1. Introduction

Dans cette partie, les techniques analytiques utilisées au cours de cette thèse sont présentées avec une attention particulière sur les protocoles développés spécifiquement pour cette étude. Pour chacune d'entre elles, les principes physiques qui leur sont associés sont exposés avec plus d'insistance sur les techniques de dosage des éléments mineurs et traces, en particulier l'uranium et le thorium, et l'hélium. Le développement de ces techniques a constitué une grande partie du travail de cette thèse.

Stratégie analytique générale

La stratégie générale a été d'étudier une zone de faille extensive du fossé d'effondrement de Gondrecourt à l'Est du Bassin Parisien puis d'y mener des travaux sur l'hélium sur les cristaux de calcite de faille. Pour ce faire, une tranchée d'environ 3 m de profondeur a été creusée. Une étude structurale de la zone de faille a ainsi été possible et un échantillonnage des remplissages calcitiques a été réalisé. À partir de celui-ci, des lames polies ont été fabriquées pour servir à une étude pétrographique par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et cathodoluminescence.

Cette étude pétrographique a mis en évidence des phases de remplissage de calcite liées à la fracturation. Sur ces phases, des grains de calcite ont été prélevés afin d'y mener des analyses élémentaires par ICP-MS, et des analyses de $\delta^{18}O$ et de $\delta^{13}C$. Ces travaux ont permis d'affiner le modèle pétrogénétique de la zone de déformation.

Par la suite, les mesures de diffusion de l'hélium et des âges (U-Th-Sm)/He sur ces phases de remplissage ont été réalisées. En complément, des âges (U-Th-Sm)/He sur des échantillons d'autres contextes géologiques (site de Tournemire dans l'Aveyron (Mathieu et al., 2000)) et sur une calcite hydrothermale d'un gisement type MVT ont également été déterminés afin de mieux comprendre les paramètres importants pour expliquer les données de Gondrecourt.

Enfin, des expériences de diffusion de l'hélium, des analyses cristallographiques thermiques par diffraction des rayons X (DRX) et des analyses thermogravimétriques (ATG) sur ces échantillons de calcite ont conjointement permis d'identifier les mécanismes qui gouvernent la diffusion de l'hélium dans la calcite.

Cette stratégie a mis en avant trois axes importants : (1) l'élaboration d'un modèle pétrogénétique sur l'origine des remplissages calcitiques du fossé de Gondrecourt, (2) les mécanismes de diffusion de l'hélium dans les calcites de failles, (3) la mesure des âges (U-Th-Sm)/He de chacun de ces remplissages. La synthèse de ces trois axes conduit à l'identification de paramétres fondamentaux concernant la thermochronologique des calcites de failles (Figure II.1).

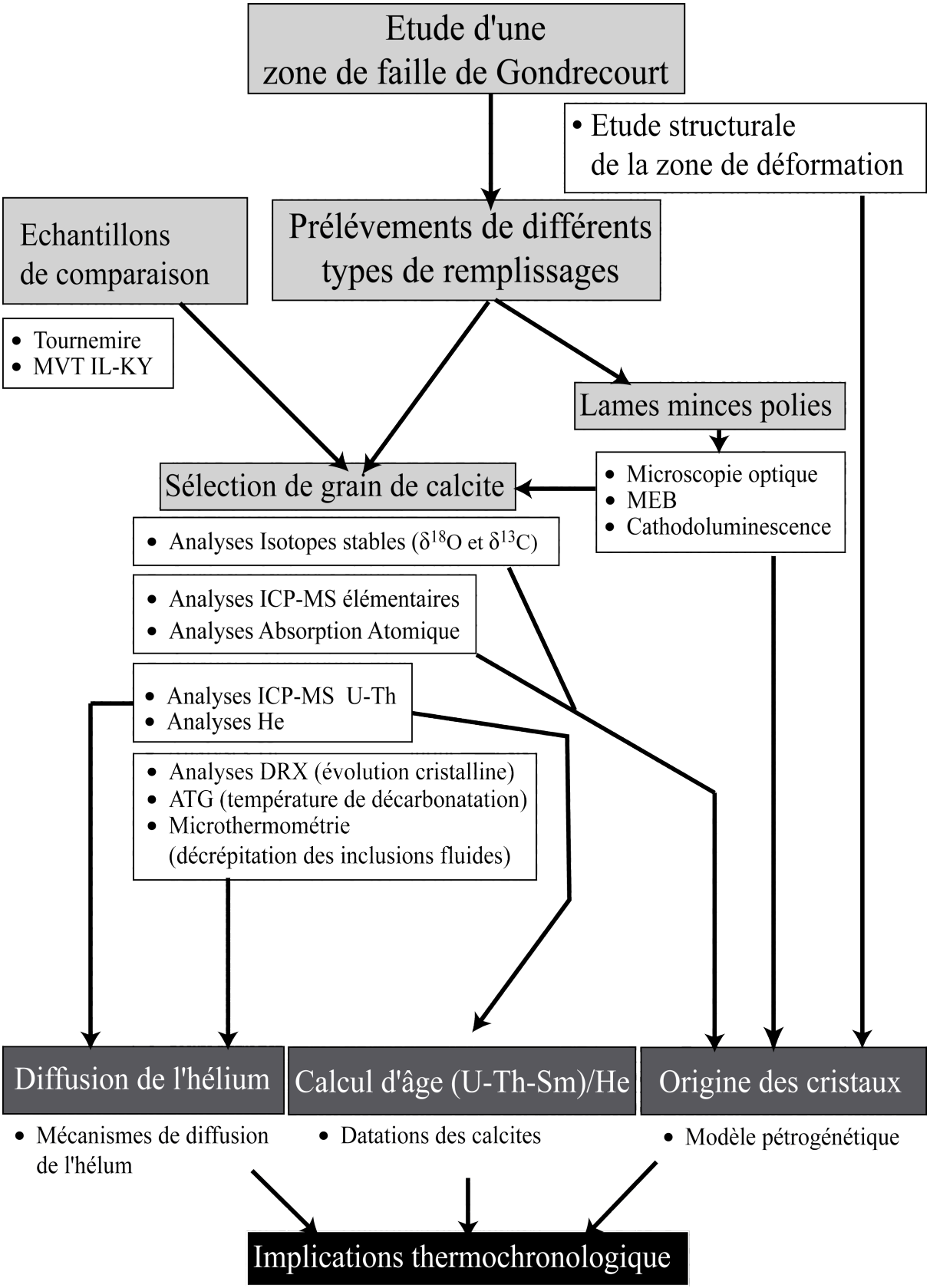

Figure I.1 : Organigramme de la stratégie analytique appliquée dans cette étude.

3. Caractérisation minéralogique et cristallographie

3.1 Observations macroscopiques

Dans un premier temps, des photographies numériques de tous les échantillons ont été réalisées sur une surface polie afin de révéler les structures et les remplissages. Ils étaient légèrement humidifiés et posés devant un fond blanc homogène avec un double éclairage halogène. Le temps d'acquisition des photos était inférieur à la seconde et aucun traitement d'image n'a été effectué. A partir de ces observations sur les plans de découpe, des lames polies ont été réalisées.

3.2 Microscopie optique et cathodoluminescence

Pour établir une chronologie relative entre les différentes phases de remplissage identifiées, 48 lames minces polies au carbure d'alumine ont été étudiées en microscopie optique, en lumière naturelle (LN) et en lumière polarisée (LP). L'acquisition des images des structures et des minéraux a été effectuée par une caméra POLAROID (DMC-1) reliée à une interface informatique montée sur un microscope binoculaire LEICA Wild.

Ces observations optiques ont été complétées par des observations en cathodoluminescence réalisées à l'UMR IDES. La cathodoluminescence particulière est induite par un flux d'électrons focalisé sur la lame mince polie non métallisée. Elle est essentiellement dûe aux impuretés présentes dans le réseau cristallin (le manganèse et les éléments des terres rares sont des activateurs alors que le fer est un inhibiteur de luminescence) mais également aux défauts de ce réseau. Le flux d'électrons est généré par une cathode froide en acier sur un appareil de type Technosyn Cold 8200 Mk II avec un voltage de 10 à 18 kV et un courant de 350 à 500 mA . Les photographies ont été réalisées sur un microscope Nikon Labophot (objectifs x5, x10, x20) connecté à une caméra CCD de type QICAM-12 bit reliée à une interface informatique avec le logiciel QCapture Pro. Le temps d'exposition était de une seconde pour l'acquisition des images en cathodoluminescence et inférieur à la seconde pour les images en lumière naturelle.

3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les lames minces polies métallisées ont été réalisées sur un appareil Philips XL30. La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'électrons, ce qui conduit à l'émission d'électrons secondaires de basse énergie et des électrons rétrodiffusés dont l'énergie est équivalente aux électrons incidents. Les électrons secondaires permettent d'observer le relief de la surface des échantillons et les électrons rétrodiffusés, la composition chimique moyenne. Des analyses semi-quantitatives sur les lames polies ont également été réalisées par spectrométrie avec un détecteur à Ge à dispersion d'énergie.

Les échantillons ont été au préalable métallisés par vaporisation d'une fine couche de carbone pour rendre la surface conductrice et ainsi évacuer les charges à la surface. Les analyses ont été réalisées avec une tension de 15kV et un courant de 1,5nA.

3.4 Microthermométrie sur calcite

Des analyses microthermométriques des échantillons à l'UMR IDES, ont été effectuées sur des fragments clivés. Cette technique a permis d'observer les changements texturaux de la calcite et la décrépitation des inclusions fluides à différentes températures, jusqu'à 500°C. Les analyses ont été réalisées sur une platine Linkam MDS600 montée sur un microscope Leica DM2500 (grossissement x100, x200, x500) associé à une caméra CCD de type QICAM-12 bit.

3.5 Diffractométrie rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre finement et modérément broyée a été réalisée afin d'étudier la composition minéralogique et la cristallinité des calcites de faille de Gondrecourt, à l'UMR IDES et à l'ICMMO à Orsay.

Pour l'étude de la cristallinité deux types d'analyses ont été réalisées :

(1) Le premier type d'analyses a été effectué sur une fraction minérale calcitique à température ambiante. Ces échantillons sont ensuite chauffés plusieurs heures dans une étuve à 200°C, puis de nouveau mesurés à température ambiante. Pour étudier l'effet du temps de chauffe, le même échantillon sur le même porte-échantillon a été chauffé plusieurs fois à 200°C de 24 heures à une semaine. Cette technique permet de rendre comparable directement les spectres DRX entre eux. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire IDES à Orsay sur un diffractomètre X'PERT Pro Philips doté d'une cathode en cuivre, de fente de solers de 0,02 rad et d'un masque de 6,60 mm. Les valeurs respectives de $K\alpha_1$ et de $K\alpha_2$ sont respectivement de 1,540598 Å et 1,544426 Å.

(2) Le deuxième type d'analyse DRX a été réalisé sur ces mêmes fractions minérales à différentes températures de 25 °C à 800°C. Les échantillons sont montés sur un porte échantillon en céramique dans un four Anton Spaar type HTK. Ces analyses se sont déroulées au laboratoire de chimie physique ICMO à Orsay sur diffractomètre X'PERT Pro Philips. Le système est muni d'une anode en cuivre avec un monochromateur (cristal de LaB6) permettant de sélectionner uniquement la raie Kα1 des spectres (1,540598 Å), des fentes de solers de 0.04 rad et d'un masque de 10 mm.

Pour les mesures des coefficients de dilatation, les deux diffractomètres d'IDES et d'ICMO ont été calibrés entre eux. Il s'est avéré que les spectres DRX sur four étaient décalés par rapport aux spectres effectués aux laboratoires IDES. Il s'agit d'un problème de hauteur d'échantillon estimé à 350 microns. Des échantillons standard passés dans les deux analyseurs ont permis de corriger ce biais (Figure II.2).

L'analyse des spectres a été réalisée avec les logiciels XpertDataViewer, HighScore et excel. Les aires des raies ont été calculées en sommant les intensités obtenues pour chaque valeur d'angle. Les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ ont été incluses dans le calcul dans le cas des analyses DRX classiques.

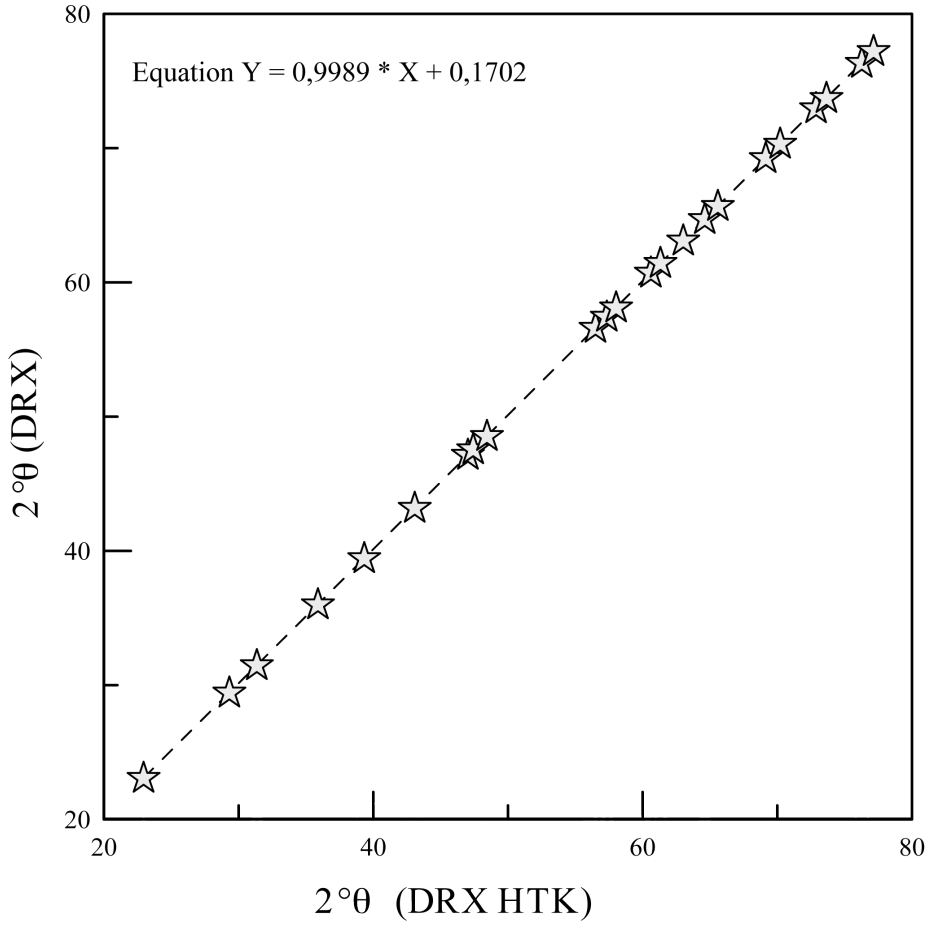

Figure I.2 : Diagramme de corrélation entre les valeurs des angles DRX entre les analyses sur four (HTK) réalisées à l'ICMMO et les analyses DRX classique réalisées à l'IDES pour un même échantillon (B4a-4). Les paramètres de régression de la droite sont notés sur le graphique.

Les mesures des paramètres de maille ont été calculées avec Unit_Cell (Holland et Redfern, 1997). Unit Cell est un logiciel d'affinement basé sur une méthode de régression des moindres carrés. Il s'agit d'introduire les valeurs d'intensités des angles associées à leurs raies de réflexions indexées en système (hkl). L'indexation des raies a été réalisée selon les résultats de Downs et Hall-Wallace (1993) et de Markgraf et Reeder (1985). Les paramètres d'entrées correspondent aux angles des plans cristallins (012), (104), (006), (110), (113), (202), (300) et (1112) dans un système hexagonal. Ces plans présente l'avantage d'être bien distincts les uns des autres et d'avoir des intensités aux moins cinq fois supérieures au bruit de fond. De plus, les plans (006), (300) et (1112) apportent un maximum de précisions dans l'affinement car ces plans sont parallèles pour les deux premiers et subparallèles pour le dernier, au repère du réseau cristallin.

Une première étape de validation a été nécessaire afin de s'assurer du niveau de précision de la méthode d'affinement utilisée. Pour ce faire, les unités de maille de l'ensemble des cristaux de calcite présentes dans la base de données cristallographiques online RRUFF (supportée par le département géosciences de l'université d'Arizona) ont été recalculées. Les valeurs initiales et calculées dans ce travail sont présentes dans le tableau

(II.1). La méthode d'affinement des paramètres de maille pour ces travaux est considérée précise à la troisième décimale pour les paramètres cristallins et à une décimale pour l'estimation du volume de maille. Les valeurs de référence ont été retrouvées à ce niveau de précision alors que les données de base étaient plus précises. La méthode d'affinement utilisée permet de retrouver les valeurs des paramètres cristallins a et c de référence avec une confiance sur la précision jusqu'à la troisième décimale et à la première pour le volume de maille.

Tableau I.1 : Comparaison des résultats d'affinements des calcites de la base de données RRUFF avec la méthode d'affinement utilisée dans cette étude.

RRUFF ID:	Composition	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)
		RRUFF database			Paramètres calculées		
R040070	$Ca_{0,99}Mg_{0,01}CO_3$	4,9869(1)	17,0496(1)	367,21(1)	4,985(1)	17,049(6)	367,0(2)
R040170	$Ca_{0,99}Mg_{0,01}CO_3$	4,98284(9)	17,0984(9)	367,65(2)	4,984(1)	17,104(3)	368,0(1)
R50048	$Ca_{0,99}Zn_{0,01}CO_3$	4,9793(1°	17,0244(9)	365,55(2)	4,979(2)	17,102(10)	367,1(4)
R050009	$Ca_{1.00}CO_3$	4,9892(1)	17,0620(6)	367,81(2)	4,988(1)	17,059(4)	367,5(2)
R050127	$Ca_{1.00}CO_3$	4,98840(7)	17,0568(3)	367,58(1)	4,990(1)	17,063(2)	368,0(1)
R050128	$Ca_{1.00}CO_3$	4,99013(8)	17,0690(3)	368,09(1)	4,992(1)	17,077(3)	367,8(3)
R050130	$Ca_{1.00}CO_3$	4,9903(1)	17,0652(4)	368,03(1)	4,991(1)	17,07(3)	368,3(3)
R050307	$Ca_{1.00}CO_3$	4,9866(3)	17,052(1)	367,21(3)	4,990(1)	17,062	367,8(2)

3.6 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur une ATG Setaram DSC 32 (Figure II.3) à l'institut de chimie moléculaire des matérieux d'Orsay (ICMMO). Ces expériences consistent à mesurer la variation de masse en fonction d'une rampe de température préétablie et à déterminer l'évolution massique des échantillons au cours d'expériences de chauffage. Elles ont duré plusieurs heures et sont sujettes à deux types de dérive : la dérive de la poussée d'Archimède et une dérive sur la mesure de la masse au cours du temps (sur des temps très longs). Par conséquent, des expériences à vide (ou « blancs d'expérience ») ont été réalisées pour corriger ces effets.

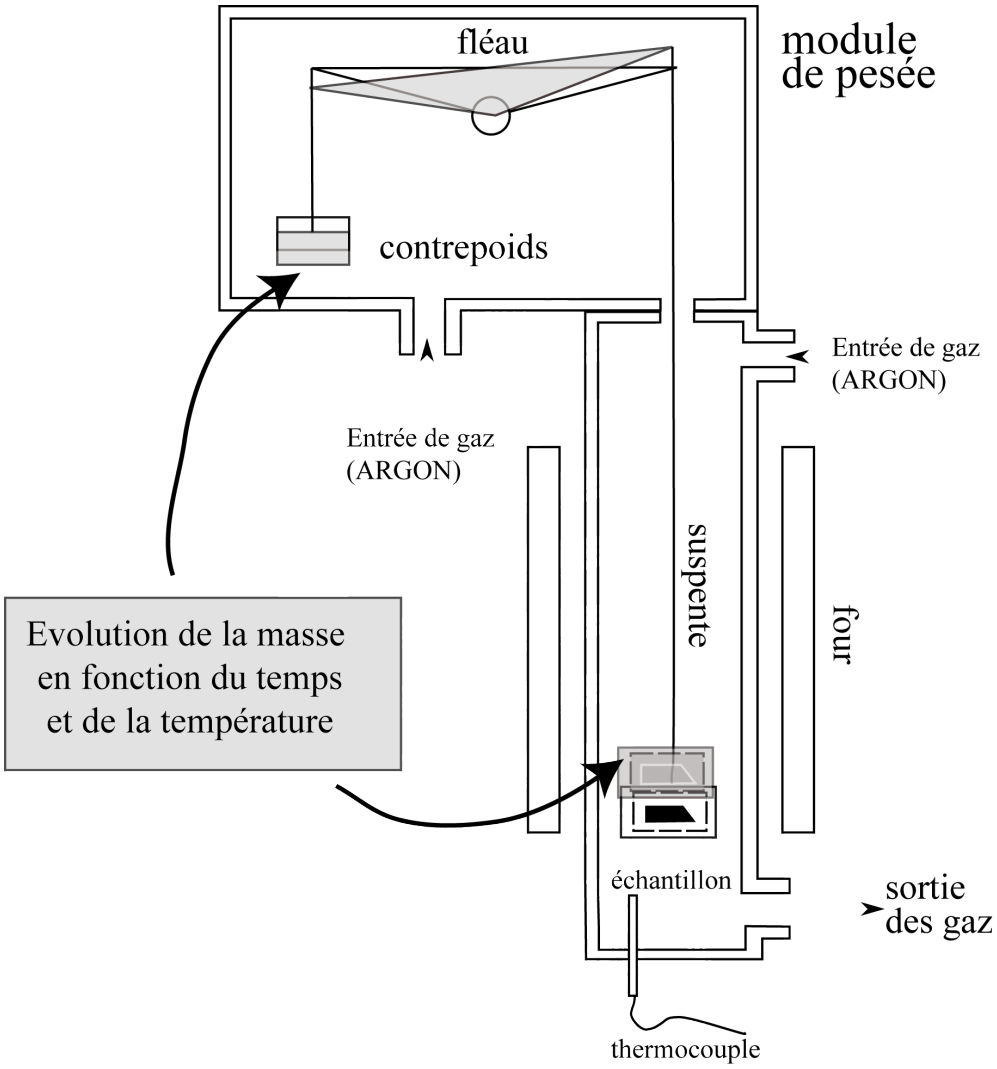

Figure I.3 : Schéma d'un appareil ATG type SETARAM DSC 32.

4. Analyse des isotopes stables

Les compositions en $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ de 38 échantillons représentant les phases de remplissage identifiées ont été mesurées. Ces analyses permettent d'avoir des informations sur l'origine des eaux et sur les conditions d'équilibre entre la roche encaissante et les fluides minéralisateurs des calcites de remplissage.

La préparation des échantillons est basée sur le protocole définit par McCrea (1950) et Al-aasm et al. (1990). Il consiste à broyer finement l'échantillon, à l'introduire dans un tube en verre type "doigts de gant" et à verser dans la seconde partie du tube de l'acide phosphorique purifié au préalable par chauffage sous vide. Le vide est ensuite réalisé dans ce tube. Le dispositif est placé dans un bain marie thermostaté à 25°C. Une fois l'équilibre de température atteint entre le porte-échantillon et le milieu ambiant, l'acide est renversé sur l'échantillon pour commencer sa dissolution qui durera 24 heures environ. La dissolution entraine la libération de CO_2, phase "porteuse" de l'information $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ de l'échantillon. Ce CO_2 est ensuite piégé dans une ligne d'extraction sous vide dans un second porte-échantillon en verre par de l'azote liquide afin d'être analysé par spectrométrie de masse.

Ces analyses ont été réalisées sur un spectromètre VG SIRA 10 au laboratoire IDES à Orsay. L'erreur analytique sur ces analyses est de 0,1 ‰ pour les données de $\delta^{13}C$ et de 0,2 ‰ pour les données de $\delta^{18}O$.

5. Dosage des éléments mineurs et traces

L'ensemble des données élémentaires présentes dans ce travail a été analysé par un spectromètre de masse couplé à une torche à plasma ou ICP-QMS (X série II CCT, Agilent) au Laboratoire des Sciences du Climat de l'Environnement (LSCE) à Gif sur Yvette. La détermination des concentrations a été réalisée par deux approches méthodologiques : (1) la dilution isotopique pour l'obtention des données d'uranium et de thorium (Evans et al., 2005) relatives aux mesures d'âges (U-Th-Sm)/He et (2) la méthode de standard externe (Lea et Martin 1996, Rosenthal et al., 1999, Harding et al., 2006) pour l'obtention des compositions en éléments mineurs tels que le magnésium, le manganèse et le strontium et en éléments traces tels que les éléments des terres rares.

Dans cette thèse, nous avons adapté les deux protocoles afin de réaliser sur les mêmes échantillons les analyses (U-Th-Sm)/He et la détermination des informations géochimiques. Dans un premier temps, la technique de dilution isotopique et la technique de standard externe ont été réalisées sur une même solution enrichie en ^{235}U et ^{230}Th. Seulement il était nécessaire de trouver un compromis de sensibilité pour ces deux techniques ce qui amoindrissait l'efficacité de chacune. Il s'est donc avéré plus pertinent d'utiliser ces deux méthodes séparément à partir de la même solution-mère.

5.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont dissous dans un volume d'acide nitrique commercial à 5 mol/l afin d'être analysés par ICP-QMS. En milieu fortement acide, l'échantillon sous forme $CaCO_3$ ou CaO (phase obtenue après extraction de l'hélium à haute température), se dissocie et libère ces éléments constitutifs en solution selon les réactions suivantes :

$$CaCO_3 + H_3O^+ = Ca^{2+} + CO_2 + 2H_2O$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)$$

$$Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2OH^-$$

L'étalonnage de la méthode de dosage par standard externe nécessite que chaque solution analysée soit concentrée à 40% de Ca (100 ppm) afin d'optimiser la justesse de l'analyse et de limiter les corrections après analyse. Pour l'(U-Th-Sm)/He, toutes les solutions finales contenaient 100 ppm de Ca, afin d'avoir toujours les mêmes conditions analytiques et de ne pas saturer les collecteurs de l'ICP-QMS. Plus spécialement, pour la méthode de dissolution isotopique, les volumes d'acide introduits sont donc définis en fonction des concentrations de calcium afin que celles-ci soient comprises entre 1000 et 5000 ppm pour la première solution et soient de 100 ppm de Ca pour la deuxième solution (Figure II.4).

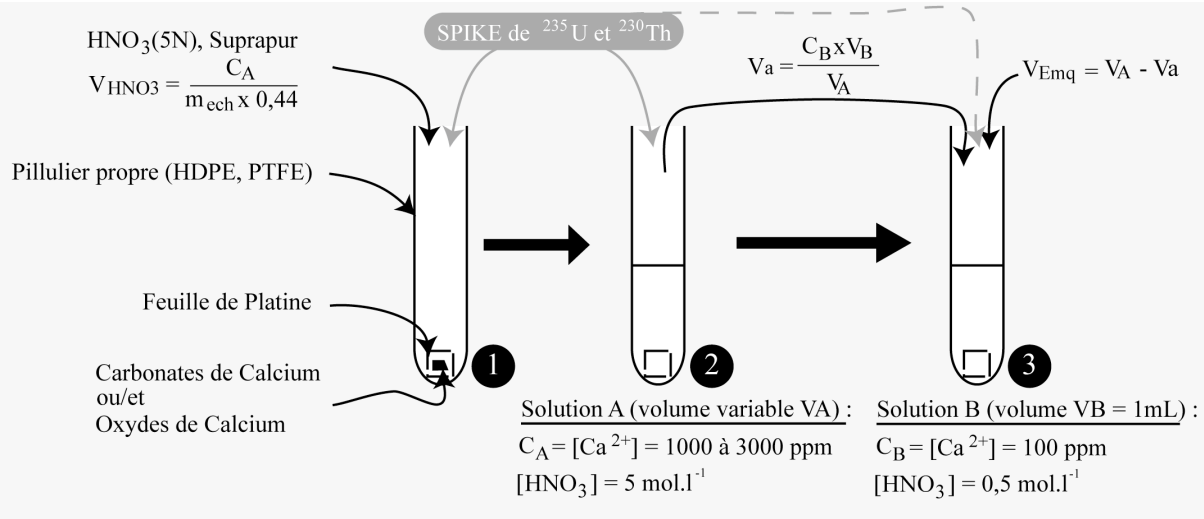

Figure I.4 : Protocole de préparation des échantillons par dissolution pour le dosage des éléments mineurs et traces par l'ICP-QMS. Le détail des calculs de dilution est également mentionné. L'ajout de spike a été réalisé soit dans l'étape 1 soit dans l'étape 2.

Dans le cadre de la méthode de dilution isotopique, il n'est pas nécessaire de respecter ce prérequis. Toutefois il ne faut pas dépasser des concentrations de 500 ppm au risque de saturer les collecteurs de l'ICP-QMS et de diminuer la sensibilité d'analyse.

Toutes les étapes de chimie ont été réalisées en salle grise ou blanche de chimie (à IDES ou au LSCE). Les risques de contamination externe y sont réduits par surpression d'air filtré.

5.2 Dosage par dilution isotopique

La détermination des concentrations d'^{238}U et ^{232}Th pour la datation (U-Th-Sm)/He a été réalisée par la méthode de dilution isotopique. Cette méthode permet l'analyse de l'uranium et du thorium à de faibles quantités avec une précision de l'ordre du pourcent. Une méthode similaire à celle développée pour l'apatite, le zircon et la fluorite par Evans et al. (2005) a été utilisée. Il s'agit d'ajouter un volume d'acide enrichi en ^{235}U et ^{230}Th dans la solution A ou B (Figure II.4). Ces isotopes sont intéressants car ils sont très peu abondants dans les deux cas.

Le principe de cette méthode est de mesurer la différence entre le rapport isotopique ^{235}U/^{238}U naturel de l'uranium et son rapport isotopique ^{235}U/^{238}U modifié expérimentalement par l'ajout de la solution enrichie. Le calcul de la concentration en uranium est basé sur la formule classique de dilution isotopique :

$$^{238}U_{ech} = {}^{235}U_{spike} X \frac{\left(RU_{mel} - RU_{spike}\right)}{\left(RU_{nat} - RU_{ech}\right)}$$

avec $^{235}U_{spike}$ la quantité de spike introduite, RU_{mel} le rapport de ^{235}U/^{238}U de l'échantillon spiké, RU_{spike} le rapport de la solution spikée, et RU_{nat} le rapport naturel (^{235}U/^{238}U = 1/137,88).

Dans le cas du thorium, élément mono-isotopique, les concentrations se déterminent de la façon suivante :

$$^{232}Th_{ech} = ^{232}Th_{spike} X \frac{\left(RTh_{spike} - RTh_{mel}\right)}{\left(RTh_{mel}\right)}$$

avec $^{232}Th_{spike}$ la concentration de spike introduite, RTh_{mel} le rapport de $^{230}Th/^{232}Th$ de l'échantillon spiké, RTh_{spike} le rapport de la solution spikée.

5.3 Dosage par standard externe

5.3.1 Principe

L'analyse des concentrations par standard externe par ICP-QMS consite à convertir des signaux électriques par unités de temps en concentrations élémentaires acquises.. Les courbes de calibration destinées aux carbonates sont réalisées à partir de solutions allant de 1 ppm à 1000 ppm de calcium. La meilleure résolution analytique est assurée pour des concentrations de 100 ppm (ou 40% de calcium).

Les moyens de contrôle de qualité du passage des " coups " à des " concentrations " nécessitent d'employer des solutions dont le contenu élémentaire est connu. Pour ce faire quatre standards certifiés, JCP1, JCT1, ARAG-AK et BAM, basés sur une matrice calcium de 100 ppm, permettent de corriger d'éventuelles dérives analytiques. Par exemple, la dérive de la concentration de référence en calcium et les dérives sur certains éléments causés par des interférences isobariques ou d'autres problèmes de mauvaises estimations peuvent être corrigées.

La figure II.5 présente quatre évolutions du dosage du calcium du standard JCP1 en fonction du temps sur quatre journées d'analyse. Dans les diagrammes, le temps 0 correspond à la fin de l'étalonnage des courbes de calibration. Entre deux standards se trouvent approximativement dix analyses d'échantillon. Les concentrations sont exprimées en pourcentages ; 40% équivaut à 100 ppm de calcium. Le diagramme (A) présente une évolution en « dents de scie » des concentrations en calcium avec une fréquence de passage de JCP-1 d'environ 40-50 minutes. Le diagramme (B), pour approximativement le même temps de passage, présente une quasi constance au cours du temps. Le diagramme (C) présente une forte dérive ascendante en calcium au cours de la session d'analyse avec des temps de passage d'environ 20 minutes. Le diagramme (D) présente une bonne précision analytique jusqu'à 100 minutes avec une dérive en fin d'expérience. Le temps de passage entre chaque standard était d'environ 20 minutes.

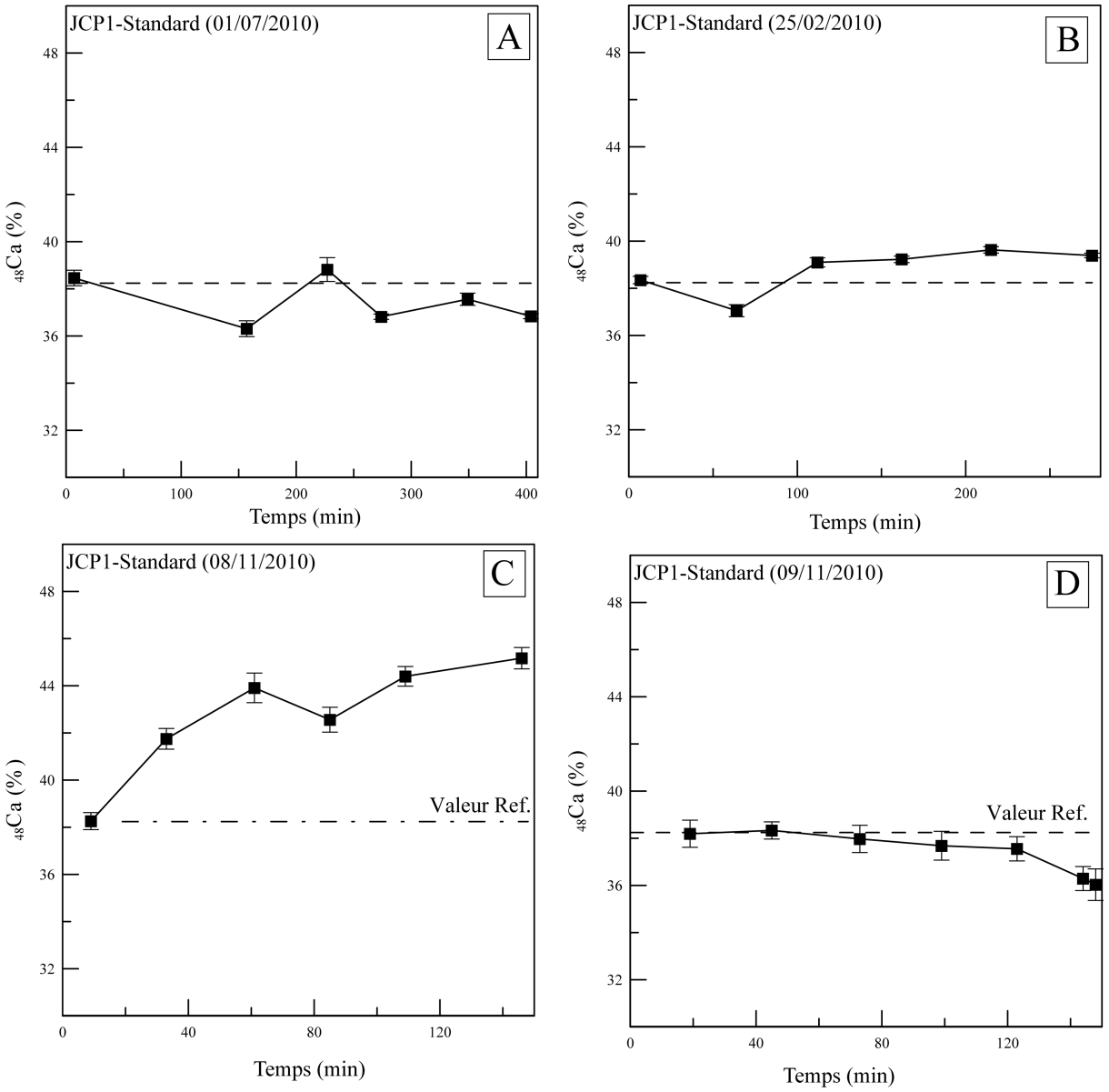

Figure I.5 : Dérive du dosage du calcium, sur le standard certifié JCP-1 par ICP-QMS lors de 4 sessions d'analyses.

De telles dérives affectent les résultats des dosages sur les échantillons. Il est alors nécessaire d'effectuer un calcul de dérive pour chaque échantillon par rapport à chaque standard. Les éléments mineurs sont encadrés par la solution standard JCP-1 élément par élément, alors que les éléments traces sont encadrés par les concentrations en barium et en uranium de la même solution.

5.3.2 Limite, reproductibilité et justesse

La technique d'analyse par standards externes est basée sur le principe suivant : l'échantillon de calcite de formule $CaCO_3$ contient 100 % de calcium (donc 40% en masse), et les incorporations de magnésium, de strontium dans le réseau cristallin ne sont pas considérés. Or les corrections de la dérive en calcium des standards impliquent que chaque

échantillon soit constitué de 100 ppm de calcium. Cette normalisation peut générer des biais dans la mesure des concentrations. Pour palier à ce problème, certains auteurs ne se servent pas des concentrations absolues mais des rapports avec le calcium (Marchitto et al. 2006) tel que le rapport Mg/Ca, Sr/Ca, ou ETR/Ca (ETR : éléments des terres rares ou REE (Rare earth elements). Dans notre cas nos échantillons sont normalisés à 100 ppm (40%) de calcium, ce qui équivaut à utiliser le rapport Mg/40%, Sr/40% et ETR/40%. Cependant, pour les échantillons étudiés la somme Mg + Mn + Sr + ETR est de 0,3 % ce qui est négligeable, permettant ainsi d'utiliser cette méthode avec confiance.

Tableau I.2 : Valeurs moyennes des standards certifiées avec les valeurs mesurées par ICP-QMS. Les données encadrées présentent des écarts supérieurs à 10%.

Eléments	**JCP-1**	**σ**	Ref.	**JCT-1**	**σ**	Réf.	**ARAG-AK**	**σ**	Réf.	**BAM**	**σ**	Réf.
Nombre d'analyses	**(n=42)**			**(n=13)**			**(n=14)**			**(n=19)**		
^{24}Mg (ppm)	**994**	**40**	972	**313**	**12,1**	295	**614**	**42**	663	**189,7**	**4,2**	183
^{55}Mn (ppm)	**0,73**	**0,05**	0,68	**0,21**	**0,01**	0,38	**23**	**1**	26	**2,7**	**0,1**	-
^{88}Sr (ppm)	**7579**	**331**	7240	**1506**	**85**	1410	**2658**	**178**	2368	**170,2**	**8,3**	173
^{139}La (ppb)	**39,6**	**3,9**	39,6	**9,5**	**1,0**	9,0	**149**	**32**	-	**1,33**	**0,66**	-
^{140}Ce (ppb)	**32,4**	**5,9**	32,4	**17,0**	**1,1**	15,3	**320**	**75**	-	**2,33**	**0,66**	-
^{141}Pr (ppb)	**6,9**	**1,1**	6,9	**1,8**	**0,2**	1,6	**41**	**8**	-	**0,14**	**0,10**	-
^{146}Nd (ppb)	**28,6**	**3,2**	28,6	**7,0**	**0,6**	6,3	**181**	**26**	-	**0,47**	**0,41**	-
^{147}Sm (ppb)	**6,1**	**0,9**	6,1	**1,5**	**0,2**	1,3	**80**	**8**	-	**0,28**	**0,22**	-
^{153}Eu (ppb)	**7,4**	**1,3**	7,4	**-**	**-**	-	**-**	**-**	-	**-**	**-**	-
^{157}Gd (ppb)	**1,3**	**0,3**	1,3	**0,3**	**0,1**	1,4	**31**	**3**	-	**0,04**	**0,02**	-
^{159}Tb (ppb)	**8,1**	**1,0**	8,1	**1,8**	**0,2**	0,2	**204**	**19**	-	**0,10**	**0,11**	-
^{163}Dy (ppb)	**2,1**	**0,4**	2,1	**0,4**	**0,1**	1,4	**40**	**4**	-	**0,02**	**0,01**	-
^{165}Ho (ppb)	**6,5**	**1,0**	6,5	**1,4**	**0,2**	0,4	**115**	**10**	-	**0,08**	**0,04**	-
^{166}Er (ppb)	**1,0**	**0,2**	1,0	**0,2**	**0,1**	1,1	**15**	**2**	-	**0,00**	**0,07**	-
^{169}Tm (ppb)	**6,2**	**1,0**	6,2	**1,6**	**0,2**	0,2	**103**	**8**	-	**0,07**	**0,11**	-
^{174}Yb (ppb)	**6,3**	**1,0**	5,3	**1,6**	**0,2**	1,2	**103**	**8**	-	**0,06**	**0,04**	-
^{175}Lu (ppb)	**1,1**	**0,3**	0,9	**0,26**	**0,03**	0,2	**14**	**2**	-	**0,02**	**0,01**	-

Dans cette étude, les incertitudes considérées sont de 5 % d'erreur pour les analyses des éléments majeurs et 10 % d'erreur sur les éléments traces avec des valeurs de 20 % pour les valeurs les plus faibles. Les incertitudes des éléments majeurs et traces sont déterminées à partir des valeurs moyennes des standards JCP-1, JCPT-1, Arag-Ak et Bam obtenues pour l'ensemble des analyses réalisées lors de cette thèse (Tableau II.2). Ces incertitudes sont équivalentes à celles obtenues par Bourdin et al. (2011) dont les analyses se sont déroulées dans le même intervalle que les analyses présentes dans ce manuscrit. On y retrouve également les mêmes irrégularités présentes dans les terres rares lourdes (Figure II.6) qui peuvent correspondre à des problèmes d'interférences.

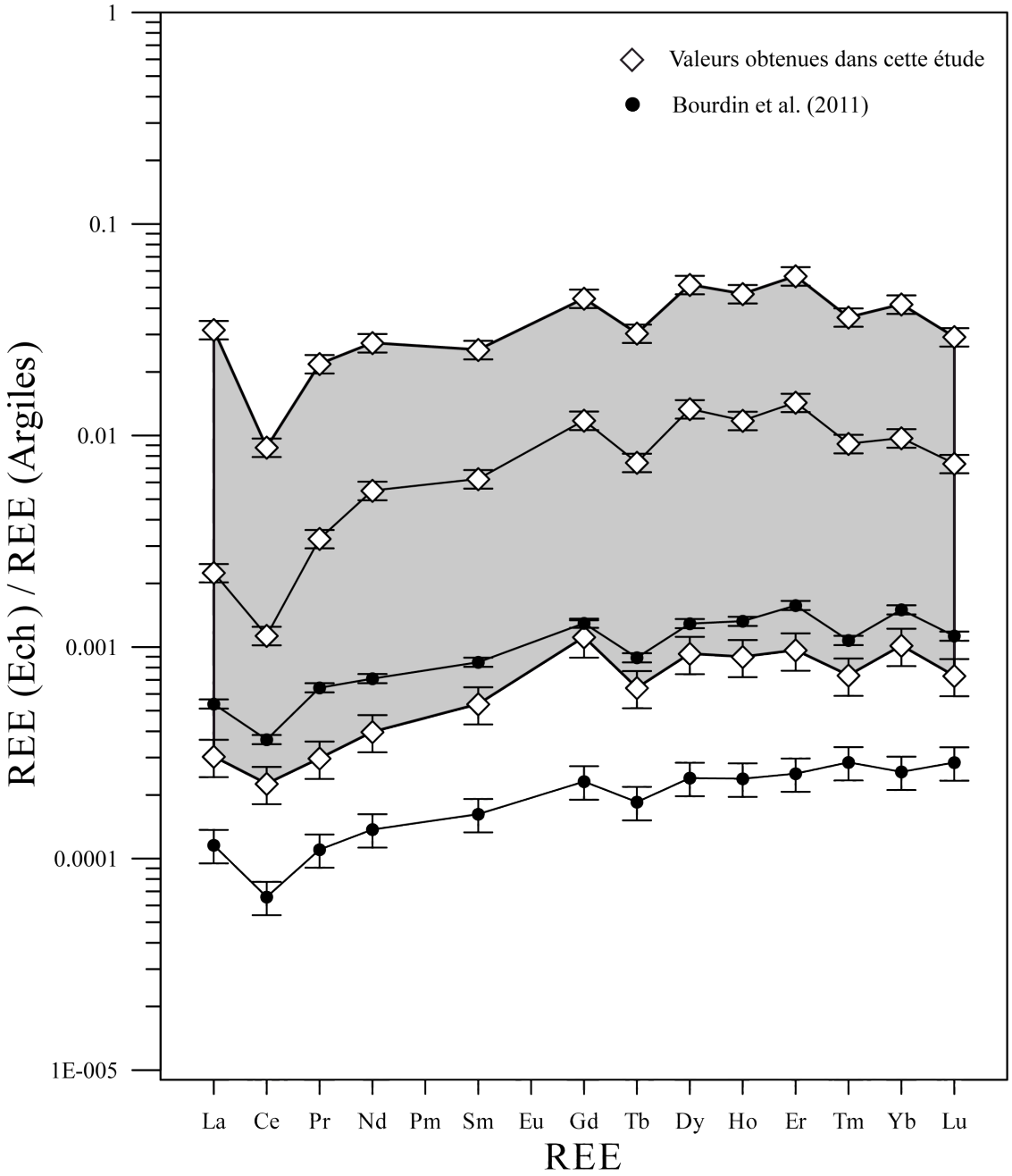

Figure I.6 : Diagramme de spectres des élements des terre rares (ETR) normalisé aux argiles (Sholkovitz et al. 1999) avec les incertitudes (±1σ). Il y est représenté, en blanc, trois de cette étude et en noir, deux échantillons, obtenus par Bourdin et al. (2011) sur des carbonates. Dans les deux études les analyses ont été réalisées sur le même appareil durant la même période avec un protocole quasi-similaire. Les trois échantillons présentés correspondent à différentes gammes de concentration mesurées sur les remplissages étudiés dans la zone de faille de Gondrecourt. La zone grisée couvre l'ensemble des concentrations mesurées sur les échantillons de la zone discutée dans cette étude.

5.4 Dosage par spectrométrie par absorption atomique

Des analyses complémentaires en strontium et magnésium ont été obtenues par spectrométrie par absorption atomique. Ces analyses se sont déroulées au laboratoire IDES sur un spectromètre AA240FS (Varian).

Le principe de cette technique est de vaporiser un échantillon sous forme liquide dans une flamme au mélange de gaz d'oxydation et de gaz combustible ou air-acétylène. Une lumière traverse la flamme avec des longueurs d'ondes correspondantes aux éléments dosés. Cette longueur est modifiée en fonction de la solution, qui est plus ou moins enrichie en éléments. Une courbe de calibration, préalablement établie permet de déterminer les concentrations élémentaires des solutions vaporisées. Cette courbe de calibration a été réalisée avec des solutions standards situées tous les cinq échantillons. L'erreur analytique est d'environ 5 %. Les gammes de concentrations idéales des éléments dosés doivent être comprises entre 0,1 et 1 ppm. Les matrices des solutions sont également fonction de l'élément analysé. Les solutions pour l'analyse du magnésium et du strontium étaient en acide nitrique de molarité voisine de 1 mol/L.

6. Mesure des concentrations d'hélium

En 2008 (1er année de thèse), une nouvelle ligne d'extraction, de purification et d'analyse des concentrations d'hélium a été conceptualisée et développée pour toutes phases minérales. Cette installation a été utilisée pour l'ensemble des analyses des concentrations d'hélium présentes dans cette thèse (Figure II.7).

La ligne d'extraction d'hélium est composée par des éléments en acier-inox de diamètre ½ pouce raccordés entre eux par des technologies ultra-vide (CF et Swagelok) et des vannes pneumatiques à soufflet (Swagelok). Le vide est assuré par un ensemble de pompes à vide permettant de descendre à un vide de 10^{-8}-10^{-9} mbar (pompe primaire, pompe turbo moléculaire et pompe ionique). À ceci s'ajoutent des systèmes de purification comme des pièges physicochimiques (getter, charbon actif refroidit à la température de l'azote liquide, four à mousse de titane). Le tout est connecté à un spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer). L'intérêt principal d'une ligne en acier-inox est que sa porosité à l'He est extrêmement faible et que le signal de ^{4}He résiduel est quasi-nul. Dans ces conditions, il est possible de mesurer des faibles concentrations d'hélium extrait des minéraux par chauffage.

La mesure d'hélium sous vide est très dépendante de la pression partielle d'hélium. De plus les gaz accessoires peuvent affecter la sensibilité du spectromètre de masse quadripôle, ou interférer avec certaines masses importantes pour l'analyse. C'est pourquoi l'ensemble des gaz majeurs comme le H_2, l'H_2O, l'Ar, le CO_2 sont purifiés.

Le spectromètre de masse quadripolaire analyse les gaz présents dans une enceinte sous vide, par ionisation, accélération et sélection des éléments en fonction de leur rapport de masse sur charge. Une fois ionisés, les atomes sont accélérés dans un champ magnétique généré par deux paires d'électrodes métalliques. Ce champ magnétique imprime une direction hélicoïdale aux éléments ionisés qui finissent leurs trajectoires sur les collecteurs. Un multiplicateur d'électron à 850 V a été utilisé pour les expériences. Les signaux résultants sont des signaux électriques en ampères. La non linéarité de la source en terme d'analyse (ionisation, accélération,…) demande un protocole particulier d'analyse par dilution isotopique qui sera détaillé ci-dessous.

6.1 Extraction de l'hélium

Deux méthodes d'extraction de l'He des minéraux par chauffage ont été utilisées à l'aide d'une lampe chauffante ou d'un laser infrarouge. Ces méthodes permettent de chauffer l'échantillon entre 60°C et 800°C pour la lampe et jusqu'à des températures supérieures à 1100°C pour le laser. Pour les deux systèmes d'extraction, l'échantillon est pesé puis emballé dans une feuille de platine (0,01 mm, 99,9% Pt). Ceci permet d'obtenir une homogénéité dans le chauffage de l'échantillon.

(1) Extraction par laser

Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon en cuivre (neuf positions, plus trois positions pour les standards d'apatite). Le dispositif est positionné dans une enceinte ultra-vide et surmonté d'une fenêtre en saphir permettant de laisser passer le rayon laser. L'enceinte repose sur une platine mobile en X et Y permettant le déplacement automatique des échantillons devant le laser qui est fixe. Les échantillons sont ensuite chauffés par absorption du faisceau lumineux produit par le laser dopé à l'Ytterbium d'une puissance maximale de 10 watt et de 70 µm de rayon au point focal. Le positionnement du laser est ajusté à l'aide d'une caméra optique montée sur un microscope. Ce système permet l'acquisition d'images en direct lors du chauffage et permet une régulation de la température de chauffage. Une calibration couleur-température a été effectuée pour des températures entre 950 et 1150 °C. Pour la datation (U-Th-Sm)/He sur calcite, l'intensité du laser est ajustée pour atteindre des températures supérieures à 1000°C.

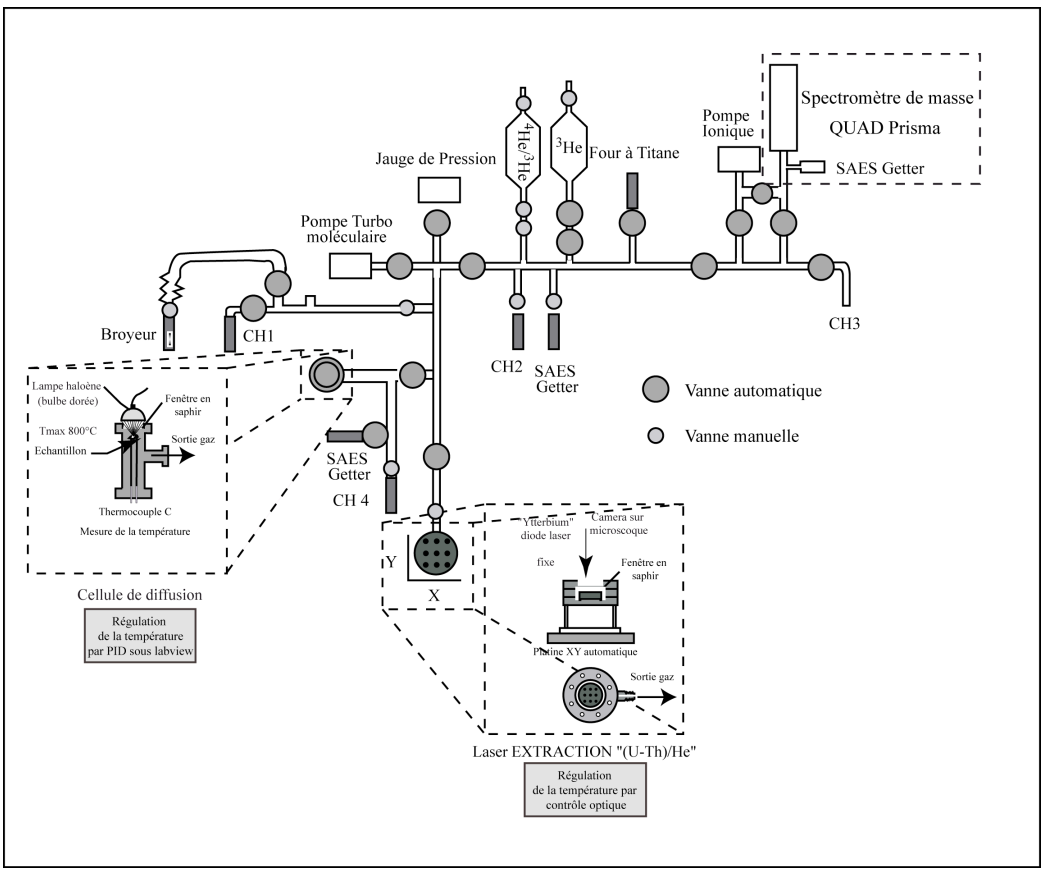

Figure I.7 : Schéma de la ligne d'extraction d'hélium qui a permis la réalisation des analyses hélium sur l'ensemble des échantillons présentés dans ce travail.

Les temps de chauffage des échantillons de calcite inférieurs à 20 mg environ étaient de 5 minutes et pour les échantillons supérieurs à 20 mg, de 30 minutes. Les échantillons ont été chauffés au minimum deux fois jusqu'à ce que les niveaux d'hélium extrait aient atteint le niveau du blanc. Dans la grande majorité des cas, les échantillons arrivaient à ce niveau en deux paliers.

(2) Extraction par lampe chauffante (cellule de diffusion)

La deuxième méthode est inspirée du système de cellule de diffusion développé par Farley et al. (1999). L'échantillon est empaqueté dans une feuille de platine, est positionné sur un thermocouple de type C et est enveloppé dans une deuxième feuille de platine. Un deuxième thermocouple de même type est introduit entre les deux feuilles ce qui permet la mesure de la température. La cellule de diffusion est fermée par une fenêtre en saphir permettant le passage du faisceau lumineux créé par une lampe halogène de 150 W munie d'un bulbe doré. Ce dispositif permet d'atteindre des températures de 800°C. La température est régulée et stabilisée à ±2°C en direct par PID à partir du logiciel labview. Les températures de consigne sont atteintes en moins de 2 min pour des rampes ascendantes de basses températures 60-100°C et pour des gradients maximum de 50°C par palier. Pour des paliers à plus fort gradient, la régulation est plus longue comprise entre 2 et 4 minutes. La stabilisation était optimale que ce soit pour des paliers de 60 minutes ou de 25 minutes.

6.2 Méthodes de purification

Le dégazage des échantillons de calcite libère en plus de l'^{4}He, de l'eau, de l'argon et une quantité importante de CO_2. Il est donc indispensable de limiter la concentration des autres molécules en les piégeant. Deux grands types de piège sont utilisés : (1) les pièges cryogéniques tels que les charbons actifs refroidis dans de l'azote liquide et (2) les pièges (type SAES getter ou Four à Titane) qui agissent par chimiosorption pour les gaz actifs et pour l'absorption de l'hydrogène. Le gaz extrait est amené successivement sur ces différents pièges et y est purifié de la façon suivante.

Le gaz est mis en contact avec le charbon actif 1 (CH1) durant 20 min (Fig 1), ensuite le gaz est libéré dans le four à titane à chaud (800°C) pendant 5 minutes avec 25 minutes de refroidissement. L'ajout d'une quantité de ^{3}He connue (spikage) est effectué à cette étape. Le gaz est ensuite libéré 5 minutes sur le charbon actif 2 et 5 minutes sur le SAES Getter 707. Pour finir le gaz est libéré 5 minutes sur un dernier charbon actif (CH_3).

Dans le cas des expériences de diffusion, la cellule de diffusion est connectée à un getter supplémentaire et à un charbon actif lors du chauffage. Pour chaque étape d'extraction de gaz, celui-ci est libéré et connaît la même séquence de pièges qu'évoquée précédemment.

6.3 Spikage en ^{3}He

La mesure de concentration en ^{4}He est réalisée en utilisant la méthode de dilution isotopique par l'ajout d'un volume de ^{3}He connu. Ce volume de ^{3}He introduit est 100 à 1000 plus grand que le volume de ^{4}He afin que la pression totale lors de l'analyse soit régulé par la pression partielle d'hélium 3 :

$$\left[{}^{4}He_{ech}\right]=\left(\left(\frac{{}^{4}He_{ech}}{{}^{3}He_{spike}}\right)-\left(\frac{{}^{4}He_{blanc}}{{}^{3}He_{spike}}\right)_{blanc}\right).d.\left[{}^{3}He\right]$$

avec [$^4He_{ech}$] la concentration d'hélium de l'échantillon, [^3He] la concentration d'hélium 3 de la pipette, et d le facteur de discrimation de masse.

Chaque introduction de spike appauvrit la bonbonne de ^3He et une correction en fonction du nombre d'extraction de l'^3He est réalisée. Cette évaluation est estimée mathématiquement et calibrée par des passages réguliers de standards d'apatite. La valeur au mois d'août 2011 était de 2.10^{-7}cc STP.

Des analyses d'apatite standard (apatite de Durango, apatite de Limberg, et un standard interne FOR3) ont été réalisées au sein de chaque série d'analyses afin de tester la reproductibilité et la justesse des analyses d'hélium. La déviation des âges des cristaux d'apatite de Durango et Limberg depuis la calibration du standard d'hélium 3 et la calibration de la pipette de spike sont présentées dans la figure II.8. Les âges moyens mesurés (corrigés de l'éjection alpha) sont de 16,8 ± 1,4 Ma (n=60) pour les cristaux d'apatites de Limberg (Kraml et al. 2006), de 31,1 ± 1,5 Ma (n=61) pour les cristaux d'apatites de Durango (31,1 ± 1 Ma) (McDowell et al., 2004), et de 113,3 ± 12,4 (n=60) pour le standard interne au laboratoire FOR3. La dispersion des données diminue au cours du temps.

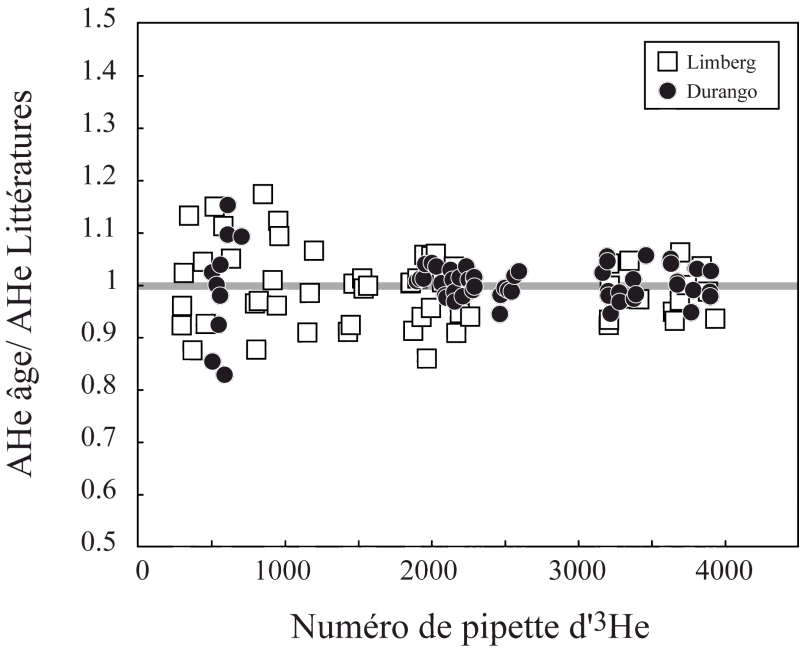

Figure I.8 : Evolution des écarts sur l'analyse des standards par rapport aux valeurs de la littérature en fonction du numéro de pipette d'hélium 3 au laboratoire He de l'UMR IDES.

6.4 Contrôle de qualité

Plusieurs gaz correspondant aux masses 2, 3, 4, 5, 18, 40 et 44 sont analysés, ces masses sont associées respectivement à H_2, HD ou ^3He, ^4He, la ligne de base (5), H_2O, ^{40}Ar et $^{44}CO_2$. Ces analyses permettent d'effectuer un contrôle de qualité sur l'analyse en cours afin d'identifier les éventuelles contaminations ou problèmes de pression partielle trop élevée. D'autre part, un gaz standard de rapport de $^4He/^3He$ de 0,055 est analysé 2 à 3 fois par jour

afin de prendre en compte la discrimination de masse lorsque cela est nécessaire.Des mesures de blanc ($^4He_{blanc}/^3He_{spike}$) sont également réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons. Lors de ces analyses, les blancs en ^4He étaient inférieurs à 0,1 ncc (quelque soit la température). Les blancs ont été réalisés pour des températures allant de 80 à 700°C .

6.5 Expériences de diffusion

Les expériences de diffusion nécessitent de mesurer à différentes températures, pour un temps donné, l'hélium libéré pour un échantillon. Le protocole le plus fiable est de réaliser les analyses dans la continuité. Cela implique qu'il faille séparer la cellule de diffusion du reste de la ligne. Pendant que le gaz extrait est purifié, l'échantillon continue donc à dégazer dans la cellule fermée. Cela peut entraîner des contaminations mineures avec le spike d'hélium 3 précédent. Pour les expériences de diffusion sur calcite, la cellule a été pompée deux minutes avant le passage à l'étape de chauffe suivante. La perte d'hélium durant ces deux étapes d'analyse a été calculée en estimant que la fraction d'hélium perdue est équivalente au pourcentage d'hélium libéré pendant le pompage de la cellule.