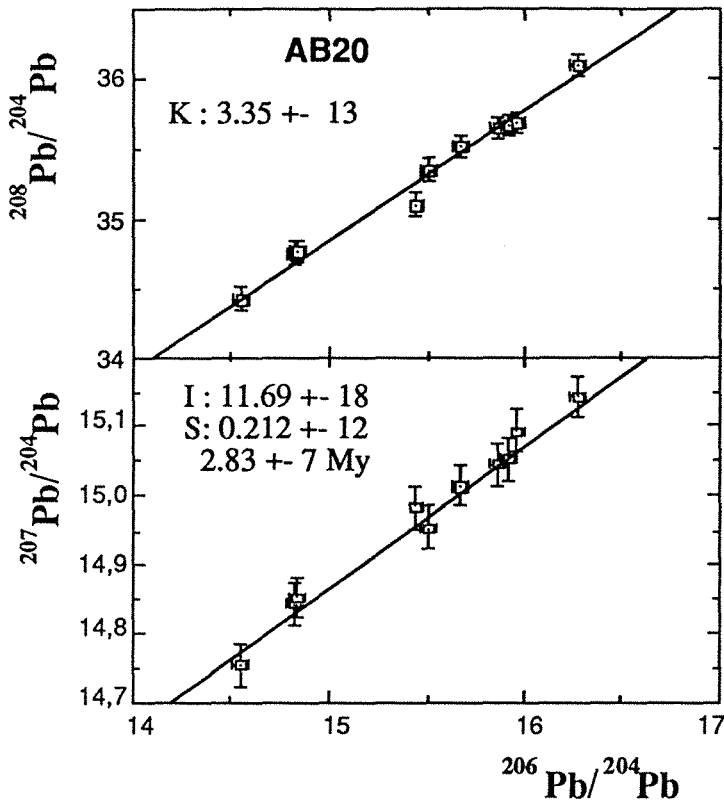


Figure 19 : compositions isotopiques mesurées sur des sulfures du gisement de Ni de Marbridge (Abitibi, Quebec). Les différents points représentent les mesures effectuées sur les différents alliquots obtenues par attaque ménagée des sulfures (Deloule et al., 1989, et chapitre 1, fig. 2)

Pour obtenir des compositions initiales en plomb, et mesurer la dispersion des compositions actuelles, nous avons utilisé une procédure d'attaques ménagées. Les sulfures soigneusement séparés sont attaqués par des lessivages successifs à l'acide dilué. Au cours des lessivages, on extrait préférentiellement le plomb radiogénique, parce que l'uranium, n'étant pas inclus dans le réseau cristallin, est soit lié à des micro-inclusions plus solubles que le sulfure, soit localisé à la périphérie des cristaux. En analysant les solutions de lessivage successives, puis en dissolvant le sulfure par une attaque à l'acide concentré, on obtient dans les cas favorables une composition proche de la composition initiale, et une droite de dispersion qui a une signification d'isochrone (Chapitre 1).

Les résultats obtenus montrent plusieurs phases de minéralisations successives. Les sulfures associés au volcanisme rhyolitique donnent des âges semblables à celui des roches volcaniques, proches de 2,65 M.a.. Des gisements associés à des porphyres ont des âges plus récents (2,55 G.a.) et ceux mis en place dans des sédiments plus anciens (2,84 G.a.). Les gisements d'âges plus récents peuvent être associés au métamorphisme observé dans la province (Gariépy et Luden, 1986). Les âges plus anciens sont difficiles à interpréter, les seuls âges connus avant 2,7 M.a. ayant été mesurés sur des zircons détritiques à 3 M.a., et non sur des roches. L'obtention d'un âge trop élevé peut être liée à une évolution non close du système U-Pb, avec perte d'uranium. Néanmoins il paraît probable que la métallogénèse de cette province minière a eu lieu en plusieurs étapes, de la même façon que pour les provinces minières de l'Utah (Zartman et Stacey, 1971) ou du Massif Central (Brévar et al., 1982).

b) La recherche des sources des métaux

La source des métaux est une question sous-jacente à l'utilisation d'un traceur isotopique. L'identification des sources fut l'un des éléments des modèles d'évolutions proposés pour le plomb. Stanton et Russel (1959) proposent une origine mantellique pour les gisements "conformes", Stacey et Kramers (1975) et Cumming et Richards (1975) proposent une origine crustale, enfin Stacey et al. (1977), avec Plumbotectonics modélisent l'évolution des différents domaines crustaux. La composition isotopique d'un minerai permet ainsi de savoir de quel domaine géodynamique proviennent les métaux qu'il contient, la signature isotopique gardant la marque de la source. Ainsi en mesurant les compositions isotopiques du plomb des sulfures hydrothermaux, des encroûtements de manganèse, des sédiments et des basaltes contemporains de la ride est-pacifique, Brévart et al. (1981) montrent que les sulfures ont une composition en plomb similaires à celle des basaltes, donc probablement une source commune, alors que les oxydes de manganèses ont une composition proche de celle des sédiments, et sont donc probablement déposés par l'eau de mer.

Les mesures que nous avons réalisées sur la province minière de l'Abitibi avaient aussi pour but de participer à la définition des sources des différents gisements. Les valeurs de compositions initiales que nous avons pu mesurer montre une large dispersion, de 13,5 à 14,1 en $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et de 14,4 à 14,7 en $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (fig. 20), ce qui ne peut pas être liée à une simple évolution dans le temps, et montre donc que ces métaux proviennent de plusieurs sources différenciées. Les gisements de sulfures massifs ont une composition similaire à celle mesurée sur les feldspaths potassiques des granites de la ceinture verte par Gariépy et al. (1985), et donc probablement la même source, à savoir un mélange de matériel crustal et mantellique. Par contre les gisements liés aux sédiments, et notamment les formations de fer rubannés, montrent des compositions plus riches en plomb radiogénique, indiquant ainsi que la source du plomb est une croûte continentale plus ancienne. La formation de ces gisements semble donc liée à l'altération et à l'érosion du segment de croûte préexistant.

La recherche de la source des métaux d'un gisement s'est développée également à une échelle plus fine, en comparant la composition isotopique des roches sources éventuelles entourant le gisement avec celle du gisement lui-même. Les premières études détaillées concernent le gisement de Broken Hill (Reynolds, 1971), et le district du Sud-Est Missouri (Doe et Delevaux, 1972). Doe et Delevaux, en analysant à la fois les minéralisations du Viburnum Trend et l'ensemble des formations géologiques qui l'entourent, montrent que la seule source probable des gisements de Plomb sont les dépôts de grès qui sont à la base de la série sédimentaire (Lamotte Sandstone).

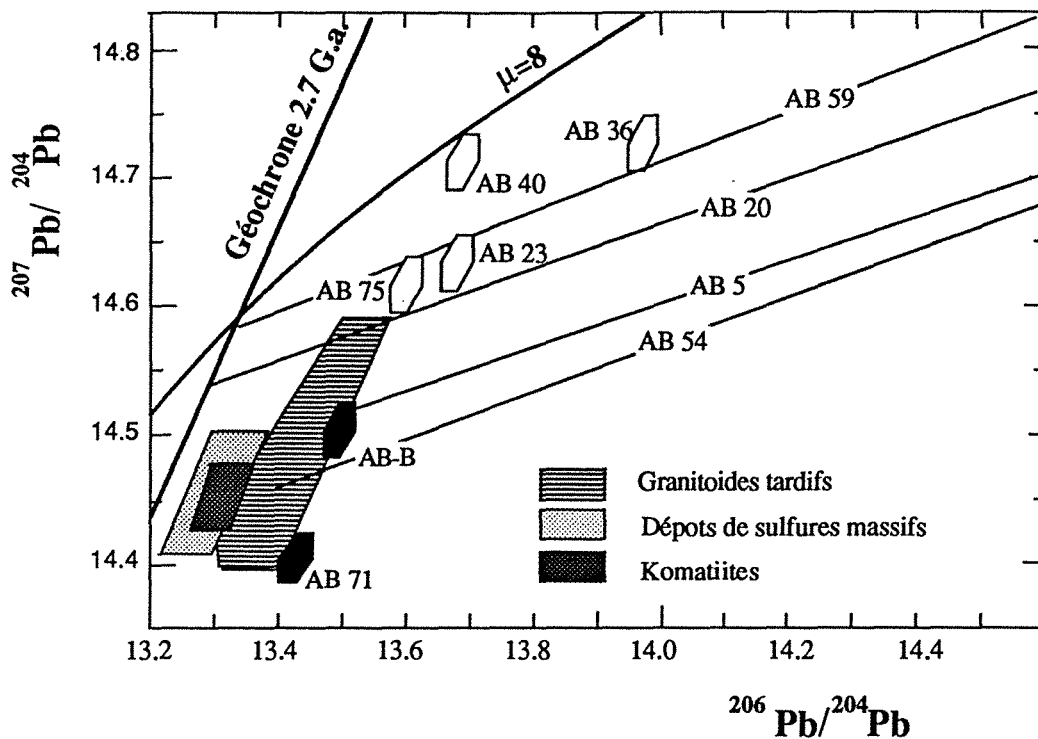


Figure 20 : diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$:
valeurs les moins radiogénétiques mesurées sur des sulfures de l'Abitibi, ou la position des isochrones mesurées par attaque ménagée (Deloule et al., 1989 et chapitre 1).

La composition isotopique des gisements est alors l'aboutissement d'une évolution à trois stades, le premier finissant lors de la formation des granites précambriens (1,4 Ma) qui constituent le socle du bassin sédimentaire, le second finissant lors de l'érosion de ces granites en grès, et le troisième lors du lessivage des grès par les solutions hydrothermales qui ont formé les gisements.

Hamelin et al. (1988) présente une étude similaire des gisements de Troodos (Chypre). L'analyse des différents gisements qui entoure le massif ophiolitique de Troodos montre que si chaque gisement présente une composition isotopique homogène, les gisements ont des compositions isotopiques différentes entre eux. Les compositions isotopiques des gisements diffèrent de celles des ophiolites, moins radiogéniques (Hamelin et al., 1984), et de celles des sédiments qui les entourent. Par contre, les valeurs mesurées sur les gisements s'expliquent simplement par un mélange entre du plomb d'origine basaltique et du plomb d'origine sédimentaire, si l'on tient compte de la présence de deux types de sédiments, les uns d'origine marine, les autres d'origine continentale. Les différences de composition entre les différents gisements montrent que les proportions de plomb d'origine mantellique et de plomb d'origine sédimentaire varient d'un point à un autre. L'homogénéité de chaque gisement indique sans doute qu'ils se forment rapidement, sans que ces proportions aient le temps de varier au cours de leur dépôt. Les mécanismes de ces mélanges sont observables actuellement dans la Mer Rouge, où l'on peut observer et analyser les circulations de saumures hydrothermales, et

tracer leur origine d'après la composition isotopique du plomb qu'elles transportent (Dupré et al., 1987).

c) L'homogénéité isotopique des gisements

L'homogénéité de la composition isotopique d'un gisement dépend de l'homogénéité de la source, et du mode de formation du gisement.

Les gisements de sulfures massifs associés au volcanisme riche en plomb ont typiquement des signatures isotopiques homogènes, avec des écarts mesurés sur le rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ compris entre 0,3%, jusqu'à 0,1% (Kasanewich, 1968, Ostic et al., 1967, Gulson, 1985). Les gisements en milieux sédimentaires sont caractérisés par une grande dispersion des valeurs isotopiques mesurées. Cette dispersion s'observe à l'échelle de la province (Heyl et al., 1966) ou de l'échantillon (Cannon et al. 1963).

Les gisements de sulfures massifs associés au volcanisme se mettent en place rapidement, à la suite d'une activité magmatique, et la source des métaux est restreinte soit au magma lui-même pour les gisements de nickel, soit au magma et au volume de roches affectées par les circulations hydrothermales au cours de son refroidissement (gisements exhalatifs, porphyres cuprifères). Les gisements en milieu sédimentaire correspondent à une mise en place plus lente, liée à un hydrothermalisme de plus basse température, qui draine des zones beaucoup plus larges, à l'échelle du bassin sédimentaire. La source des gisements s'étend sur un large domaine de croûte continentale, qui est une source hétérogène de par sa constitution, et de plus riche en uranium, donc avec des compositions isotopiques en plomb très variées.

Cannon et al. (1962, 1963) montrèrent que de telles variations s'observaient aussi à petite échelle. Ils choisirent un cristal de galène remarquable par sa taille (7cm de côté), provenant de Picher (TriState, Oklahoma), pour étudier les variations possibles de sa composition isotopique au cours de sa croissance. Ils analysèrent sa composition en plusieurs points répartis sur les couches de croissance successives. Les 9 points analysés montrent une variation importante des rapports isotopiques, de 22,33 à 22,93 pour $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 16,03 à 16,10 pour $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 41,48 à 42,02 pour $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, le plomb devenant plus radiogénique au cours de la croissance du cristal. Les auteurs observent qu'il est peu probable que cette variation soit due à une évolution de la source du métal due à la désintégration naturelle de l'uranium et du thorium, ce qui impliquerait une durée pour la croissance du cristal de l'ordre de 100 millions d'années. Ils proposent donc que cette variation soit liée au mélange entre deux sources, avec des proportions évoluant avec le temps.

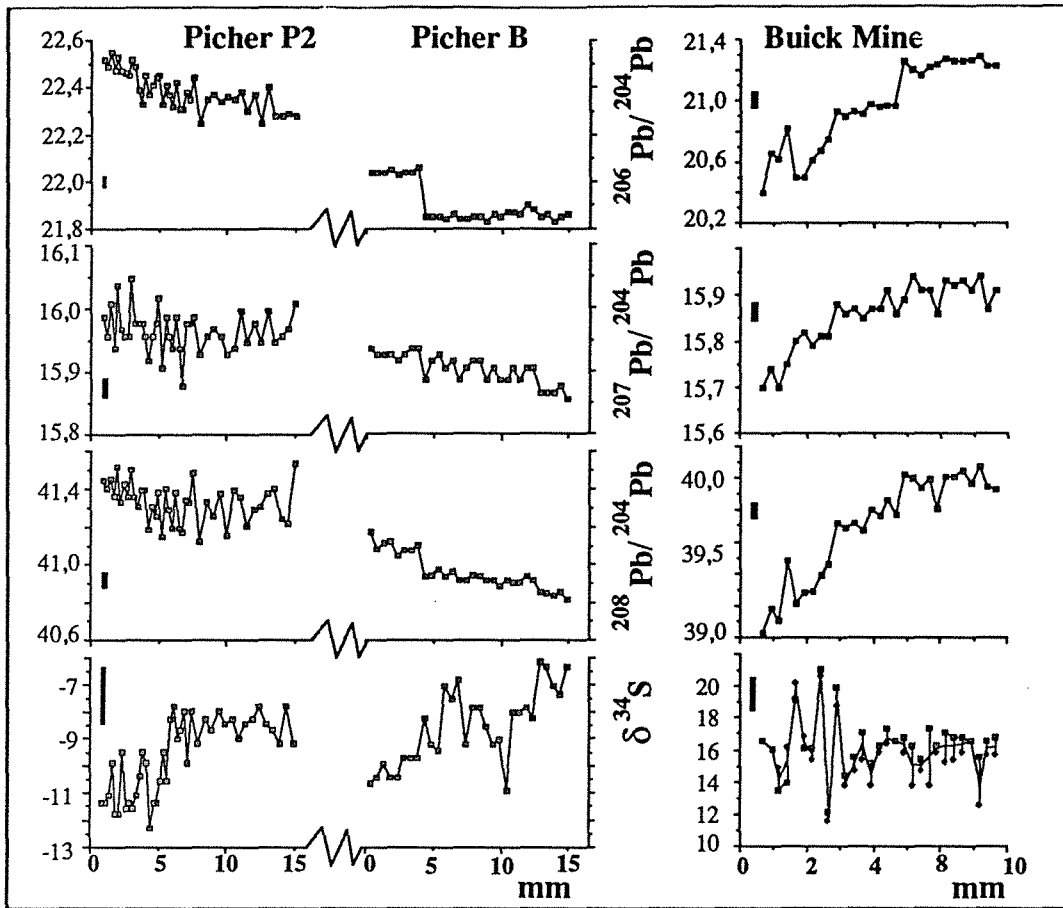


Figure 21 : Variation des compositions isotopiques Pb et S au cours de la croissance de galènes de Picher, Tristate, Oklahoma, et de Buick Mine, Viburnum Trend, S.E. Missouri

Brévart et al. (1978) montrent la possibilité d'analyser la composition isotopique du plomb des galènes à la microsonde ionique, avec une résolution de quelques dizaines de μm . Analysant la même galène que Cannon et al. (1963), ils montrent que la variation de composition isotopique au travers du cristal n'est pas du tout régulière mais oscillante, et résulte donc d'un mélange entre deux pôles dont les proportions sont variables. Hart et al. (1981, 1983) appliqueront cette méthode au Viburnum Trend (S.-E. Missouri), et montreront que là aussi, la composition isotopique des galènes, que l'on savait variable d'un échantillon à un autre (Brown, 1967), l'était aussi à l'échelle du cristal. Ils montrent également que ces variations de composition se retrouvent lorsque l'on se déplace latéralement dans le gisement sur des distances jusqu'à 750 m, en réalisant ainsi une microstratigraphie isotopique du dépôt.

Nous avons poursuivi ces mesures à la microsonde ionique, en les améliorant. Les quatre isotopes du plomb ont été dosés, ce qui n'était pas fait auparavant du fait de la faible teneur de l'isotope 204. Nous avons changé le système de détection de la sonde ionique de l'IPGP, passant d'une mesure en comptage d'ions, mal adaptée, à une mesure analogique. (Chapitre 3). Ceci nous a permis de mesurer les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et

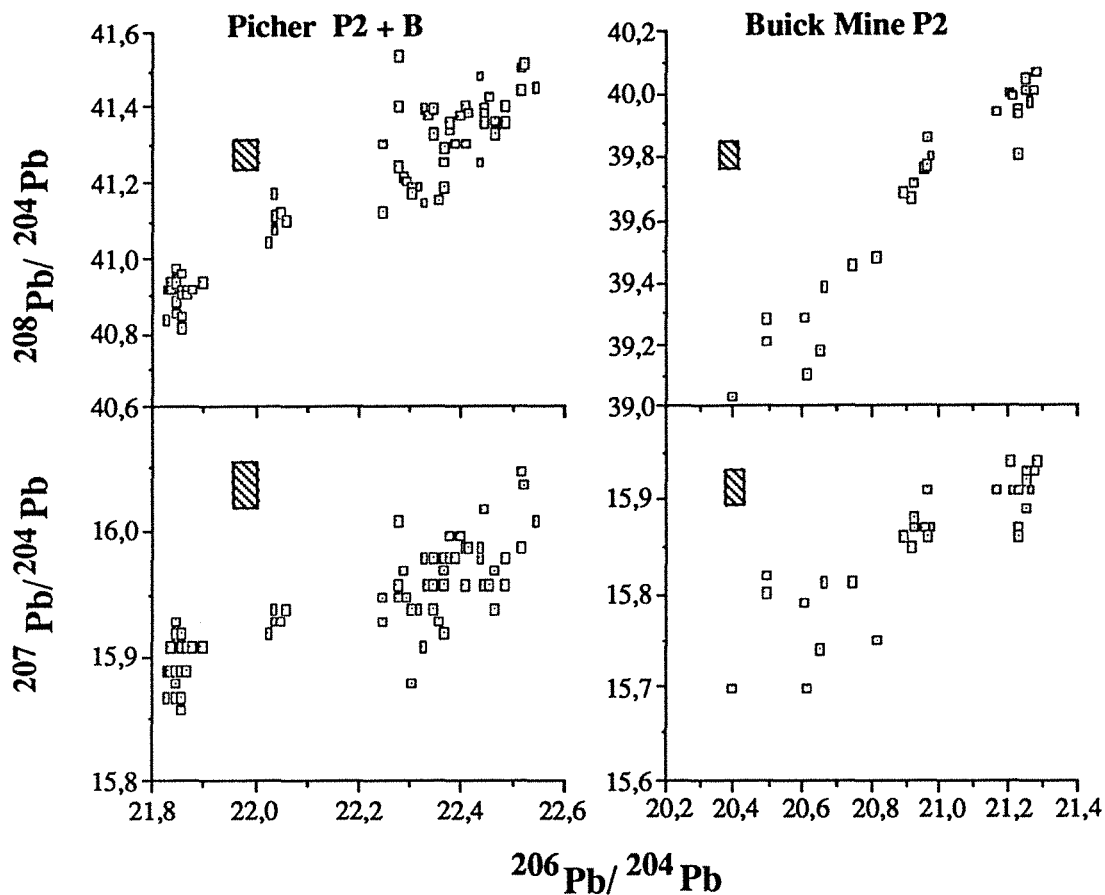


Figure 22: Distribution des valeurs mesurées sur les galènes de Picher et de Buick Mine.

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, avec une précision et une reproductibilité de 10^{-3} et une résolution spatiale de 50 μm . Nous avons étudié des galènes provenant des gisements déjà cités, Picher (Tristate, Oklahoma) et Buick Mine (Viburnum Trend, S.-E. Missouri). Nos mesures montrent que les variations de la composition isotopique du plomb se produisent sur une échelle très fine, la largeur d'une zone homogène pouvant être inférieure au mm (Fig.21). D'autre part, les compositions isotopiques mesurées ne s'alignent ni dans un diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, ni dans un diagramme $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (fig.22), ce qui montre que ces compositions ne résultent pas d'un mélange entre deux sources de compositions isotopiques différentes, mais d'un mécanisme plus compliqué. Cette dispersion des compositions isotopiques du plomb peut être expliquée de plusieurs façons :

- le plomb provient de trois sources homogènes, de composition différentes C1, C2 et C3. Le mélange de plomb des trois sources donnera une composition intermédiaire entre elles, dans le domaine qu'elles délimitent dans un diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}-^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Fig.23 A)
- le plomb est issu d'une seule source hétérogène. Pour obtenir des valeurs dispersées, une telle source doit avoir suivi une évolution en au moins trois stades successifs, sans qu'il y ait de

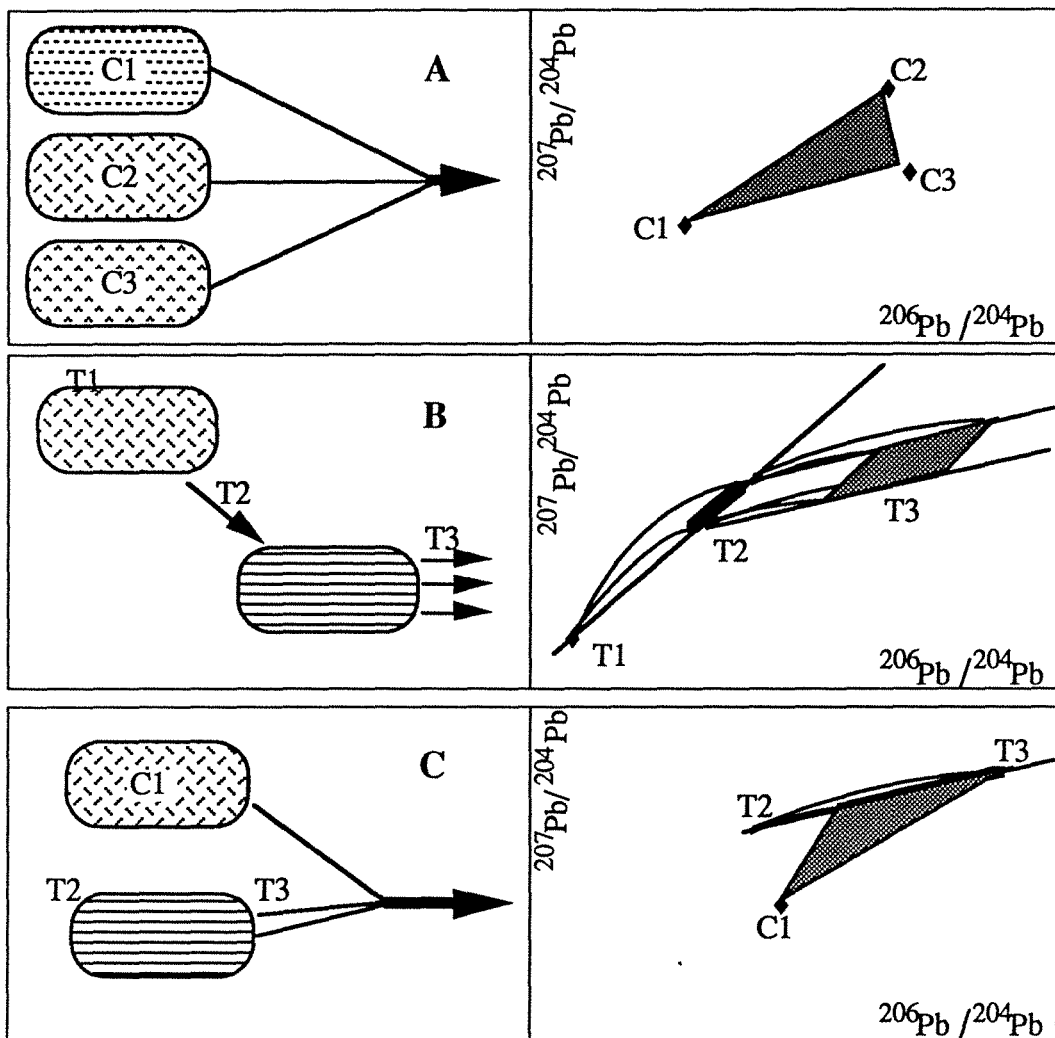


Figure 23 : modèles de formations de gisements hétérogènes :

- A) Mélange à trois pôles homogènes.
 B) Evolution à trois stades sans homogénéisation isotopique
 C) Mélange à deux pôles .

réhomogénéisation isotopique entre les différents stades. Une source homogène au temps T1 donnera au temps T2 des compositions réparties sur une isochrone secondaire T1-T2. Si à T2 l'uranium et le plomb sont fractionnés sans homogénéisation isotopique du plomb, les compositions isotopiques évolueront sur des isochrones tertiaires jusqu'à T3, et couvriront ainsi un large domaine (fig 23B). Doe et Delevaux (1972) propose une telle évolution dans leur étude de ce même district : les granites du sous-bassement se forment à 1,5 M.a, évoluent en système fermé jusqu'au moment où ils sont érodés. Leur érosion aboutit à la formation des niveaux de grès stratifiés, qui évoluent à leur tour en système clos. Enfin le plomb est extrait niveau par niveau pour former le gisement.

- Il y a mélange entre une source hétérogène et une source homogène de composition différente, ce qui permet une évolution plus simple de la source hétérogène, en seulement deux stades (fig 23C).

La composition isotopique du plomb peut s'expliquer par l'un de ces trois modèles. Doe et Delevaux (1972) ont montré que parmi les sédiments, la seule source possible pour les gisements du Viburnum Trend sont les grès de Lamotte. Doe et al. (1984) montrent que les granites précambriens à la base de la série peuvent également avoir contribué à leur formation. Des trois hypothèses, les deux dernières sont les plus probables. Que l'hétérogénéité d'une source soit répercutée sur les gisements montre que les circulations hydrothermales étaient étalées dans le temps, et transportaient le plomb sans qu'il y est de mélange entre les différentes extractions. La fréquence des variations de compositions isotopiques du plomb montre que les circulations hydrothermales étaient discontinues avec de nombreuses phases successives.

d) La signature isotopique des minéralisations

Nous avons vu que la composition isotopique que l'on observe dans un gisement est liée à la source du plomb qu'il contient, et à l'âge de sa mise en place (l'âge de l'extraction du plomb de sa roche source). Comparée à celle de son environnement, que ce soit à une échelle globale ou à une échelle régionale, elle permet donc de caractériser un gisement : deux gisements provenant de la même roche source auront des compositions différentes en fonction de leur âge de formation, deux gisements de même âge auront des compositions différentes s'ils n'ont pas la même source.

A l'échelle globale, les valeurs des rapports isotopiques mesurés sur un gisement permet de comprendre quelle est la source des métaux, en les comparant avec celles des différents domaines géologiques à l'époque de sa formation, et donc de différencier les gisements entre eux. On a longtemps distingué les gisements "conformes" des autres, mais cette notion a perdu son sens initial avec le développement de la géodynamique chimique. Les courbes d'évolution du plomb et les âges modèles définis par Stacey et Kramers (1975) et Cumming et Richards (1975) restent toujours utilisées, un des buts étant de savoir si l'âge géologique et l'âge modèle sont similaires.

Zartman a établi en 1974 la notion de province isotopique, en montrant que sur la cordillère ouest américaine, il est possible d'établir les contours géographiques de domaines de valeurs pour les compositions isotopiques mesurées dans les gisements.

Brévar et al. (1982), en étudiant les gisements du Massif Central, mettent en évidence deux populations de gisements isotopiquement distinctes, correspondant à deux phases de minéralisations séparées dans le temps, respectivement cambrienne et triassique. Ils remarquent également que certaines minéralisations triassique ont une composition isotopique typique du cambrien, ce qu'ils interprètent comme des minéralisations cambriennes remobilisées au trias. Dans ce cas, la signature isotopique est clairement associée à l'âge de formation des gisements.



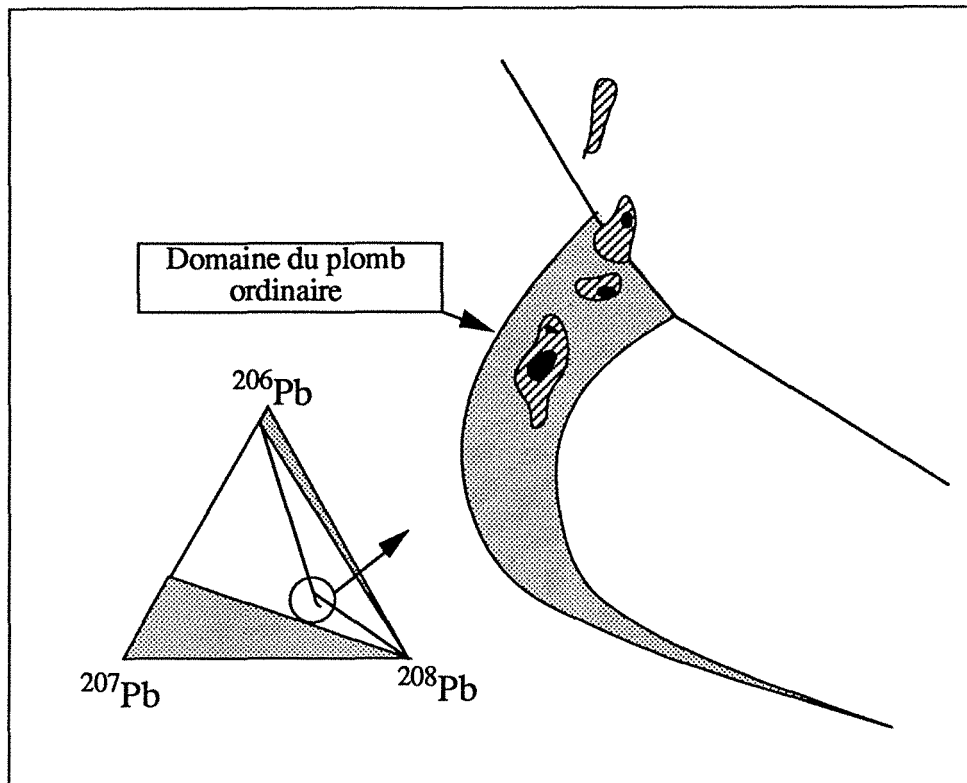


Figure 24 : compilation des analyses isotopiques du plomb des gisements de Galènes.

66% des gisements dont la composition isotopique se trouve dans les domaines collorés en noir sont des gisements majeurs,

33% parmi ceux situés les domaines hachurés. (Cannon et al., 1961).

L'homogénéité isotopique d'un gisement permet aussi de décrire le type de source dont proviennent les métaux, et les mécanismes de sa mise en place. La composition isotopique en plomb d'un gisement permet donc généralement de bien le caractériser. Ceci a rapidement entraîné son utilisation pour la prospection minière.

e) Un outil de prospection

Le développement de l'utilisation du plomb en prospection minière commença en 1961 lorsque Cannon et al., en regroupant les données isotopiques disponibles sur des gisements et des indices minéralisés, montrèrent que la plupart des gisements importants de plomb pour lesquels ils possédaient des analyses isotopiques se regroupaient dans un domaine restreint de composition 206-207-208 Pb (fig. 24). Donc un indice minéralisé situé dans ce domaine avait une meilleure chance de signaler un gisement important. Heyl et al. (1966) appliquèrent cette méthode à l'étude d'une province minière, montrant que la distribution spatiale de la composition isotopique des indices et gisements permettait d'établir une cartographie de la province (contour isotopique). Les gisements importants ont des compositions isotopiques proches les unes des autres, et sont rassemblés dans une bande

restreinte de terrain . Delevaux et al. (1967) proposèrent l'idée des empreintes isotopiques pour prospecter une région où des gisements importants sont déjà connus : un indice dont la composition isotopique est similaire à celle d'un gisement est meilleur qu'un indice dont la composition ne correspond à rien de connu, les sources de plomb susceptibles de donner naissance à des gisements n'étant pas multiples dans une province. Stacey et al. (1968), en étudiant les minéralisations de l'Utah et les roches volcaniques qui leur sont associées, montrent que les dépôts les plus importants sont ceux dont la composition est la plus proche de celle des roches magmatiques. Enfin Zartman et Stacey (1971) montrent que la composition isotopique en plomb d'indices et de gisements d'une province permet de distinguer à quelle phase de minéralisation ils sont associés. Comme chaque phase est caractérisée par sa propre paragenèse métallique, cela permet de mieux interpréter un indice , notamment pour les métaux rares qu'il peut contenir (Au, Ag, Co).

Gulson et Mizon (1979) montrèrent l'intérêt d'étudier la composition isotopique des indices minéralisés, mais également les chapeaux d'altération de surface, qui couvrent souvent des indices. L'altération de surface ne modifie pas la composition isotopique en plomb, et ceci permet d'utiliser le traçage isotopique pour caractériser des indices avant toute exploration en profondeur par sondage, donc avant toute dépense coûteuse. Ceci a amené une utilisation plus systématique de ce guide de prospection (Gulson,1985).

La composition isotopique du plomb peut également être utile pour la prospection des gisements d'uranium (Cannon et al., 1958). En effet, le plomb associé à des gisements d'uranium est caractérisé par une composition très radiogénique, et peut être entraîné autour du gisement par les circulations d'eaux. Le gisement est ainsi entouré d'une auréole de terrains contaminés par du plomb de composition isotopique anormalement radiogénique (Gulson et Mizon, 1980).

L'utilisation de l'analyse isotopique du plomb des gisements, si elle a d'abord été faite pour le profit de la géologie, est devenue un outil puissant pour la métallogénie. La composition isotopique du plomb permet de caractériser les gisements, la source des métaux qu'ils contiennent, leur mode et leur âge de mise en place. L'acquisition de ces connaissances a permis d'en faire également un outil de prospection et de modélisation performant.

D) L'utilisation de la composition isotopique du soufre.

Le soufre est un élément essentiel des gisements métallifères du fait de sa grande affinité pour les métaux : les sulfures de fer, cuivre, plomb, zinc, nickel sont abondants, et souvent exploités comme minerais. Le soufre possède quatre isotopes, tous stables et non-radiogéniques, d'abondances relatives en % : ^{32}S : 95.02, ^{33}S : 0.75, ^{34}S : 4.20, ^{36}S : 0.017 (MacNamara et Thode, 1950). Sa composition isotopique varie dans le milieu naturel. Il y a un fractionnement au cours des réactions chimiques, causé par l'importance des écarts de masse entre les isotopes (3 à 12%). La composition isotopique du soufre est le plus souvent mesurée par le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, et exprimée en écart pour mille par rapport à celle de la troïlite de la météorite de Canon Diablo ($^{34}\text{S} / ^{32}\text{S} = 0.0450045$, Ault et Jensen, 1963) :

$$\delta^{34}\text{S} = ((^{34}\text{S} / ^{32}\text{S})_{\text{ech}} / (^{34}\text{S} / ^{32}\text{S})_{\text{std}} - 1) * 1000$$

Les variations observées sont importantes dans la nature, de -70 à +70 exprimée en $\delta^{34}\text{S}$ (Thode et al., 1949) (fig 25). L'étude des mécanismes du fractionnement isotopique du soufre et de son comportement chimique a permis de faire de sa mesure isotopique dans les roches un bon outil pour la géologie. Nous allons présenter les grandes lois qui régissent le comportement isotopique du soufre, en montrant les applications qui en découlent, avant de préciser quel usage nous en avons fait dans notre travail.

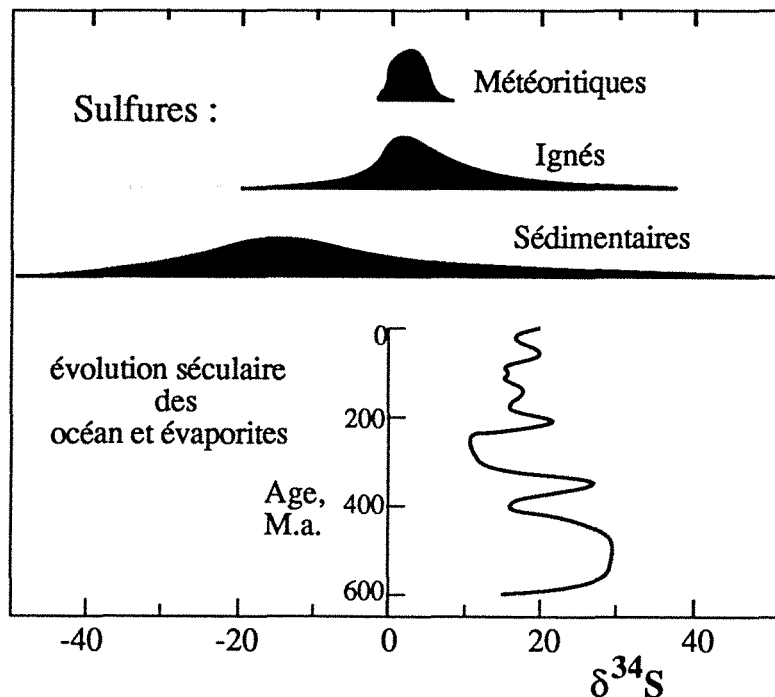


Figure 25 : Variations isotopiques du soufre dans la nature.

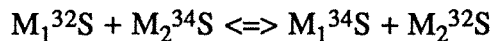
1) Le fractionnement isotopique à l'équilibre

Le fractionnement isotopique entre deux composés du soufre, M_1S et M_2S , est exprimé par leur différence de composition isotopique, exprimée en Δ :

$$\Delta_{M_1S-M_2S} = \delta^{34S}_{M_1S} - \delta^{34S}_{M_2S}$$

Le fractionnement isotopique entre deux espèces chimiques soufrées est lié à l'écart de masse entre les isotopes. En effet, l'énergie interne d'une molécule poly-atomique inclut l'énergie de vibration des liaisons inter-atomiques, qui est fonction de la nature des liaisons chimiques et de la masse des atomes. L'énergie interne d'un composé varie donc en fonction de sa composition isotopique.

A l'équilibre thermodynamique, la répartition des isotopes entre deux composés est régie par la minimisation de la somme des énergies internes. L'équilibre est assuré par la réaction :



La constante d'équilibre, appelée facteur de fractionnement isotopique, est noté α , avec :

$$\alpha_{M_1S-M_2S} = (^{34S} / ^{32S})_{M_1S} / (^{34S} / ^{32S})_{M_2S}$$

$$\text{et } \Delta_{M_1S-M_2S} = 1000 * \text{Ln } \alpha_{M_1S-M_2S}$$

Les facteurs de fractionnement isotopiques peuvent être calculés théoriquement, en utilisant la mécanique statistique (Sakai, 1968, Groves et al., 1970), ou mesurés expérimentalement (Grootenboer et Schwarcz, 1969, Kajinsara et Krouse, 1971, Czamanske et Rye, 1974). Les composés qui possèdent les énergies de liaisons les plus élevés (par ordre décroissant SO_4^{--} , SO_3 , SO_2 , SCO , H_2S , HS^- , S) sont enrichis en isotopes lourds. Les valeurs de fractionnements à l'équilibre sont pour la plupart proportionnelles à $1/T^2$, T étant la température exprimée en K (fig.27). L'effet de la pression est négligeable, tant qu'elle est inférieure à 10 kilobars.

Le géothermomètre.

Pour des minéraux cogénétiques à l'équilibre, on peut calculer leur température de formation en mesurant leur fractionnement isotopique (Tatsumi, 1965). Les principaux couples utilisés en géothermométrie sont : sulfate-chalcopryrite, sulfate-pyrite, pyrite-galène, sphalérite-galène, pyrite-chalcopryrite, et pyrite-pyrrhotite (Ohmoto et Rye, 1979). L'utilisation du soufre comme géothermomètre est limitée par le fait qu'il faut mesurer la composition de deux minéraux qui sont contemporains et à l'équilibre, ce qui n'est pas toujours évident à établir. Dans des formations hydrothermales, des minéraux juxtaposés peuvent avoir été déposés successivement par des fluides dont la température et la composition isotopique peuvent varier sur de courte échelle de temps.

Le traceur chimique.

Pour un système évoluant à l'équilibre isotopique, la mesure des compositions isotopiques des minéraux permet de calculer la composition initiale du système, et de définir ses conditions d'évolution physico-chimique. En effet, les équilibre entre les différents états

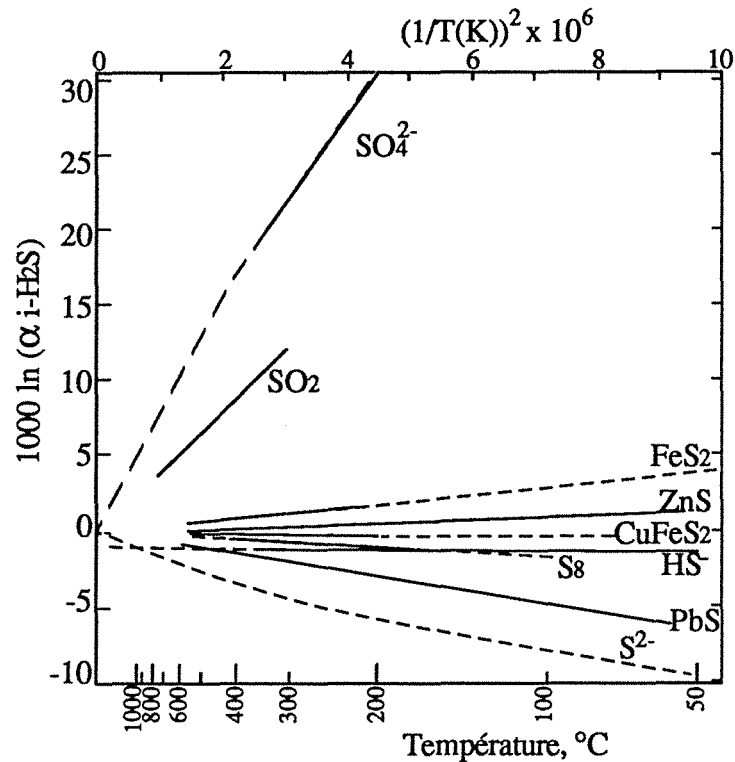


Figure 26 : Fractionnement isotopique à l'équilibre avec H₂S

Trait continu : valeurs mesurées; hachuré : valeurs calculées.

D'après Ohmoto et Rye, 1979.

d'oxydoréductions du soufre (-2, 0, +4, +6), et donc les abondances relatives des principaux composés (SO_4^{2-} , SO_2 , S^0 , H_2S), évolue avec la température et la fugacité en oxygène du milieu pour une fugacité de soufre donnée. De même la répartition des espèces acido-basiques H_2S , HS^- , SO_4^{2-} et HSO_4^- dépendent du pH. Le fractionnement isotopique étant important entre les différentes espèces, sa mesure permet de définir dans quelles conditions se sont formés les minéraux (Sakai, 1968, Ohmoto, 1972).

Dans les magmas, à des températures de 750 à 1250°C, le soufre est un élément incompatible avec la phase silicatée, et constitue donc une phase sulfurée distincte au cours de la fusion des roches. Il se trouve essentiellement sous la forme HS^- dans la phase silicatée (Burnam, 1979). Lors du refroidissement du magma, des minéraux sulfurés précipitent à l'équilibre avec le magma, le plus couramment de la pyrrhothite cuprifère. A ces températures élevées, le fractionnement isotopique est très faible, inférieur à 0,1 %, et même si une fraction importante du soufre précipite, l'écart de composition isotopique entre les sulfures et le soufre initial restera très faible, inférieur à 0,2%. On admet donc que la composition isotopique des sulfures primaires associés à une roche magmatique représente celle du magma. Les $\delta^{34}S$ mesurés sur les sulfures des roches ultrabasiques, représentatives manteau supérieur, varient de -1 à +3, la valeur moyenne étant +1,3. Les mesures effectuées sur des basaltes sont beaucoup

plus dispersées, de -13 à +17, ce qui montre que ces magmas ont assimilés du soufre d'origine crustale, de composition très variable (fig. 25).

Dans les systèmes hydrothermaux de haute température (750 à 400°C), le soufre est présent essentiellement sous deux formes H₂S et SO₂, les autres états d'oxydation étant peu représentés. Le fractionnement isotopique entre SO₂ et H₂S est assez important, de 5 à 10‰ (fig. 26). La composition isotopique de chacune des espèces est déterminée par la composition isotopique de l'ensemble et par leur abondance relative. Ceci s'exprime par l'équation :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{M1S}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{M2S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{fluide}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H2S}} + \Delta_{\text{SO2-H2S}} \left(\frac{R}{1+R} \right) \quad (1)$$

où R est le rapport molaire de SO₂ / H₂S. Si le fluide sulfuré est à l'équilibre avec un magma contenant du soufre sous la forme HS⁻, on peut écrire :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{fluide}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{magma}} - \Delta_{\text{HS}^- \text{-H2S}} + \Delta_{\text{SO2-H2S}} \left(\frac{R}{1+R} \right) \quad (2)$$

La composition isotopique du fluide est donc fonction de celle du magma, de la température et du rapport SO₂ / H₂S, qui dépend de la fugacité en oxygène. En tenant compte du fait que la fugacité en oxygène est tamponnée par les couples de minéraux hématite-magnétite, et quartz-magnétite-fayalite, Ohmoto et Rye (1979) montrent que le fractionnement isotopique entre H₂S et la source peut varier de -13 à +4 ‰ au cours de l'évolution d'une solution hydrothermale. Cette évolution sera alors enregistrée par les minéraux sulfurés qui précipitent.

A plus basse température (inférieure à 350°C), et plus basse pression (dans la limite de stabilité du système biphasé eau-vapeur d'eau), SO₂ réagit avec H₂O pour former H₂S et SO₄⁻. Le soufre se partage alors entre ses deux formes, et l'on peut reprendre les mêmes calculs en considérant SO₄⁻, H₂S et leur rapport R' :

$$R' = \Sigma \text{SO}_4 / \Sigma \text{H}_2\text{S},$$

$$\text{où } \Sigma \text{SO}_4 = m\text{SO}_4^{--} + m\text{HSO}_4^- + m\text{KSO}_4^- + m\text{NaSO}_4^- + m\text{CaSO}_4^0$$

$$\Sigma \text{H}_2\text{S} = m\text{HS}^- + m\text{H}_2\text{S}$$

avec mI désignant la molalité de l'espèce I.

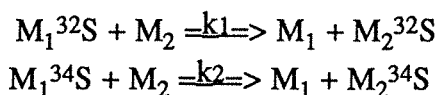
Ohmoto et Rye (1979) montrent que des solutions hydrothermales peuvent précipiter des sulfures avec un fractionnement de -5 à -25 ‰ entre la composition du fluide et celle du sulfure. Si la source du soufre est crustale de composition initiale comprise entre de +10 à +30, les sulfures déposés auront une composition de -15 à +25.

Le comportement du soufre est bien modélisé dans les processus géologiques réalisés à l'équilibre. De ce fait, la connaissance de sa composition isotopique apporte des informations sur la composition initiale des roches, sur les conditions de température et de fugacité en

oxygène des roches et des fluides qui le portent. La précipitation de sulfures à différents stades d'un processus permet d'en définir l'évolution physico-chimique dans le temps, donc de mieux les comprendre et de les caractériser .

2) Le fractionnement cinétique.

Si l'on reporte le fractionnement isotopique entre sulfures et sulfates dans des gisements pour lesquels on connaît la température de dépôt par ailleurs (le plus souvent par l'étude des inclusions fluides), il est évident que pour les dépôts de moyenne et basse température ($T \leq 350^\circ\text{C}$), sulfates et sulfures cogénétiques sont précipités hors d'équilibre. Ceci signifie que, au cours d'une réaction d'oxydoréduction, la vitesse de réaction chimique est plus rapide que la vitesse d'équilibration isotopique. Les produits de la réaction chimique, s'ils ne restent pas confinés suffisamment longtemps avec les réactifs, ne seront donc pas à l'équilibre isotopique (Bahr, 1976). Au cours d'une réaction chimique, le fractionnement isotopique se fait indépendamment des réactions d'équilibres isotopiques, par un procédé appelé le fractionnement cinétique : la vitesse de réaction est liée à la masse de l'isotope concerné . Pour une réaction chimique, on peut définir une vitesse de réaction pour chaque isotope, et l'on peut écrire :



où k_1 et k_2 sont les vitesses de réactions. Le rapport k_1 / k_2 est le facteur de fractionnement cinétique de la réaction.

La réaction d'oxydation de H_2S en SO_4^{--} , à basse température, se fait sans fractionnement cinétique, k_1 / k_2 valant $1,000 \pm 0,003$ (Nakai et Jensen, 1964), alors que le fractionnement à l'équilibre est élevé (fig 26). Ainsi dans une solution hydrothermale à 250°C contenant H_2S et SO_4^{--} , si $\delta_{\text{H}_2\text{S}}$ vaut 0, $\delta_{\text{SO}_4^{--}}$ vaut +25. Si cette solution dépose des sulfates à l'équilibre, leur δ sera donc +25. Si au cours de son évolution, le sulfure est réduit en sulfate, et que les sulfates sont précipités avant d'avoir atteint l'équilibre isotopique, leur δ peut varier de 0 à +25. On observe dans la nature des dépôts où sont associés des sulfures de composition constante et des sulfates de composition variable (Ohmoto et Rye, 1979).

A basse température ($T < 50^\circ\text{C}$), le principal mécanisme de production de sulfure est la réduction bactérienne des sulfates de l'eau de mer (Harrison et Thode, 1957, Kemp et Thode, 1968). Le fractionnement cinétique au cours de la réduction bactérienne dépend de la vitesse de la réaction, variant de 1,015-1,025 pour une vitesse de $10^{-0,5}$ mole de SO_4^{--} par litre et par seconde (m/l.s), à 1,065 pour une vitesse de $10^{-4,5}$ m/l.s. Cette dernière valeur est proche du facteur de fractionnement à l'équilibre (1,075 à 25°C). Dans un environnement de forte production, où l'apport de nutriments est élevé, donc avec un taux de sédimentation élevé, le fractionnement cinétique est faible, alors que dans un environnement de faible production, à

faible taux de sédimentation, il sera élevé.

Si la vitesse de production détermine la valeur du fractionnement cinétique, la façon dont circule le soufre détermine la composition isotopique finale obtenue. Les sédiments peuvent être des systèmes ouverts ou fermés vis à vis des sulfates et vis à vis des sulfures.

Ils sont ouverts vis à vis des sulfates si l'apport de sulfates par advection ou diffusion est supérieur ou égal à sa consommation. C'est le cas des bassins euxiniques profonds (comme en Mer Noire) où le taux de sédimentation est faible, et la vitesse de réduction faible. La composition isotopique de SO_4^{--} reste constante, donc celle de H_2S et des sulfures produits aussi. Pour des vitesses de réduction lente, le fractionnement isotopique est élevé, avec des valeurs de 1.040 à 1.060. Pour une eau de mer avec un $\delta^{34}\text{S}$ de +20, les sulfures produits auront des valeurs de -40 à -20 en $\delta^{34}\text{S}$ (Schwarcz et Burnie, 1973).

Par contre dans les bassins à fort taux de sédimentation, les sulfates évoluent en milieu fermé et la composition de SO_4^{--} évolue au cours de sa réduction. Si H_2S est consommé au fur et à mesure de sa production, le système est ouvert vis à vis de lui, et la composition des sulfures précipités évaluera vers le haut en suivant une loi de Raileigh. Si il n'est pas consommé, dans des sédiments pauvres en métaux, sa composition évolue vers la composition initiale de SO_4^{--} .

3) La composition isotopique des sulfures de la Mississippi Valley

Les valeurs de composition isotopique du soufre mesurées sur les gisements du S.E. Missouri montrent une grande variabilité, les valeurs s'étalant de +5 à +25 (Brown, 1967, Sverjensky, 1979). Cette dispersion est observée sur l'ensemble du Viburnum Trend, aussi bien sur l'ensemble des sulfures que sur les galènes prises isolément. Ceci montre que ces variations de composition isotopique ne sont pas dues à un fractionnement lors de la précipitation des sulfures, mais à des variations liées à la composition initiale du soufre, donc à sa source. Comme nous venons de le voir, ceci implique une origine sédimentaire marine du soufre, probablement piégé dans un contexte paléo-géographique de sédimentation rapide. Sverjensky (1979) montrent que les variations de composition isotopique du soufre sont visibles à l'échelle du cristal, et semblent être corrélées avec celles du plomb, comme l'avait observé Brown (1967) à une plus grande échelle. Ces travaux étaient une invitation à poursuivre pour le soufre, comme pour le plomb, l'analyse isotopique à l'échelle microscopique avec la sonde ionique, pour voir jusqu'à quelle échelle existaient ces corrélations.

Nous avons donc réalisé les analyses isotopiques couplées du Plomb et du Soufre à l'échelle microscopique sur les galènes des gisements de Picher (Tristate) et de Buick Mine (Viburnum Trend). Les compositions isotopiques du soufre ont des comportements très différents dans chacun des deux gisements.

La galène de Buick Mine montre des variations importantes en composition isotopique,

avec des $\delta^{34}\text{S}$ de +10 à +20. Ceci est en accord avec les travaux de Sverjensky (1979). Ces variations se trouvent à une échelle très fine, des écarts de 10 $\delta^{34}\text{S}$ étant observables sur des distances de 250 microns. Ces variations à petite échelle ne montrent aucune corrélation avec les variations de la composition isotopique du plomb. Ceci est en désaccord avec les résultats obtenus par Brown (1967) et Sverjensky (1979), du fait de l'échelle d'observation 10 à 100 fois plus fine que nous avons utilisée. L'absence de corrélation entre les variations des compositions isotopiques du plomb et du soufre montre que :

- soit ils ont des sources séparées, et les dépôts résultent du mélange en proportions variables d'eaux hydrothermales provenant de ces sources,
- soit ils ont une source commune hétérogène en composition isotopique à la fois pour le plomb et pour le soufre.

Si l'on suppose que le plomb et le soufre sont issus de plusieurs sources homogènes, et que les variations enregistrées sur les dépôts sont dus à des mélange en proportions variables, cela suppose des réseaux de circulations des eaux complexes et ramifiés, ce qui serait réaliste pour des eaux de surface, mais paraît difficile à expliquer pour des eaux chaudes provenant de 3 à 4 km de profondeur.

Par contre, les modèles de sources hétérogènes sont faciles à expliquer. Nous avons vu que pour le plomb, une évolution en trois stades permet de créer une source hétérogène. Si les sulfures sont issus de la réduction de sulfates marins, dans des sédiments formés dans des zones à fort taux de sédimentation, nous avons vu que leur composition est variable. D'autre part, les valeurs calculées pour ce type de formation correspondent bien à celle mesurées sur le Viburnum Trend. Il est donc bien possible que le soufre et le plomb proviennent tous les deux des dépôts de grès qui forment la base de la série stratigraphique du bassin sédimentaire du S.E. Missouri, en accord avec l'interprétation de Doe et Delevaux (1972).

La galène de Picher montre, elle, une composition presque constante en soufre, les valeurs allant de -10 à -12 $\delta^{34}\text{S}$, avec deux zones successives, l'une à -10 et l'autre à -12. Il n'y a pas de corrélation entre les variations isotopiques du plomb et celle du soufre. Les valeurs observées pour le soufre font proposer une origine différente de celle de Buick Mine. Elles indiquent également à une origine des sulfures par réduction des sulfates de l'eau de mer, mais cette fois dans le cadre d'une sédimentation lente, dans un bassin de type euxinique. Comme pour Buick Mine, le soufre peut avoir la même source que le plomb.

Ces deux études montrent qu'en milieu sédimentaire, il y a peu de raisons d'observer une corrélation dans les variations de compositions isotopiques du plomb et du soufre, ces variations étant provoquées par des processus différents. Par contre, l'étude associée de ces deux traceurs permet de mieux contraindre les modèles génétiques des gisements.

E) L'hydrothermalisme des gisements de la Mississippi Valley

Nous avons vu le rôle joué par l'hydrothermalisme dans la mise en place des gisements, que soit des gisements en milieu sédimentaire, des gisements de type exhalatifs, ou des porphyres cuprifères. Nous voulons présenter ici les caractéristiques de l'hydrothermalisme qui a accompagné la mise en place des gisements de la Mississippi Valley.

1) La nature des fluides

- description des fluides

L'étude des inclusions fluides contenues dans les sphalérites, les galènes et les fluorines a permis de définir les principales caractéristiques des fluides (Roedder, 1967). Les températures de dépôts mesurées sur l'ensemble de la Mississippi Valley vont de 75 à 220°C, et de 85 à 150 °C pour le Viburnum Trend (Roedder, 1971, McLimans, 1977, Giordano et Barnes, 1981). Les points de fusion de la glace dans les inclusions fluides, mesurés sur platine réfrigérée vont de -28 à -18°C. Ceci indique des salinités très élevées, une molarité en Cl⁻ supérieur à 4 moles/litres et la présence de cations divalents Ca ou Mg, l'eutectique du système NaCl-H₂O étant de -20.81 °C. Les mesures chimiques effectuées sur ces inclusions fluides montrent des compositions proches du système Na-Ca-Cl-H₂O, avec un rapport Na/Ca allant de 1,7 à 5 (Roedder et al., 1963, McClure, 1973, McLimans, 1977). La composition moyenne en ions majeurs est estimée à : 2,8 molaire en NaCl, 0,64 molaire en Ca Cl₂, ce qui correspond à 4,1 molaire en Cl⁻, et à une force ionique de 4,77 (Sverjensky, 1981).

- la source des fluides

Dans le cas de la Mississippi Valley, le choix de la source des fluides est restreint. En l'absence de volcanisme, il s'agit soit d'eaux connées, libérées au cours de l'enfouissement des sédiments, soit d'eaux météoriques ayant acquéri leur température et leur salinité uu cours de leur circulation sous-terrainne.

Si ce sont des eaux connées, tout le fluide minéralisateur provient du bassin sédimentaire. En dépit de la faible solubilité des sulfures de plomb, l'étendue des bassins sédimentaires de la vallée du Mississippi est suffisante pour expliquer la taille des gisements (Cathles et Smith, 1984, Deloule et Turcotte, 1990).

Une circulation impliquant des eaux de surface entraînées dans un circuit hydrothermal pose un problème de bilan thermique. La formation de ces gisements implique la circulation de grands volumes d'eau à des températures assez élevées (150°C). En l'absence de volcanisme, il faut des anomalies importantes du gradient géothermique pour réchauffer un grand volume d'eaux superficielles froides.

L'étude isotopique des gisements montre comme source probable des métaux les séries de

grès à la base du bassin sédimentaire, peut-être associés au soubassement granitique. Ceci soutient l'hypothèse que les eaux hydrothermales sont issues de la déshydratation des sédiments.

- le transport des métaux

L'importance des dépôts de la Mississippi Valley a entraîné de nombreux travaux sur les conditions qui permettaient à des eaux hydrothermales de transporter tant de métaux. Vu la taille des dépôts, les concentrations en métaux (Pb, Zn) des eaux doivent au minimum être de 10 ppm (Anderson, 1975, Barnes, 1979). La galène et la sphalérite étant peu solubles, la composition chimique des eaux thermales joue un rôle essentiel. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le transport et le dépôt des métaux :

- le transport des métaux sous la forme de complexes chlorurés en l'absence de soufre. La précipitation des minéraux est liée au mélange des eaux chlorées avec des eaux de surface riches en sulfure, ou à l'interaction de ces eaux avec des couches riches en sulfure de fer. (Skinner, 1967, Anderson, 1975, Beales, 1975, Davis, 1977).

- le transport des métaux sous forme de complexes chlorurés, par des eaux riches en sulfates. La précipitation des minéraux est liée à la réduction des sulfates au cours de leur trajet (Barton, 1967).

- le transport simultané des métaux sous forme de complexes chlorurés et des sulfures. La précipitation des minéraux est liée soit à une neutralisation, un refroidissement ou une dilution des solutions (Helgeson, 1970, Anderson, 1973, McLimans, 1977, Sverjensky, 1979).

Helgeson (1964, 1969) a mis en évidence que la présence de chlorures maintient en solution les métaux par formation de complexes, et facilite ainsi leur transport. L'abondance du chlore dans les fluides hydrothermaux a été montrée par l'analyse des inclusions fluides (Roedder, 1967). Les sulfures ont depuis longtemps été proposés comme autres ligands potentielles (Barnes, 1967, Barnes et Czamanske, 1967). Les mesures de solubilité réalisées par Hamann et Anderson (1978) et Giordano et Barnes (1979), jusqu'à des températures de 300°C, montrent que les complexes sulfurés ne jouent un rôle important que pour des molarités très importantes de soufre dans les eaux (1 moles par litre ou plus).

L'étude des paragenèses des minerais, l'alternance des phases de dépôt et de dissolution observée aussi bien sur les galènes que sur les sphalérites montrent que le soufre et le plomb ou le zinc sont transportés ensemble (McLimans, 1977, Sverjensky et al., 1979). Les solutions hydrothermales contiennent donc à la fois des sulfures et des chlorures.

Néanmoins, le problème du transport du plomb reste débattu, plusieurs modèles étant proposés pour obtenir des solutions à 10 ppm de plomb.

Giordano et Barnes (1981), estimant que les concentrations en ions chlorures et sulfures contenu dans les eaux hydrothermales ne permettent de solubiliser que moins de 1 ppm de



plomb, proposent que ce soit des ligands organiques qui permettent son transport. En comparant le rôle possible des principaux composés carboxyliques observé dans les bassins sédimentaires, notamment dans les eaux associées aux gisements de pétrole, ils montrent que seul l'acide salicylique peut jouer un rôle important, en solubilisant le plomb en formant un complexe organométallique très stable, $\text{PbC}_7\text{H}_5\text{O}_3^+$. Sa présence à une concentration de 0,1 mole par litre permettrait de dissoudre 2 ppm de plomb à 100°C, 3300 ppm à 200°C. Il faut remarquer cependant que les constantes d'équilibres sont extrapolées à partir des valeurs mesurées à 25°C, et que l'abondance dans les systèmes naturels est mal connue.

Sverjensky (1981), en utilisant les modèles de calcul de Helgeson et al. (1981) pour calculer les constantes d'équilibre des complexes chlorurés et les coefficients d'activité des espèces en solutions, montre que les complexes chlorurés du plomb permettent de solubiliser 2 ppm de plomb à 100°C, 18 ppm à 150°C. Les différences obtenues par rapport aux valeurs calculées par Giordano et Barnes (1981) viennent de concentrations plus élevées en chlore et surtout d'une méthode de calcul différente pour les coefficients d'activité.

En l'absence de données expérimentales permettant de mieux contraindre ces différents modes de calcul, il nous est apparu difficile de faire une modélisation réaliste du comportement géochimique des solutions hydrothermales pour retracer les transferts de masses entre minéraux et solutions au cours de leur circulation entre la source et le dépôt, comme nous avons pu le faire pour des cas plus simples (Deloué, 1981). L'intérêt que nous portons à ces processus d'équilibre minéraux solutions nous a amené à développer un nouvel algorithme de calcul des diagrammes de phases à l'équilibre en solution, dont l'intérêt est de ne demander que peu de ressources matérielles, donc d'être réalisable sur micro-ordinateur (Deloué et Gaillard, 1986).

Dans le cadre de ce travail sur les gisements de la vallée du Mississippi, nous avons porté nos efforts sur la modélisation physique des circuits hydrothermaux.

2) Le mode de circulation des solutions hydrothermales

Les gisements de Plomb -Zinc de la vallée du Mississippi sont remarquables par leur taille dépassant la dizaine de millions de tonnes métal. La faible solubilité du plomb et du zinc implique que leur mise en place a nécessité la circulation de grands volumes de fluides.

Le Viburnum Trend, S.E. Missouri, représentent 35 millions de tonnes de plomb, réparti sur une zone de 70 km de long et quelques km de large (Davis, 1977). La solubilité du plomb dans les solutions associées à ces gisements est estimée à une dizaine de ppm (Sverjensky, 1981). Le volume de fluide mis en mouvement pour les former est donc de l'ordre de 3000 km³. Le déplacement de tels volumes de fluide, à des températures relativement élevées (de 100 à 150°C) a amené le développement de différents modèles physiques.

La plupart des modèles proposés sont basés sur l'écoulements des fluides en milieux poreux. Jackson et Beales (1967) et Dozy (1970) ont proposé que la circulation des fluides soit

induite par la déshydratation des sédiments au cours de leur enfouissement, sous l'effet de la compaction provoquée par l'apport de nouveaux dépôts au sommet de la pile sédimentaire durant la subsidence du bassin. Cathles et Smith (1983) montrent que les vitesses de circulation des eaux libérées de façon continue au cours de l'enfouissement du bassin sont insuffisantes pour respecter une des contraintes essentielles de la formation de ces gisements : ils se sont formés à faible profondeur (inférieure à 500m) à des températures élevées (100 à 150°C). Au cours d'une circulation à faible vitesse, le fluide perd une bonne part de sa chaleur par conduction au profit de l'encaissant, et se refroidit de façon importante. Pour obtenir des températures élevées près de la surface, il faudrait un flux de chaleur beaucoup plus élevé que celui observé habituellement dans les bassins sédimentaires. Cathles et Smith (1983) suggère que la déshydratation des sédiments n'est pas un phénomène continu, mais cyclique, dont la périodicité est liée à la compressibilité différente des fluides et de leur encaissant, et à la tension de rupture à dépasser pour que le fluide puisse circuler. Une déshydratation par stade successif assure un débit plus important à chaque décharge, donc une vitesse plus grande des fluides, et des pertes de chaleur moins importantes au cours de leur migration.

Plus récemment, Bethke (1986) a proposé un autre modèle dans le quel le mouvement des fluides ne se fait que sous l'effet de la gravité, leur cheminement étant guidé par la topographie des bassins. Ceci permet d'obtenir des vitesses d'écoulements assez élevées, donc de limiter les pertes thermiques. Néanmoins, un flux de chaleur élevé est quand même nécessaire.

Ces deux modèles présentent un défaut commun : au cours d'une circulation en milieu poreux, le refroidissement des fluides se fait lentement et progressivement. Les études les plus récentes des gisements (McLimmans, 1979, Sverjensky, 1981) montrent que les métaux et le soufre sont transportés simultanément par le même fluide, et l'un des mécanisme le plus probable pour la précipitation des minerais est le refroidissement des fluides (Sverjenski, 1981). Un refroidissement progressif des fluides entraînerait alors une dispersion du minerai tout le long du trajet des fluides, et non pas leur concentration dans un espace restreint.

Les gisements montrent par plusieurs points que leur croissance a été discontinue, par les zonations chimiques des sphalérites, qui sont associées aux zonations en couleur (Mclimans et al., 1980), par les figures de dissolutions qui marquent les galènes (Sverjensky, 1981), ou par leur zonation isotopique en plomb et en soufre (Deloule et al., 1986). Ce mode de croissance discontinue nous a amené à pousser plus loin le modèle proposer par Cathles ans Smith (1983). Il nous paraît probable que l'origine des fluides est la déshydratation discontinue des sédiments au cours de leur enfouissement, d'autant plus qu'une source probable du plomb et du soufre sont les niveaux de grès qui sont à la base de la série sédimentaire. Nous proposons par contre que l'écoulement des fluides depuis la roche source jusqu'au lieux de dépôt se fasse par écoulement dans des fractures. Nous avons utilisé les résultats de Spence et al. (1987) qui modélisent l'écoulement turbulent par hydrofracturation et définissent la vitesse d'écoulement

du fluide en fonction de la largeur des fractures. Nous avons donc modélisé l'évolution thermique de solutions transportées verticalement par des fractures (Deloule et Turcotte, 1989). Nous montrons qu'un réseau de fracture de faible ouverture - millimétrique - peut transporter les volumes de fluides nécessaires à la formation des gisements depuis la base des sédiments jusqu'à des points proches de la surface avec de très faibles pertes de chaleur. Les gisements du Viburnum Trend sont associés topographiquement à des paléofaciès de brèches synsédimentaires, donc à des faciès de porosité élevée, capable d'absorber rapidement un flux important de fluide. Au cours d'arrivées discontinues et successives de fluides, ces paléoreliefs peuvent donc stocker les fluides assez longtemps pour qu'ils se refroidissent sur place, et donc déposent les métaux qu'ils contiennent.

REFERENCES

- Allègre, C.J., 1982, Chemical geodynamics. : *Tectonophysics*, **81**, 109-132.
- Allègre C.J., Javoy M. and Michard G., 1968, Etude de la distribution et de l'abondance des éléments de transition dans l'écorce terrestre, in : *Origin and distribution of the elements*, L. Ahrens ed., Pergamon Press.
- Anders E. and Ebihara M., 1982, Solar system abundances of the elements : *Geochem. Cosmochem. Acta*, **46**, 2363-2380.
- Anderson G.M., 1973, The hydrothermal transport and deposition of galena and sphalerite near 100°C : *Econ. Geol.*, **68**, 480-492.
- Anderson G.M., 1975, Precipitation of Mississippi Valley-Type Ores : *Econ. Geol.*, **70**, 937-942.
- Annels A.E., 1979, Mufulira greywackes and their associated sulphides : *Trans. Instn Min. Metall.*, **88**, B15-23.
- Ault W. and Jensen M.L., 1963, A summary of sulfur isotope standards : Biogeochemistry of sulfur Isotopes, Natl. Sci. Foundation Symposium Volume, 16-29.
- Barnes H.L., 1969, Solubilities of ores minerals, in Barnes, H.L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed. : New York John Willey and Sons : 404-460.
- Barnes H.L. and Czamanske G.K., 1967, Solubilities and transport of the ore minerals : in Barnes, H.L., ed., Geochemistry of hydrothermal ore deposits, : New York Holt, Rinehart and Winston, 336-381.
- Barton P.H., Jr., 1967, Possible role of organic matter in the precipitation of thr Mississippi Valley ores, in Brown, J.S., ed, Genesis of stratiform lead-zinc-barite -fluorite deposits in carbonate rocks : *Econ. Geol. Mon. 3*, 371-377.
- Beales F.W., 1975, Precipitation mechanisms for Mississippi valley-type ore deposits : *Econ. Geol.*, **70**, 943-948.
- Bethke M.C., 1986, Hydrologic constraints on the genesis of the upper Mississippi Valley Mineral district from Illinois Basin brines, *Econ. Geol.* , **81**, 233-249.
- Bjorlykke, A., and Sangster, D.F., 1981, An overview of sandstone Lead deposits and their relation to red-bed Copper and carbonate-hosted Lead-Zinc deposits, *Econ. Geol.*, 75th anniversary Volume, 179-213.
- Brévert, O., Shimizu, N., and Allegre, C.J., 1978, Intra- and intercrystalline variations of Pb isotopic composition in galenas from the Mississippi Valley type ores deposits : an ion microprobe study : U.S. Geol. Survey Open-File Rept. 78-701, 49-50.
- Brévert O., Dupré B. and Allègre C.J., 1981, Metallogenesis at spreading centers : lead isotope systematics for sulfides, manganese-rich crusts, basalts and sédiments from the Cyamex and Alvin areas (East Pacific Rise), *Econ. Geol.*, **76**, 1205-1210.
- Brévert O., Dupré B. and Allègre C.J., 1982, Metallogenic provinces and the remobilisation process studied by lead isotopes : lead-zinc ore deposits from the southern Massif Central, France : *Econ. Geol.*, **77**, 564-575.
- Brown J.S., 1967, Isotopic zoning of lead and sulfur in Southeast Missouri : in *Econ. Geol.*, Monography 3, Brown J.S. ed., 410-426.

- Brown A.C., 1978, Stratiform copper deposits - evidence for their postsedimentary origin : *Minerals Sci. Eng.*, **10**, 172-181.
- Burnam C.W., 1979, Magmas and hydrothermal fluids, in Barnes, H.L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd ed. : New York John Wiley and Sons : 71-136.
- Callahan W.H., 1967, Some spatial and temporal aspects of the localisation of Mississippi Valley - Apalachian type ore deposits : in *Econ. Geol.*, Monography 3, Brown J.S. ed., 14-19.
- Cannon R.S., Jr., Pierce A.P., Antweiler J.C., and Buck K.L., 1961, The data of lead isotope geology related to problems of ore genesis : *Econ. Geol.*, **56**, 1-38.
- Cannon R.S., Jr., Buck K.L. and Pierce A.P., 1962, Sampling a zoned galena crystal for lead isotope study : U.S.G.S. Research, E, 73-77.
- Cannon R.S., Jr., Pierce A.P., and Delevaux M.H., 1963, Lead isotope variation with growth zoning in a galena crystal : *Science*, **142**, 574-576.
- Cathles, L.M., 1981, Fluid flow and hydrothermal ore deposit genesis : *Econ. Geol.*, 75th anniversary Volume, 424-457.
- Cathles L.M. and Smith A.T., 1983, Thermal constraints on the formation of Mississippi valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposit genesis, *Econ. Geol.*, **78**, 983-1002.
- Cooper, J.A. and Richards J.R., 1966, Lead isotopes and volcanic magmas : *Earth Planet. Sci. Letters*, **1**, 259-269.
- Cumming, G. L. and Richards, J.R., 1975, Ore Lead Isotope ratios in a continuously changing Earth.: *Earth Planet. Sci. Letters*, **28**, 155-171.
- Czamanske G.K. and Rye R.O., 1974, experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600°C to 275°C : *Econ. Geol.*, **69**, 17-25.
- Davis H.J., 1977, Genesis of the southeast Missouri lead deposits, *Econ. Geol.*, **72**, 443-450.
- Deloule E., 1981, Contribution à l'étude génétique des concentrations de fluorine : application aux gisements filoniens de Montroc et du Burc (Tarn), Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Paris VII.
- Deloule E., 1982, The genesis of fluorspar hydrothermal deposits at montroc and Le Burc, the Tarn, as deduced from fluid inclusion analysis : *Econ. Geol.*, **77**, 1867-1874.
- Deloule E. and Allègre C. J. (1984) Isotopic microstratigraphy in a single galena crystal. *EOS* **65**, 304.
- Deloule E. and Gaillard J.F., 1986, A computation method for drawing mineral stability diagrams on a microcomputer, in "Microcomputer applications in Geology", *Computers and Geology*, J.T. Hanley & D.F. meriam eds., **5**, 189-198, pergamon press.
- Deloule E., Allègre C.J. and Doe B., 1986, Lead and sulfur isotope microstratigraphy in Galena crystals from Mississippi Valley-type deposit, *Econ. Geol.*, **81**, 1307-1321.
- Deloule E. and Turcotte D. L., 1989, The flow of hot brines in cracks and the formation of ore deposits. *Econ. Geol.* , **84**, 2217-2225.
- De Paolo D. and Wasserburg G.J., 1976, Inferences about magma sources and mantle structure from variations of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 743-746.
- Doe B.R., and Delevaux M.H., 1972 Source of lead in southeast Missouri galena ores : *Econ. Geol.*, **67**, 409-425.

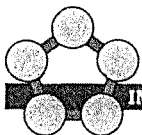
- Doe B. R. and Zartman R.E., 1979, Plumbotectonics, the Phanerozoic, chap. 2, *in* Barnes, H.L., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* : New York, John Wiley and Sons, p.22-70.
- Dozy J.J., 1970, A geologic model for the genesis of the lead-zinc ores of the Mississippi Valley, U.S.A. : *Inst. Mining Metallurgy Trans.*, **79.B**, 163-170.
- Dupré B., Blanc G., Boulègue J. and Allègre C.J., 1987, Metal remobilization at a spreading centre using lead isotopes, *Nature*, **333**, 165-167.
- Franklin, J.M., Lydon, J.W., and Sangster, D.F., 1981, Volcanic-associated Massive Sulfide deposits : *Econ. Geol.*, 75th anniversary Volume, 485-627
- Gariépy C., and Allègre C.J., 1985, The lead isotope geochemistry and geochronology of late-kinematic intrusives from the Abitibi greenstone belt, and the implications for late archean crustal evolution. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2371-2383.
- Garven G. and Freeze, A., 1984a, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits. 1. Mathematical and numerical model. *Am. Jour. Sci.*, **284**, 1085-1124.
- 1984b, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits : 2. Quantitative results : *Am. Jour. Sci.*, **284**, 1125-1174.
- Gast P.W., Tilton G.R., and Hedge C., 1964, Isotopic composition of lead and strontium from ascension and Gough islands, *Science*, **145**, 1181.
- Giordano T.H., and Barnes H.L., 1979, Ore solution chemistry, VI. PbS solubility in bisulfide solutions to 300°C : *Econ. Geol.*, **74**, 1637-1646.
- Giordano T.H., and Barnes H.L., 1981, Lead transport in Mississippi Valley-type ore solutions, *Econ. Geol.*, **76**, 2200-2211.
- Grootenboer J. et Schwarcz H.P., 1969, experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **7**, 162-166.
- Groves D.L., Solomon M. and Rafter T.A., 1970, Sulfur isotope fractionation and fluid inclusion studies at the Rex Hill mine, Tasmania : *Econ. Geol.*, **65**, 459-469.
- Guilbert, J.M., and Lowell, J.D., Variations in zoning patterns in porphyry ore deposits : *Canadian Inst. Mining Metall. Bull.*, **67**, 99-109.
- Gulson B.L., 1985, Shale-hosted lead-zinc deposits in northern Australia : lead isotope variations : *Econ. Geol.*, **80**, 2001-2012.
- Gulson B.L. and Mizon K.J., 1979, Lead isotopes as a tool for gossan assesment in base metal exploration : *Jour. Geochem. Explor.*, **11**, 299-320.
- Gustafson, L.B., and Williams, N., 1981, Sediment-Hosted Stratiform deposits of Cupper, Lead and Zinc, *Econ. Geol.*, 75th anniversary Volume, 139-178.
- Hall W.E., and Friedman I., 1963, Composition of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley zinc-lead district, *Econ. Geol.*, **58**, 886-911.
- Hamann R.J. and Anderson G.M., 1978, Solubility of galena in sulfur-rich NaCl solutions : *Econ. Geol.*, **73**, 96-100.
- Hamelin B., Dupré B. and Allègre C.J., 1984, Lead-strontium isotopic variations along the east Pacific Rise and the Mid-Atlantic Ridge : a comparative study : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 340-350.

- Hamelin B., Dupré B., Brévarit O. and Allègre C.J., 1988, Metallogenis at paleo-spreading centers : lead isotopes in sulfides, rocks and sediments from the troodos ophiolite (Cyprus) : *Chem. Geol.*, **68**, 229-238.
- Harrison A.G. and Thode H.G., 1957, The kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulfate : *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1-4.
- Hart, S.R., Shimizu, N., and Sverjensky, D.A., 1981, Lead isotope zoning in galena : an ion microprobe study of a galena crystal from the Buick mine, southeast Missouri : *Econ. Geol.*, **76**, 257-270.
- Hart, S.R., Shimizu, N., and Sverjensky, D.A., 1983, Toward an ore fluid lead isotope "stratigraphy" for galenas from the viburnum Trend, S.E. Missouri : in Kisvarsanyi G., Grant S.K., Pratt W.P. and Koenig J.W., eds., Internat. Conf. on Mississippi Valley type lead-Zinc deposits : Proceedings volume: Rolla, Univ. Missouri-Rolla Press, 257-270.
- Hannah J.L. and Stein H.J., 1984, Evidence for changing ore fluid composition : stable isotope analyses of secondary carbonates, Bonnetterre formation, Missouri, *Econ. Geol.*, **79**, 1930-1935.
- Hart S.R. and Zindler A., 1986, in search of a bulk Earth composition : *Chem. Geol.*, **57**, 247-268.
- Helgeson H.C., 1964, Complexing and hydrothermal ore deposits : New York, Pergamon.
- Helgeson H.C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures : *Am. Jour. Sci.*, **267**, p. 729-804.
- Helgeson H.C., 1970, A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems : Mineralog. Soc. america Spec. Paper 3, p. 155-186.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., and Bird D.K., 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals : *Am. Jour. Sci.*, **278-A**, 229 p.
- Helgeson H.C., Kirkham D.H. and Flowers G.C., 1981, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures IV: *Am. Jour. Sci.*, **281**, 1249-1516.
- Heyl, A.V., Delevaux, M.H., Zartman, R.E., and Brock, M.R., 1966, Isotopic study of galenas from the upper Mississippi Valley, the Illinois-Kentucky, and some Appalachian Valley mineral districts : *Econ. Geol.*, **61**, 933-961.
- Hollister V.F., Allen J.M., Anzalone S.A. and Seraphim R.H., 1975, Structural evolution of porphyry mineralization at Highland Valley, B.C. : *Canadian J. Earth Sci.*, **12**, 807-820.
- Hollister V.F., 1978, Geology of the porphyry copper deposits of the western hemisphere : *New York, Soc. Mining Engineers AIME*, 219p.
- Holland, H.D., and Malinin, S.D., 1979, The solubility and occurrence of non-ore minerals, in Barnes, H.L., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* : New York, John Wiley and Sons, p.461-508.
- Holmes, A., 1947, A revised estimate of the age of the earth : *Nature*, **139**, 127.
- Houtermans, F., 1946, The isotope ratios in natural Lead and the age of >>Uranium : *Naturwissenschaften*, **33**, 185-186, addendum, p. 219.

- Jackson S.A. and Beales F.W., 1967, An aspect of sedimentary basin evolution : The concentration of Mississippi Valley-type ores during late stages of diagenesis : *Can. Petrol. Geol. Bull.*, **15** , 383-433.
- Jagoutz E., Palme H., Badenhausen H., Blum K., Cendales M., et al., 1979, The abundances of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules : *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* **10th**, 2031-2050.
- Kajiwara Y. and Krouse K.R., 1971, Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems : *Canadian J. Earth Sci.*, **8**, 1397-1408.
- Kasanevich, E.R., 1968, The interpretation of lead isotopes and their geological significance. In radiometric Dating for Geologists, E.I. Hamilton and R.M. Farquhar, ed., 147-223, Interscience, New York.
- Kemp A.L.W. and Thode H.G., 1968, The mechanism of the bacterial reduction of sulfate and of sulfite from isotope fractionation studies : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1239-1253.
- Klemm D.D., 1979, A biogenetic model of the formation of the banded iron formation in the transvaal supergroup, South Africa : *Mineral. Deposita*, **14**, 381-385.
- Lancelot J.R., De Saint André B., de la Boisse H., 1984, Systematic U-Pb et évolution du gisement d'Uranium de Lodève, France : *Mineral. Deposita*, **19**, 44-53.
- Lowell J.D. and Guilbert J.M., 1970, Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits : *Econ. Geol.*, **65**, 373-408.
- Ludden, J.N., Hubert, C., and Gariépy, C., 1986, The tectonic evolution of the Abitibi greenstone belt of Canada : *Geological Magazine*, **123**, 153-166.
- MacLean W.H., 1969, Liquidus phase relations in the FeS-FeO-Fe₃O₄-SiO₂ system, and their application in geology : *Econ. Geol.*, **64**, 865-884.
- Maclean W.H. and Shimazaki H., 1976, The partition of Co, Ni, Cu, and Zn between sulfide and silicate liquids: *Econ. Geol.*, **71**, 1049-1057.
- MacNamara J. and Thode H.G., 1950, Comparison of the isotopic constitution of terrestrial and meteoritic sulphur : *Phys. Rev.*, **78**, 308.
- McClure J.W., 1973, Base metal content of oil field brines in eastern Kansas : *Geol. Soc. America Abstract with programs*, **5**, 336.
- McLimans R.K., 1977, Ecological fluid inclusion and stable isotope studies of the Upper Mississippi Valley zinc-lead district, Southwestern Wisconsin : Unpub. Ph.D. thesis, Pennsylvania State Univ., 175 p.
- McLimans, R.K., Barnes, H.L., and Ohmoto, H., 1980, Sphalerite stratigraphy of the upper Mississippi Valley zinc-lead district, Southwest Wisconsin, *Econ. Geol.*, **75**, 351-361.
- Mitchell A.G.H. and Garson M.S., 1981, Mineral deposits and global tectonic settings, Academic Press Geology Series.
- Naldrett, A.J., 1973, Nickel sulfide deposits- their classification and genesis, with special emphasis on deposits of volcanic association : *Canadian Inst. Mining Metallurgy Trans.*, **76**, 183-201.
- Naldrett, A.J., 1981, Nickel sulfide deposits : classification, composition, and genesis : *Econ. Geol.*, 75th anniversary Volume, 628-685.

- Nash J.T., 1976, Fluid-inclusion petrology - data from porphyry copper deposits and applications to exploration : *U.S. Geol. Survey Prof. Paper* , **907-D**, 16p.
- Nier A.O., 1938, The isotopic composition of lead in ores, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1571.
- Nier A.O., Thompson R.W. and Murphey B.F., 1941, The isotopic constitution of lead and the measurement of geologic time.III. *Phys. Rev.*, **60**, 112-116.
- Ohmoto H.,1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits : *Econ. Geol.*, **67**, 551-578.
- Ohmoto H., and Rye R.O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon, *in* Barnes, H.L., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* : New York, John Wiley and Sons, p. 461-508.
- O'Nions R.K., Hamilton, P.J. and Evensen N.M., 1977, Variations in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in oceanic basalts *Earth Planet. Sci. Lett.*, **34**, 13-22.
- Ostic, R.G., Russel, R.D., and Stanton, R.L., 1967, Additional measurements of the isotopic composition of lead from stratiform deposits : *Canadian Jour. Earth Sci.*, v. 4, p. 245-269.
- Patterson C.C.,1956, Age of meteorites and the Earth : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 230-237.
- Reynolds P.H., 1971, A U-Th-Pb lead isotope study of rocks and ores from Broken Hill, Australia : *Earth Planet. Sci. Lett.*, **12**, 215-223.
- Richard P., Shimizu N. and Allègre C.J., 1976, $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$ a natural tracer : an application to oceanic basalt, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**, 268-278.
- Roedder E., 1967, Environment of deposition of stratiform (Mississippi Valley type) ore deposits, from study of fluid inclusions : *in* Brown, J.S., ed, *Genesis of stratiform lead-zinc-barite -fluorite deposits in carbonate rocks* : *Econ. Geol. Mon.* 3, 349-362.
- Roedder E., 1971, Fluid-inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the southern Appalachian Valley : *Econ. Geol.*, **66**, 777-791.
- Roedder E., 1972, Barite fluid inclusion geothermometry, Cartersville mining district, northwest Georgia : a discussion : *Econ. Geol.*, **67**, 821-822.
- Roedder E., 1976, Fluid-inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks, *in* Wolk, K.H., ed., *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. v.2, *Geochemical Studies* : Amsterdam, Elsevier Publishing Co., Chap.4 : 67-110.
- Roedder E., 1977, Fluid inclusions studies of ores deposits in the Viburnum Trend, Southeast Missouri, *Econ. Geol.*, **72**, 474-479.
- Roedder E., Ingram B. and Hall W.E., 1963, Studies of fluid inclusions III: extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range : *Econ. Geol.*, **58**, 353-374.
- Russel M.J., 1978, Downward-excavating hydrothermal cells and Irish-type ore deposits : importance of an underlying thick Caledonian prism : *Trans. Instn Min. Metall.*, **87**, B168-171.
- Russel M.J. and SmytheD.K., 1983, Origin of the Oslo graben in relation to the Hercynian-Alleghenian orogeny and lithospheric rifting in the north Atlantic : *Tectonophysic*,
- Sakai H., 1968, Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes : *Geochem. J.* , **2**, 29-49.
- Sato, T., 1977, Kuroko deposits; their geology, geochemistry and origin : *in* *Volcanic processes in ore genesis*, London, Inst. Mining Metallurgy, p. 153-161.

- Schwarcz H.P. and Burnie S.W., 1973, Influence of sedimentary environments on sulfur isotope ratios in clastic rocks : a review : *Mineral. Deposita*, **8**, 264-277.
- Sheppard S.M.F., 1977, Identification of the origin of ore-forming solutions by the use of stable isotopes : in "Volcanic processes in Ore Genesis", *Instn Min. Metall. and Geol. Soc. Lond. Spec. Publs N° 7*, 25-41.
- Skinner, B.J., 1967, Precipitation of Mississippi Valley type ores : a possible mechanism, in Brown, J.S., ed, Genesis of stratiform lead-zinc-barite -fluorite deposits in carbonate rocks : *Econ. Geol. Mon.* 3, 363-369.
- Souch, B.E., Podolsky, T., and Geological Staff of the International Nickel Co. of Canada, Ltd., 1969, The sulfide ores of Sudbury : their particular relationship to a distinctive inclusion bearing facies of the nickel irruptive : *Econ. Geol. Mon.* 4, 252-261.
- Stacey, J.S., and Kramers, J.D., 1975, Approximation of terrestrial lead isotopic evolution by a two-stage model : *Earth Planet. Sci. Letters*, **26**, 207-221
- Stanton R.L., and Russel R.D., 1959, Anomalous leads and the emplacement of lead-zinc sulphide ores : *Econ. Geol.*, **54**, 588-607
- Sverjensky D.A., Rye D.M. and Doe B.R., 1979, The lead and sulfur isotopic compositions of galena from a mississippi Valley type deposit in the new Irad belt, Southeast Missouri : *Econ. Geol.*, **74**, 149-153.
- Sverjensky D.A., 1981, The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri, *Econ. Geol.*, **76**, 1848-1872 .
- Tatsumi T., 1965, Sulfur isotopic fractionation between coexisting sulfide minerals from some Japanese ore deposits : *Econ. Geol.*, **60**, 1645-1659.
- Tatsumoto M, 1966, Isotopic composition of lead in volcanic rocks from Hawaii, Iwo Jima, and Japan : *J. Geophys. Res.*, **71**, 1721-1733.
- Tatsumoto M, 1966, Genetic relations of oceanic basalts as indicated by lead isotopes : *Science*, **153**, 1094-1101.
- Taylor S.R. and McLennan S.M., 1985, The continental crust : its composition and evolution : Blackwell, Oxford, 312 p.
- Thode H.G., MacNarama J. and Collins C.B., 1949, Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance : *Can. J. Res.*, **B-27**, 361-373.
- Thode H.G., Monster J. and Dunford H.B., 1961, Sulfur isotope geochemistry : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 159-174.
- Wetherill G.W., 1956, Discordant uranium-lead ages : *Trans. Amer. Geophys. Union*, **37**, 320-326.
- Zartman, R.E., 1974, Lead isotopic provinces in the Cordillera of the western United States and their geologic significance : *Econ. Geol.*, **69**, 792-805.
- Zartman R.E. and Stacey J.S., 1971, Lead isotopes and mineralisation ages in belt supergroups rocks, northwestern Montana and northern Idaho : *Econ. Geol.*, **66**, 849-860.



**AUTORISATION SOUTENANCE DE THESE
EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTORAT D'ETAT-SCIENCES**

- o o o o o -

Vu les rapports établis par :

Monsieur ALBAREDE, Professeur, CRPG-ENSG/INPL,
Monsieur BIRCH, Directeur de Recherche, IPG Paris,
Monsieur POTY, Directeur de Recherche, CREGU Vandoeuvre.

Le Président de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, autorise :

Monsieur DELOULE Etienne

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une
thèse intitulée :

"Analyses isotopiques à l'échelle intra-critalline : une contribution à l'étude des systèmes
géologiques"

en vue de l'obtention du grade de DOCTORAT D'ETAT-SCIENCES

Spécialité : "SCIENCES"

Vandoeuvre, le 6 Mars 1991

Le Président de l'INPL,

M. GANTOIS