# Influence des propriétés cristallochimiques de la calcite sur la diffusion de l'hélium et essai de datation (U-Th-Sm)/He de calcite filonienne et de remplissage de brèche

Alexandre Cros

▶ **To cite this version:**

Alexandre Cros. Influence des propriétés cristallochimiques de la calcite sur la diffusion de l'hélium et essai de datation (U-Th-Sm)/He de calcite filonienne et de remplissage de brèche. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112114 . tel-00719709

**HAL Id: tel-00719709**
**https://theses.hal.science/tel-00719709**

Submitted on 20 Jul 2012

**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.

UNIVERSITÉ PARIS SUD

Comprendre le monde, construire l'avenir®

IDES Interactions et Dynamique des Environnements de Surface

# UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : *MIPEGE 534*

Laboratoire IDES

***DISCIPLINE** Géologie/Géochimie*

**THÈSE DE DOCTORAT**

soutenue le 02/07/2012

par

**Alexandre CROS**

IINFLUENCE DES PROPRIETES CRISTALLOCHIMIQUES DE LA CALCITE SUR LA DIFFUSION DE L'HELIUM ET ESSAI DE DATATION (U-Th-Sm)/He DE CALCITE FILONIENNE ET DE REMPLISSAGE DE BRECHE.

**Composition du jury :**

| | | |
|---|---|---|
| **Directeur de thèse :** | **Maurice PAGEL** | **Professeur (Laboratoire IDES, Orsay)** |
| **Co-directeur de thèse :** | **Cécile GAUTHERON** | **Maitre de conférence (Laboratoire IDES, Orsay)** |
| *Président du jury :* | *Philippe SARDA* | *Professeur (Laboratoire IDES, Orsay)* |
| *Rapporteurs :* | *Raphaël PIK* | *Directeur de recherche (CRPG,Vandoeuvrelès Nancy)* |
| | *Bernard LAVIELLE* | *Directeur de recherche (CENBG, Gradignan)* |
| *Examinateurs :* | *Anne BATTANI* | *Ingénieur de recherche (IFP, Rueil Malmaison)* |

# Résumé

La datation des carbonates est un enjeu important en géosciences car ces minéraux sont présents dans tous les grands cycles superficiels terrestres. Actuellement, l'âge de formation des cristaux de calcite de failles peut être déterminé par la méthode de déséquilibre U-Th ou par la méthode U-Pb. La potentialité de la méthode (U-Th-Sm)/He a été envisagée à partir des premiers résultats de diffusion de l'hélium dans les carbonates (Copeland et al. 2007) qui montrent que l'hélium est rétentif à basse température, inférieure à 70°C. Le développement de cette méthode nécessite une identification des propriétés cristallochimiques et du comportement de la calcite afin de discuter la validité des âges obtenus.

Une zone de déformation au contact d'une faille normale du fossé d'effondrement de Gondrecourt à Augeville (Est du bassin de Paris) et des cristaux de calcite géodique des argilites de Tournemire (Aveyron) ont été étudiés. Une étude pétrographique et géochimique (analyse des isotopes stables $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ et des éléments mineurs et traces) a permis d'identifier les phases de remplissage de la zone de déformation d'Augeville. Sur les phases de remplissages une étude cristallographique par DRX (diffraction des rayons X) et ATG (analyse thermogravimétrique) a permis d'identifier les propriétés mécaniques de la calcite à différentes températures. Des expériences de diffusion de l'hélium ont été conduites selon un protocole différent de celui de Copeland et al. (2007) : temps de chauffage inférieur à 12 heures au lieu de paliers de chauffage de plusieurs heures à semaines. Des datations (U-Th-Sm)/He ont été réalisées sur toutes les phases de remplissage de la zone de déformation ainsi que sur les cristaux géodiques de Tournemire.

Les résultats pour Gondrecourt mettent en évidence une zone de déformation à remplissage calcitique pluriphasée qui marque chaque étape de l'évolution tectonique de la zone. Il s'agit majoritairement de remplissages de brèches hydrauliques à brèches chaotiques avec, pour finir, la mise en place de filons. Sur ces minéralisations les résultats cristallochimiques montrent que lorsqu'ils sont soumis à une température croissante, de température ambiante à 400°C, ou sur le long terme à 200°C, il y a un accroissement du nombre de microfissures qui aboutit à la formation de clivage. L'évolution cristallochimique sous l'effet de la température présente des modifications structurales pour chacune des phases étudiées. Les expériences de diffusion dépendent de ces microfissures et de cette évolution microstructurale. Ces résultats mettent en évidence les mécanismes de diffusion de l'hélium dans la calcite à travers de multiples domaines de diffusion différents de la taille du grain.

Ces domaines de diffusion dépendent de l'état microstructural de l'échantillon. Les résultats de datation (U-Th-Sm)/He présentent une large dispersion de 0,1 Ma à 35 Ma pour la zone de déformation de Gondrecourt et de 0,4 Ma à 20 Ma pour les cristaux géodiques de Tournemire. La variation des âges est en partie liée à la position des cristaux de calcite dans la succession paragénétique qui entraine un continuum de fracturation qui génère de multiples domaines de diffusion dans les cristaux de calcite.

Mots clés : Calcite de faille, Cristallochimie, Datation, (U-Th-Sm)/He, Diffusion.

# Abstract

Carbonate dating is a major issue in geosciences due to their widespread terrestrial environments presence . Precipitation ages determination are actually provide by U-Th disequilibrium series for young <1 Ma carbonates crystal and/or U-Pb method for older samples. In addition, Copeland et al. (2007) have proposed the development of (U-Th-Sm)/He dating method based on retentive helium behavior at surface temperature, conclusion issue of their first diffusion coefficients determined on carbonates samples. In this thesis work, the intention was to get an identification of crystallo-chemical properties and behavior of helium in calcite to date samples by (U-Th-Sm)/He and finally discuss the validity of this method.

Deformation zones in contact to the normal fault of the Gondrecourt trench close to Augeville (eastern side of Basin of Paris) and calcite crystals geodic Tournemire argillites (Aveyron) were studied. Petrographic and geochemical couples studies (analysis of stable isotopes $\delta^{18}O$ and $\delta^{13}C$ and minor and trace elements) have allow the filling phases identification of the Augeville deformation zone. Based on the filling phases results, a crystallographic study by XRD (X-ray diffraction) and TGA (Thermogravimetric analysis) have been performed to identify the mechanical properties of calcite at different temperatures. Then, diffusion experiments on natural helium were conducted using a protocol differing than Copeland et al. (2007): heating time less than 12 hours instead of heating stages from hours to weeks. (U-Th-Sm)/He analyses were performed on all filling phases of the deformation zone and on the crystal geodes of Tournemire.

Results for Gondrecourt samples show a deformation zone that marks several calcitic fillings corresponding to each stage of the tectonic evolution of the area. Calcite filling mainly corresponds to breccia and/or vein fillings which have precipitated approximatively in the same time. Crystallochemical results of these samples, show an increased number of microcracks leading to the formation of cleavage when samples are subjected to temperature increasing, from room temperature to 400 °C, or several days the long term at 200 °C. The crystallochemical evolution under the effect of temperature exhibits structural modifications for each studied phase. Diffusion experiments depend on these microcracks abundance and the microstructural evolution. These results emphasize the mechanisms of helium diffusion in calcite across multiple diffusion domains at different grain size.

These multiple diffusion domains are linked to microstructural state of the sample. The results of dating (U-Th-Sm)/He ages show a wide dispersion of ~0.1 to 35 Ma for the deformation zone Gondrecourt and from ~0.4 to 20 Ma for Tournemire crystal geodes. Ages variation are partly related to the calcite crystals position in the paragenetic sequence. When a mineral undergoes deformations it becomes less retentive.

Keywords : Cristallochemistry, Dating, Fault calcite, (U-Th-Sm)/He, Diffusion.

# Sommaire

**Introduction** 1

**Chapitre I. Méthodologie**

**1. Introduction** 7

**2. Stratégie analytique générale** 7

**3. Caractérisation minéralogique et cristallographique** 9

**3.1 Observations macroscopiques** 9

**3.2 Microscopie optique et cathodoluminescence** 9

**3.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)** 9

**3.4 Microthermométrie sur calcite** 10

**3.5 Diffractométrie rayons X (DRX)** 10

**3.6 Analyses thermogravimétriques (ATG)** 12

**4. Analyse des isotopes stables** 13

**5. Dosage des elements mineurs et traces** 14

**5.1 Préparation des échantillons** 14

**5.2 Dosage par dilution isotopique** 15

**5.3 Dosage par standard externe** 16

**5.3.1 Principe** 16

**5.3.2 Limite, reproductibilité et justesse** 17

**5.4 Dosage par spectrométrie par absorption atomique** 20

**6. Mesure des concentrations d'hélium** 20

**6.1 Préparation des échantillons** 21

**6.2 Méthodes de purification** 22

**6.3 Spikage en $^{3}$He** 22

**6.4 Contrôle de qualité** 23

**6.5 Expériences de diffusion** 24

## Chapitre II. Etude structurale, pétrographique et géochimique de la zone de déformation au contact de la faille normale du fossé d'effondrement de Gondrecourt


**1. Introduction** 25

**2. Contexte général** 25

**3. Matériels et méthodes d'échantillonnage** 27

**3.1 Echantillonnage sur le terrain** 27

**3.2 Description des zones de déformation A, B, C** 31

**4. Successions paragénétiques** 33

**5. Données géochimiques** 37

**5.1 Concentration des éléments mineurs** 41

**5.2 Eléments des terres rares** 41

**5.3 Isotopes stables** 44

**6. Discussion et conclusion** 46

**6.1 Profondeur de mise en place des brèches et des filons** 46

**6.2 Evolution de la zone de déformation** 47

**6.3 Interaction des fluides minéralisateurs avec la roche encaissante** 49


## Chapitre III. Evolution structurale de la calcite sous l'effet de la température


**1. Introduction** 51

**2. Echantillons étudiés** 54

**3. Résultats et discussions** 54

**3.1 Etude microthermométrique** 54

**3.2 Dilatation thermique anisotrope de la calcite** 56

**3.3 Evolution cristalline de la calcite avant décarbonatation** 59

**3.4 Mécanisme(s) de la décarbonatation** 62

**4. Conclusion** 68

## Chapitre IV. Mécanismes de diffusion de l'hélium dans la calcite de remplissage de faille


1. Introduction 69

2. Aspects théoriques de la diffusion 71

2.1 Modélisation mathématique du processus de diffusion 71

2.2 Multiples domaines de diffusion 73

2.3 Modélisation thermodynamique de la diffusion 74

2.4 Température de fermeture 75

3. Réseau cristallin de la calcite et site de l'He 76

4. Description des échantillons étudiés 76

4.1 Apatite de Durango 76

4.2 Calcite de faille et d'un gisement MVT 77

5. Stratégie analytique et résultats 78

5.1 Diffusion dans l'apatite 78

5.2 Diffusion dans la calcite 80

5.2.1 Comportement général 80

5.2.2 Diffusion dans les cristaux de calcite de Gondrecourt 80

5.2.2.1 Echantillon à diffusion arrhénienne 81

5.2.2.2 Autres expériences à comportement non arrhénien 84

5.2.3 Diffusion dans un cristal de calcite hydrothermale 84

6. Diffusion de l'hélium dans la calcite de faille 86

6.1 Rôle potentiel des inclusions fluides 86

6.2 Influence des effets de surface sur la diffusion de l'He 90

6.3 Effets des multiples domaines de diffusion 92

6.4 Influence des microstructures héritées ou produites lors des expériences de diffusion sur les domaines de diffusion 93

7. Modèle de diffusion de l'He dans la calcite 94

## Chapitre V. Datation des cristaux de calcite issus de circulations de fluides dans les zones de déformation

**1.Introduction** 97

**2. Histoire thermique des zones étudiées et validité des cas d'étude** 97

**3. Sélection des échantillons et analyses** 98

**4. Résultats** 101

**4.1 Datation (U-Th-Sm)/He** 101

**4.2 Composition chimique des cristaux de calcite** 106

**5. Discussion** 108

**5.1 Influence de l'hélium commun** 109

**5.2 Relation entre la chimie et les âges (U-Th-Sm)/He** 110

**5.3 Comportement mécanique des échantillons** 112

**6. Conclusion** 114

**Synthèse** 115

**Bibliographie** 119

**Liste des Figures** 129

**Liste des Tableaux** 135

**Annexes** 137

# Introduction

La datation des carbonates est un enjeu majeur en géosciences. Ces minéraux se retrouvent au carrefour de tous les grands environnements terrestres de surface ou profonds (environnements marins, météoritiques, ou hydrothermaux) et se forment dans différentes conditions physico-chimiques. La compréhension des conditions minéralisatrices est un enjeu majeur à la fois pour le domaine de la recherche fondamentale, et pour les domaines plus appliqués comme celui de la prospection. L'âge des minéralisations permet de relier la formation des carbonates avec les processus géodynamiques qui sont à l'origine des circulations dans la croûte.

Actuellement, les âges de ces événements minéralisateurs peuvent être déterminés par la méthode de déséquilibre U-Th (Szabo et Rosholt, 1989; Ivanovich et Harmon, 1992; Flotte et al., 2001; Verhaert et al., 2003, 2004; Uysal et al., 2007, 2009, 2011), ou par l'utilisation du système U-Pb (Winter et Johnson, 1995; Brannon et al., 1996a, 1996b; Coveney et al., 2000; Grandia et al., 2000; Rasbury et Cole., 2009). Néanmoins, pour ces deux méthodes, les champs d'applications sont restreints. Pour la méthode de déséquilibre U-Th, le domaine de validité s'étend jusqu'à 700 000 ans. Pour la méthode U-Pb, le domaine de validité est très large mais les faibles teneurs en uranium, et les teneurs en plomb pouvant être élevées, en font une méthode difficile à mettre en œuvre. De ce fait, les âges des précipitations sont relativement mal connus et sont principalement basés sur l'orientation des fractures replacées dans un champ de contraintes tectoniques.

Ce travail s'inscrit dans le développement de la méthode (U-Th-Sm)/He en tant que chronomètre sur les cristaux de calcite de faille. La potentialité de cet outil à été envisagée à partir des premiers résultats de diffusion de l'hélium sur des carbonates (Copeland et al., 2007). Ces auteurs proposent que l'hélium est rétentif à la température de surface (température de fermeture de 70±10°C) dans les carbonates. Les premiers travaux sur l'U/He dans les carbonates ont été conduits sur des cristaux d'aragonite de fossiles relativement jeunes (inférieurs à 1 Ma) (Fanale et Kulp, 1961; Fanale et Shaeffer, 1965; Bender, 1973; Bender et al., 1973) sans que ces résultats ne soient très probants.

Ces premiers travaux montrent qu'une étude sur la détermination des paramètres fondamentaux qui influencent la rétentivité de l'hélium dans les cristaux de calcite de failles est primordiale. Ce travail s'axe sur une approche multi-échelle, de la cristallographie à l'étude haute résolution d'une zone de déformation du fossé d'effondrement de Gondrecourt où de nombreuses précipitations calcitiques existent.

## 1. Principe de la datation (U-Th-Sm)/He sur les cristaux de calcite

La datation (U-Th-Sm)/He est basée sur l'accumulation de noyaux d'hélium émis au cours du temps lors des désintégrations alpha de l'uranium, du thorium et du samarium. Les premiers travaux de datation ont été proposés au début du XX$^{iéme}$ siècle par Strutt et Rutherford (1905). Les travaux qui ont suivi que ce soit pour le zircon, la magnétite ou la calcite n'ont pas été concluants car ils présentaient des âges très jeunes par rapport à d'autres méthodes et non reproductibles (Damon et Kulp, 1957; Fanale et Kulp, 1961; Damon et Green, 1963; Turekian et al., 1970; Bender 1973; Bender et al., 1973; Leventhal 1975; Ferreira et al., 1975). Plus tard, la thermochronologie hélium est revenue d'actualité avec les

travaux de Zeitler et al. (1987) qui ont proposé que les âges mesurés n'étaient pas des âges de formation du minéral mais plutôt des âges de refroidissement. La thermochronologie des gaz rares a connu un regain d'intérêt avec des axes de recherche d'avantages portés sur les cinétiques et mécanismes de diffusion dans les minéraux (Zeitler et al., 1987; Lippolt et al., 1994; Wolf et al., 1996b; Warnock et al. 1997; Farley, 2000).

## 1.1 Production d'hélium radiogénique

Il existe 10 radionucléides émetteurs alpha, il s'agit de $^{144}$Nd, $^{147}$Sm, $^{148}$Sm, $^{152}$Gd, $^{174}$Hf, $^{186}$Os, $^{190}$Pt, $^{232}$Th, $^{235}$U, $^{238}$U. Seuls, $^{238}$U, $^{235}$U, $^{232}$Th et $^{147}$Sm. Ils produisent de l'hélium (désintégration alpha) en quantité significative dans les minéraux. Les autres émetteurs alpha sont négligeables car ils présentent soit des abondances extrêmement faibles soit une durée de vie extrêmement courte. La chaîne de désintégration de l'$^{238}$U produit 8 particules alpha, la chaîne $^{235}$U produit 7 particules alpha et celle de $^{232}$Th produit six particules alpha. La désintégration du samarium ne produit qu'un alpha. La décroissance de ces radionucléides se résume ainsi :

$$^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb + 8\alpha + 6\beta^- \qquad (\tau_{(1/2)} = 4,468\ Ga)$$

$$^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb + 7\alpha + 4\beta^- \qquad (\tau_{(1/2)} = 0,7038\ Ga)$$

$$^{232}U \rightarrow {}^{208}Pb + 6\alpha + 4\beta^- \qquad (\tau_{(1/2)} = 14,05\ Ga)$$

$$^{147}Sm \rightarrow {}^{143}Nd + 1\alpha \qquad (\tau_{(1/2)} = 106\ Ga)$$

Les particules alpha sont émises avec une énergie cinétique de 3,98 à 8,7 MeV ce qui produit une éjection d'une particule d'hélium. En fonction du minéral et de l'énergie, le trajet d'un atome d'hélium est de plusieurs dizaines de microns. Ces particules sont éjectées vers l'extérieur ou intégrées dans le cristal (Figure 1). Pour le calcul des âges, il est parfois nécessaire d'effectuer une correction pour prendre en compte la perte d'hélium par éjection près de la surface comme dans le cas des grains d'apatite (Farley et al., 1996). Dans le cas de la calcite, les cristaux étant millimétriques à centimétriques, la perte en hélium par éjection peut être considérée comme négligeable.

La formule de production de l'hélium dans les minéraux est la suivante :

$$\left[^4He\right] = 8\left[^{238}U\right].(\exp(\lambda_{^{238}U}t)-1) + 7\left[^{235}U\right].(\exp(\lambda_{^{235}U}t)-1) + 6\left[^{232}Th\right].(\exp(\lambda_{^{232}Th}t)-1) + 1\left[^{147}Sm\right].(\exp(\lambda_{^{147}Sm}t)-1)$$

Etant donné que le rapport $^{238}$U/$^{235}$U est de 137,88 (Steiger et Jäger, 1977), la formule de production peut se simplifier comme cela :

$$\left[^4He\right] = \left[U\right]\left\{8.(\exp(\lambda_{^{238}U}t)-1) + \frac{7}{137,88}.(\exp(\lambda_{^{235}U}t)-1)\right\} + 6\left[^{232}Th\right].(\exp(\lambda_{^{232}Th}t)-1) + 1\left[^{147}Sm\right].(\exp(\lambda_{^{147}Sm}t)-1)$$

Pour des âges plus jeunes que 100 Ma, une autre simplification est possible et permet de quantifier la production en moles d'hélium par an :

$$P_{(He)} = [U].\left(8.\lambda_{^{238}U} + \frac{7}{137,88}\lambda_{^{235}U}\right) + 6.[Th].\lambda_{^{232}Th} + 1.[Sm].\lambda_{^{147}Sm}$$

Ainsi l'âge peut être calculé par :

$$t = \frac{[^4He]}{P_{(He)}}$$

Dans la plupart des cas, l'essentiel de la production d'hélium est assuré par l'uranium lorsque les concentrations en thorium sont de 5 à 10 fois inférieures aux concentrations d'uranium. L'hélium produit par le samarium est systématiquement très faible dans une calcite pour des concentrations de l'ordre de la centaine de ppb.

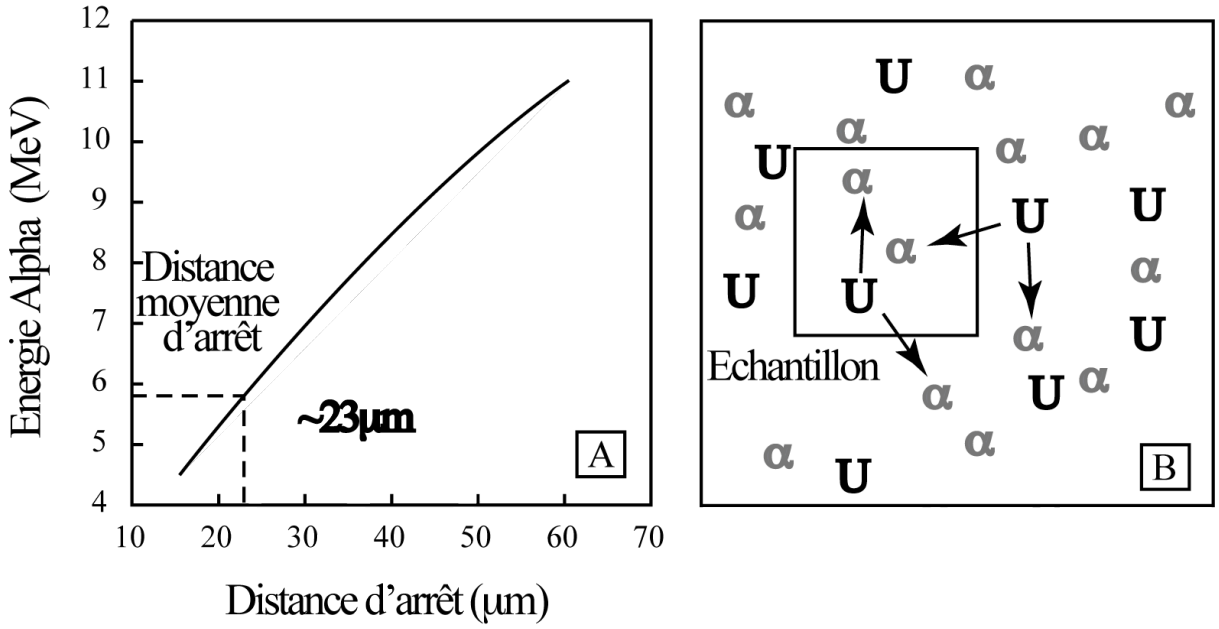


*Figure 1 : (A) Energie des alphas (MeV) émise lors des chaînes de décroissance U-Th et du Sm et sa distance d'arrêt associée (Ziegler et al., 1985). (B) Schéma (non à l'échelle) d'un cristal de calcite massif (plusieurs millimètres) et de la zone où un échantillon peut être prélevé. Dans ce cas, l'hélium qui sera éjecté hors de l'échantillon prélevé sera remplacé par un hélium provenant du cristal environnant par implantation.*

### 1.2 Diffusion d'un gaz dans un cristal

Une fois produits, les atomes se déplacent dans le solide par diffusion. La diffusion est un processus simple de transport. Lorsque les minéraux refroidissent, la diffusion devient moins efficace à partir d'une température dite de fermeture ($T_c$) (Dodson, 1973). La diffusion est quasiment nulle si la température atteinte est très basse par rapport à la température de fermeture. Au cours des deux dernières décennies, de nouveaux moyens de calculs permettant d'affiner ce concept à différents contextes ont été proposés sans remettre en cause les travaux de Dodson (1977) (Dodson, 1986 ; Ehlers et Powell, 1994 ; Jenkin et al, 1995 ; Ganguly et Tirone, 1999, Albaréde, 2003 ; Gardès et Montel, 2009).

Depuis lors, des expériences visant la détermination des paramètres de diffusion ont été conduites sur différents minéraux. Dans la plupart des cas, les auteurs considèrent que le domaine de diffusion correspond à la taille de l'échantillon (Foland et al. 1974 ; Farley 2000; Cassata et al. 2009). Ce n'est pas toujours le cas, l'hélium peut provenir simultanément du dégazage de plusieurs domaines de diffusion et la taille de l'échantillon ne devient plus le paramètre déterminant dans la diffusion (Harrison et al. 1981 ; Lovera et al. 1989, 1991, 1997, 2002 ; Wolf et al. 1996b ; Copeland et al. 2007 ; Harrison et al. 2009). Il n'y a pas de conséquence pour les âges thermochronométrique lorsque l'ensemble de ces sous-domaines présentent un même comportement diffusif (dimension et paramètres de diffusion homogènes). Cependant lorsque les comportements diffusifs sont différents d'un domaine à l'autre les interprétations seront plus complexes car la diffusion totale sera le fruit de la diffusion différentielle de l'ensemble des domaines. Il est possible d'identifier ces domaines à partir d'expériences de diffusion dépendantes du temps et de la température. Dans le cas idéal, les résultats de diffusion s'alignent dans un diagramme de type Arrhenius. La présence de domaines de diffusion est révélée lorsque ces valeurs s'écartent des tendances linéaires.

Les travaux récents sur la diffusion de l'hélium dans les carbonates proposent que les paramètres de diffusion sont similaires à ceux de l'apatite et cela indépendamment de leur origine (magmatique, métamorphique, sédimentaire, hydrothermal, biologique). De plus, les résultats de diffusion obtenus par Copeland et al. (2007) suggèrent fortement l'existence de plusieurs domaines de diffusion (Figure 2) qui se présentent à la fois à haute température mais également à basse température. Dans les carbonates, les domaines de diffusion semblent jouer un rôle majeur dans les comportements diffusifs des cristaux. Par conséquent, il semble que pour les cristaux de calcite les domaines de diffusion ne correspondent pas à la dimension du grain mais soient dépendant de son état microstructural.

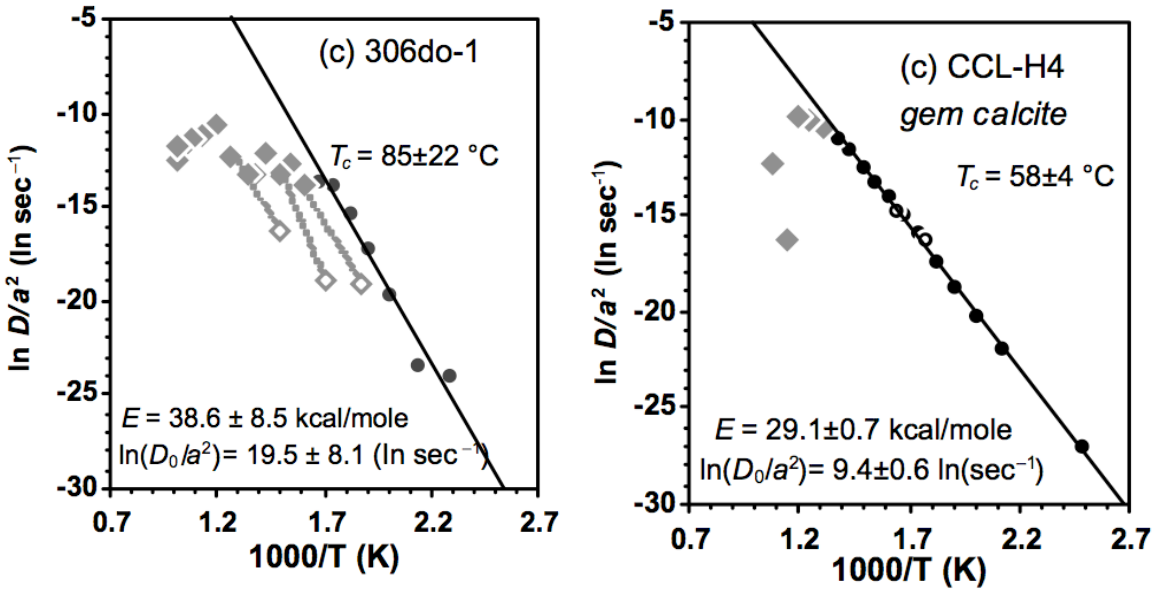


*Figure 2 : Diagrammes d'Arrhenius obtenus à partir d'expériences de diffusion sur des cristaux de calcite par Copeland et al. (2007). Les points à haute température (points gris) illustrent la présence de multiples domaines de diffusion dans les cristaux de calcite.*

## 2. Objectif de l'étude et plan du manuscript

L'hypothèse initiale de ce travail de thèse a été d'étudier le comportement de l'hélium dans les cristaux de calcite en vue de la mise en place d'un nouvel outil de datation de ce minéral. L'étude s'appuie sur une étude géologique/géochimique poussée d'une zone de déformation où se trouvent des remplissages importants de calcite associés à la formation d'une faille normale dans l'Est du bassin de Paris (Haute Marne). Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus pour la zone de Tournemire où des précipitations de calcite dans des zones de failles existent. Les propriétés mécaniques de ces calcites ont été étudiées en suivant l'évolution cristallographique sous l'effet de la température. Ces expériences ont été réalisées afin déterminer des paramètres de diffusion de ces échantillons. Des cristaux d'autres zones d'ouvertures ont été étudiées comme témoins d'autres modes de rétention de l'hélium.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Tout d'abord, le premier chapitre porte sur la méthodologie utilisée pour réaliser l'étude. Ce chapitre présente les techniques d'investigations utilisées. Les méthodes d'identification pétrographique, d'analyses en isotopes stables ($\delta^{18}O$ et $\delta\ ^{13}C$) et de géochimie des éléments mineurs et traces réalisées sur les cristaux de calcite sont décrites. La deuxième partie présente le protocole de datation mis au point pour mesurer les quantités d'hélium grâce à une ligne d'extraction sous vide et les teneurs en uranium, thorium et samarium par ICP-MS. Ce chapitre peut être résumé par la problématique suivante :

**Quelle est la méthodologie analytique pour la réalisation d'une étude chronométrique (U-Th-Sm)/He sur minéraux carbonatés ?**

Dans le second chapitre se trouve l'étude géologique des cristaux de remplissages de la zone de déformation étudiée dans le fossé d'effondrement de Gondrecourt, à l'est du bassin parisien. Les différentes phases de remplissage caractérisées pétrographiquement et géochimiquement sont replacées dans une séquence paragénétique affinée permettant de proposer un scénario de la mise en place de ces remplissages. Ce chapitre répond à la problématique suivante :

**Dans quelles conditions géochimiques et structurales les remplissages calcitiques de Gondrecourt se sont-ils mis en place ?**

Le troisième chapitre est consacré à la cristallographie des cristaux de calcite et des évolutions microstructurales qui surviennent à basses températures lors du chauffage avant la décarbonatation. Les interprétations de ce chapitre s'appuient sur des observations microscopiques, des résultats cristallographiques obtenus par DRX et l'analyse des énergies de décarbonatation. Ce chapitre répond à la problématique suivante :

**Quelles sont les évolutions cristallines qui surviennent dans les cristaux de calcite à basse température lors du chauffage ?**

Le quatrième chapitre est consacré à la diffusion de l'hélium dans les cristaux de calcite de déformation. Dans la première partie, les concepts mathématiques et thermodynamiques de transport par diffusion sont introduits. Dans une deuxième partie sont présentés les différents mécanismes de diffusion de l'hélium dans les cristaux. Ce chapitre répond à la problématique suivante :

**Quel est le comportement de l'hélium dans le réseau cristallin de la calcite ? Dans quelles mesures la méthode (U-Th-Sm)/He est-elle envisageable dans les cristaux de calcite ?**

Enfin, à travers le cinquième chapitre, les résultats des datations de cristaux de calcite sont présentées pour le fossé d'effondrement de Gondrecourt et en complément des cristaux de calcite géodiques provenant de Tournemire (Aveyron). Ces âges sont discutés à la lumière des résultats des chapitres précédents. Il conclut sur la pertinence de l'outil (U-Th-Sm)/He sur les cristaux de calcite de faille selon la problématique suivante :

**Quels sont le potentiel et les limites de la datation (U-Th-Sm)/He dans les calcites de failles ?**

Pour finir un chapitre de synthèse/conclusion résume l'ensemble des résultats et des avancées réalisées dans ce travail concernant la validité de la méthode (U-Th-Sm)/He comme chronomètre, des limites et des perspectives de ce nouvel outil.

# Chapitre I

# Méthodologie

## 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.

## 2. 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).

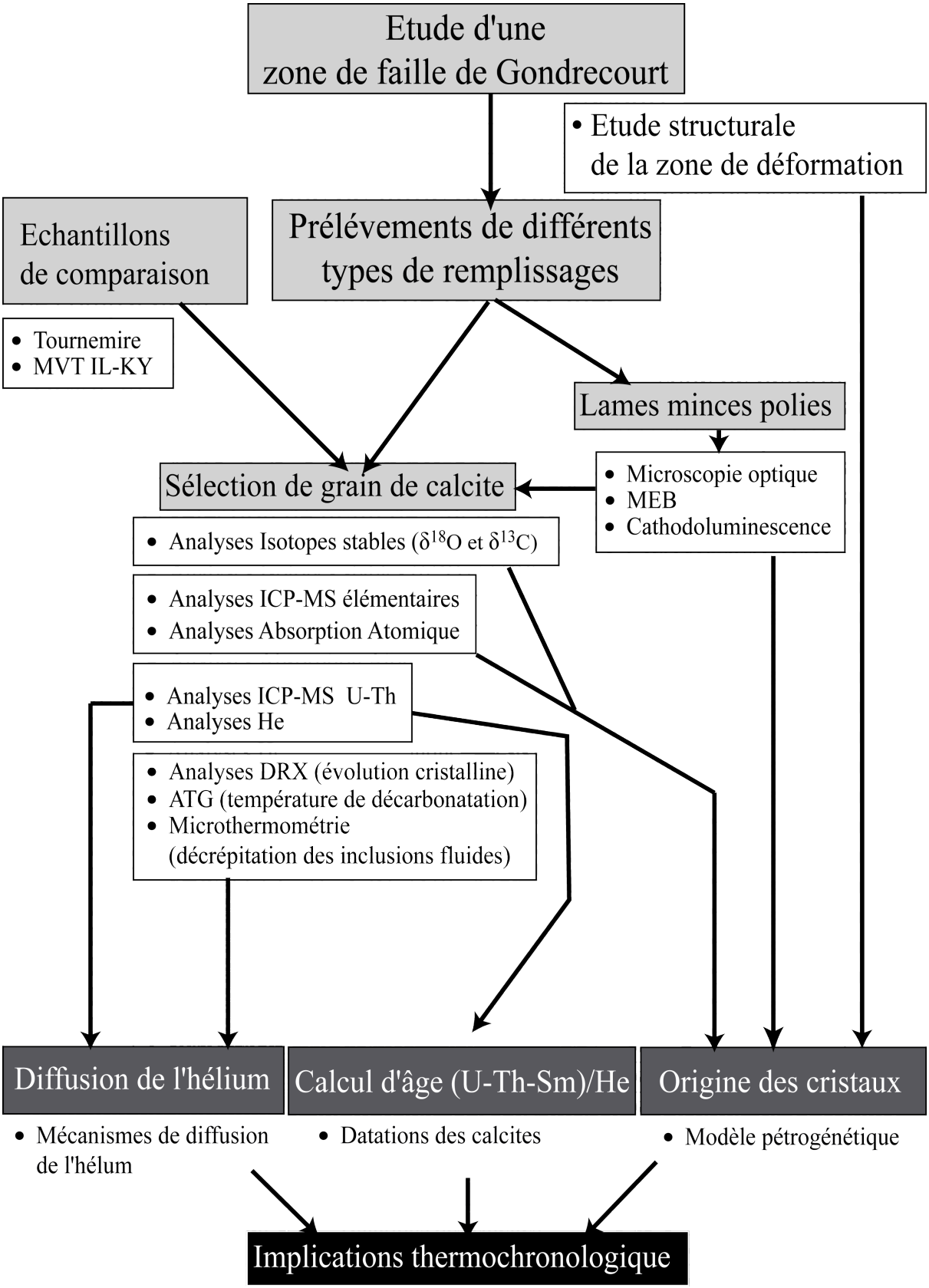


*Figure I.1 : Organigramme de la stratégie analytique appliquée dans cette étude.*

# 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.

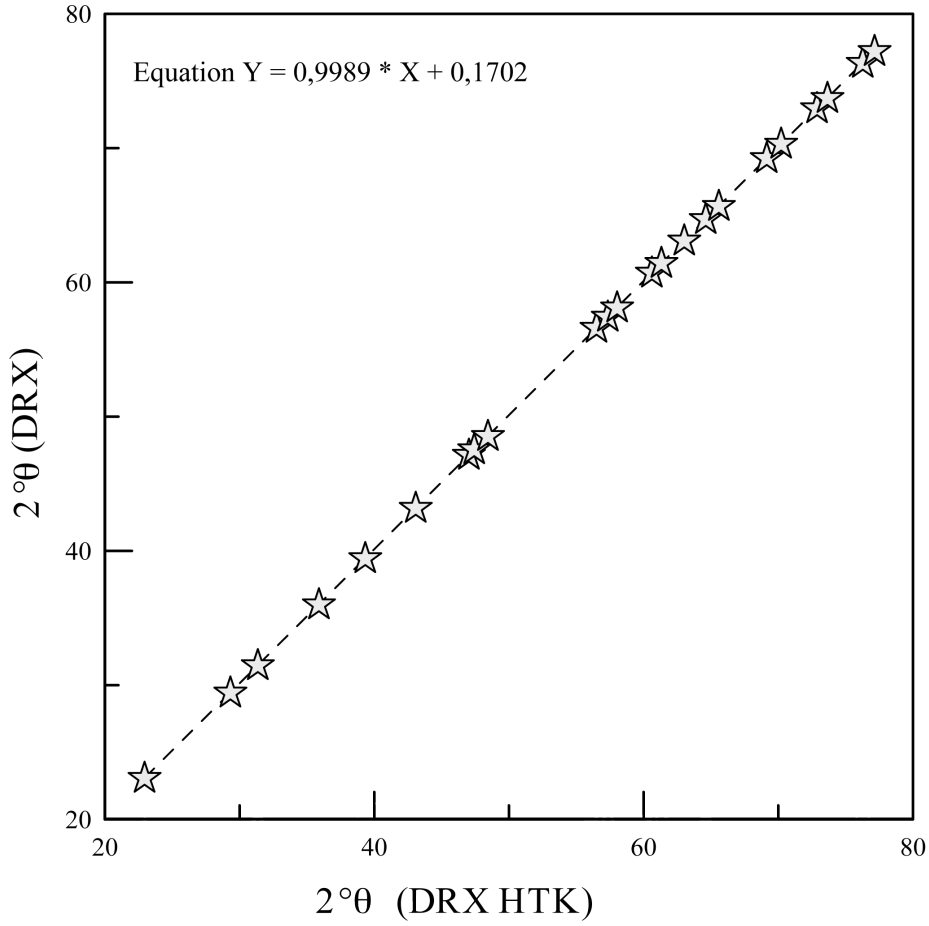


*Figure I.2 : Diagramme de corrélation entre les valeurs des angles DRX entre les analyses sur four (HTK) réalisées à l'ICMMO et les analyses DRX classique réalisées à l'IDES pour un même échantillon (B4a-4). Les paramètres de régression de la droite sont notés sur le graphique.*

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.

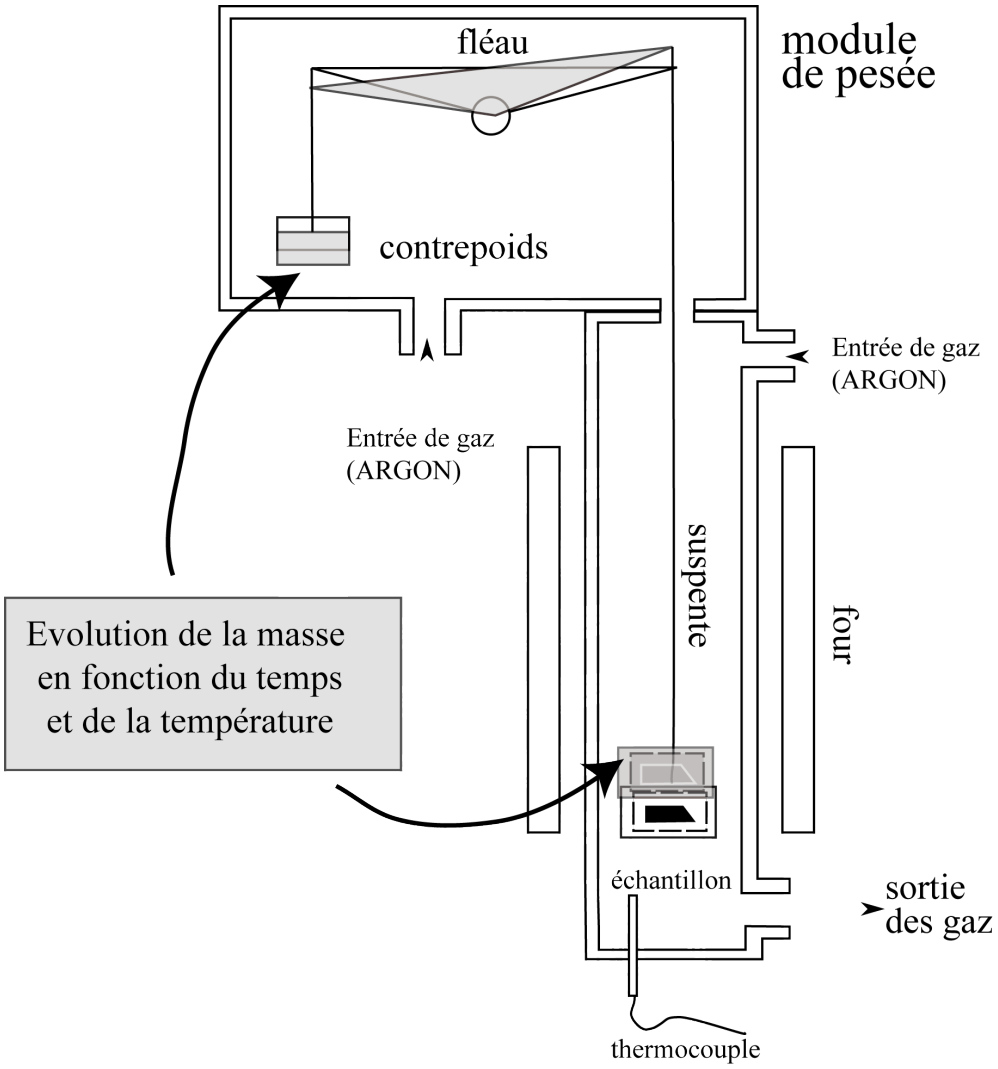


*Figure I.3 : Schéma d'un appareil ATG type SETARAM DSC 32.*

## 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).

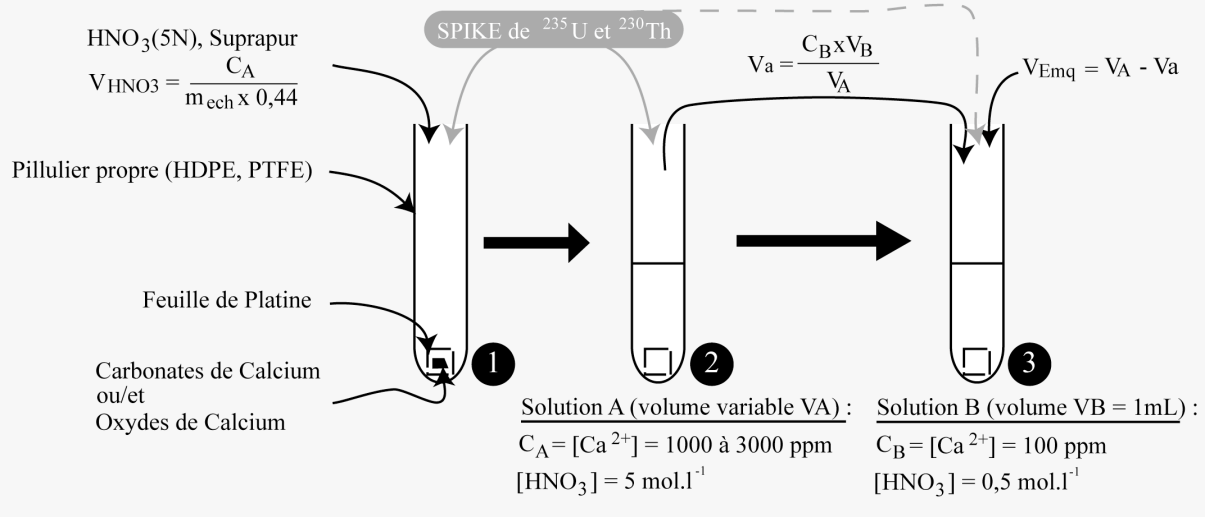


*Figure I.4 : Protocole de préparation des échantillons par dissolution pour le dosage des éléments mineurs et traces par l'ICP-QMS. Le détail des calculs de dilution est également mentionné. L'ajout de spike a été réalisé soit dans l'étape 1 soit dans l'étape 2.*

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.

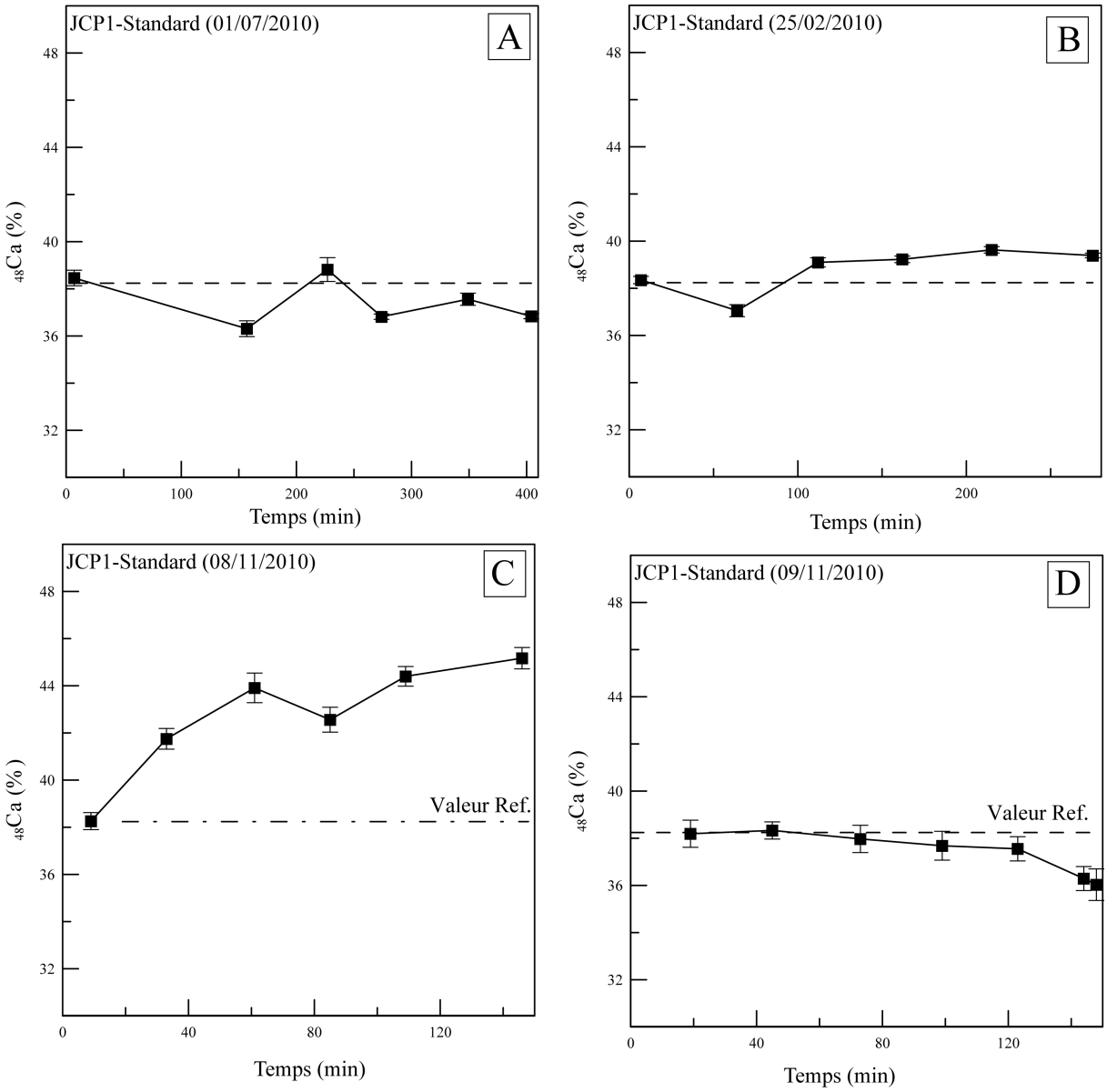


*Figure I.5 : Dérive du dosage du calcium, sur le standard certifié JCP-1 par ICP-QMS lors de 4 sessions d'analyses.*

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.

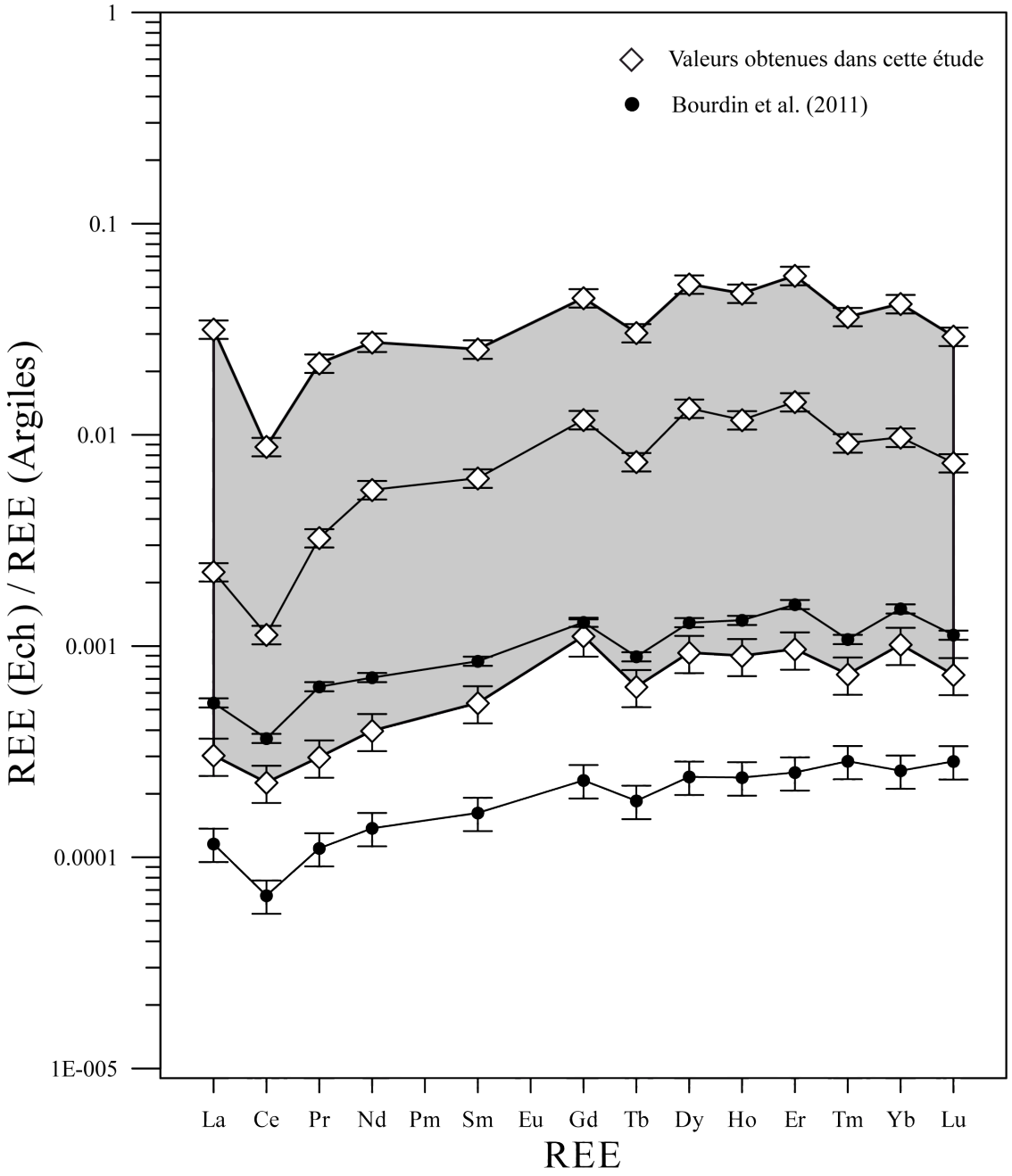


*Figure I.6 : Diagramme de spectres des élements des terre rares (ETR) normalisé aux argiles (Sholkovitz et al. 1999) avec les incertitudes (±1σ). Il y est représenté, en blanc, trois de cette étude et en noir, deux échantillons, obtenus par Bourdin et al. (2011) sur des carbonates. Dans les deux études 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 (1$^{er}$ 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.

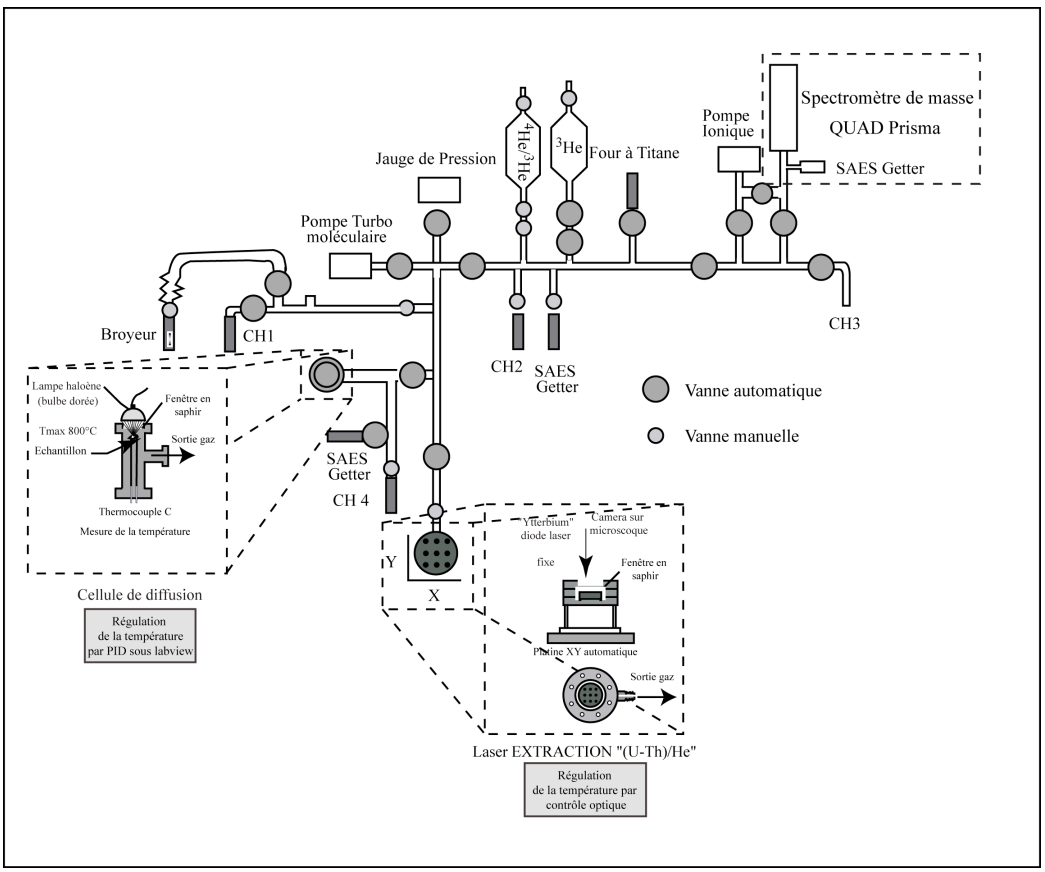


*Figure I.7 : Schéma de la ligne d'extraction d'hélium qui a permis la réalisation des analyses hélium sur l'ensemble des échantillons présentés dans ce travail.*

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.

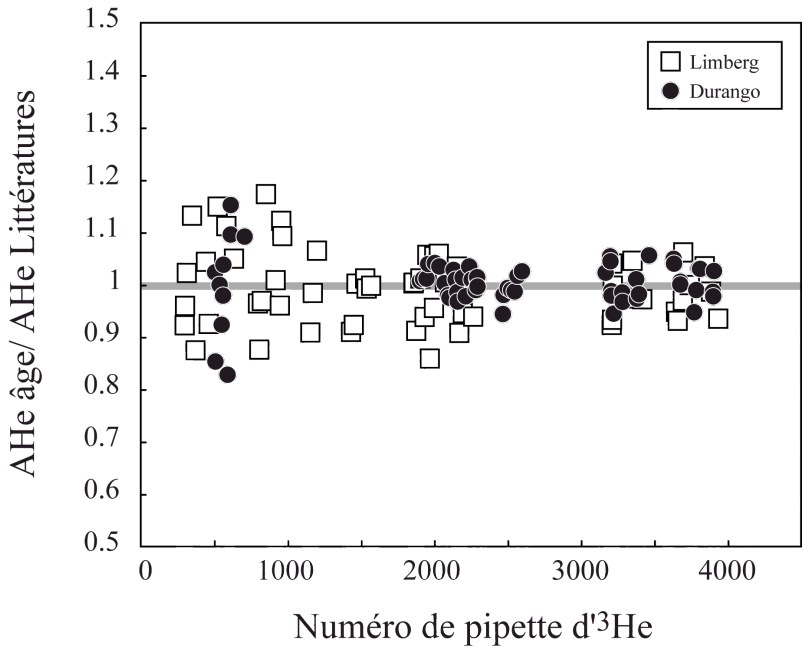


*Figure I.8 : Evolution des écarts sur l'analyse des standards par rapport aux valeurs de la littérature en fonction du numéro de pipette d'hélium 3 au laboratoire He de l'UMR IDES.*

### 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.

# Chapitre II

# Etude structurale, pétrographique et géochimique de la zone de déformation au contact de la faille normale du fossé d'effondrement de Gondrecourt.

## 1. Introduction

La zone d'endommagement au voisinage des failles peut être plus ou moins étendue (du cm à la dizaine de m), avec une déstructuration de l'encaissant progressive ou localisée. Le régime tectonique, l'intensité du rejet ainsi que la nature de l'encaissant sont autant de paramètres contrôlant l'ampleur de l'endommagement d'une zone de faille. La présence de fluides a également une grande importance sur l'évolution tectonique du système. La surpression de fluides est connue pour entraîner la fracturation, même pour un faible régime de contrainte.

Dans ces zones faillées, des indices de l'évolution tectonique et géochimique s'enregistrent dans les minéralisations carbonatées (Boles et Grivetti, 2000; Labaume et al., 2004; Matsuda et al., 2004). Ces informations peuvent permettre de répondre à une question fondamentale qui est de savoir si ces failles fonctionnent comme des barrières ou comme des drains pour la circulation des fluides. Les failles non cimentées sont des zones perméables qui peuvent entrainer des connexions entre des réservoirs. Par ailleurs, d'un point de vue économique, ces zones sont également importantes car elles sont souvent associées à des minéralisations hydrothermales économiquement exploitables.

Dans ce chapitre, une étude structurale, géochimique et pétrographique d'une zone de déformation située à la terminaison Sud-Est du fossé d'effondrement de Gondrecourt (Est du bassin de Paris) est présentée. Elle correspond à la zone d'endommagement du mur de la faille normale bordière Est du fossé de Gondrecourt. Des travaux d'excavation ont permis de réaliser une tranchée perpendiculaire à la faille de 10 m de longueur et 2 m environ de largeur sans atteindre la faille elle-même.

La qualité et la fraicheur de l'affleurement permettent d'observer deux zones de brèchification associées à des remplissages calcitiques filoniens et une troisième zone uniquement filonienne. Ces cimentations calcitiques ont été étudiées pétrographiquement et géochimiquement. Chaque phase de remplissage a pu être identifiée et replacée dans une succession paragénétique afin d'élaborer un modèle pétrogénétique de la zone de déformation étudiée.

## 2. Contexte général

Le Bassin de Paris est un bassin intracratonique bordé par les massifs cristallins des Ardennes au nord-est, du massif des Vosges à l'Est, par le Massif Central au sud, et par le massif armoricain à l'ouest (Figure II.1).

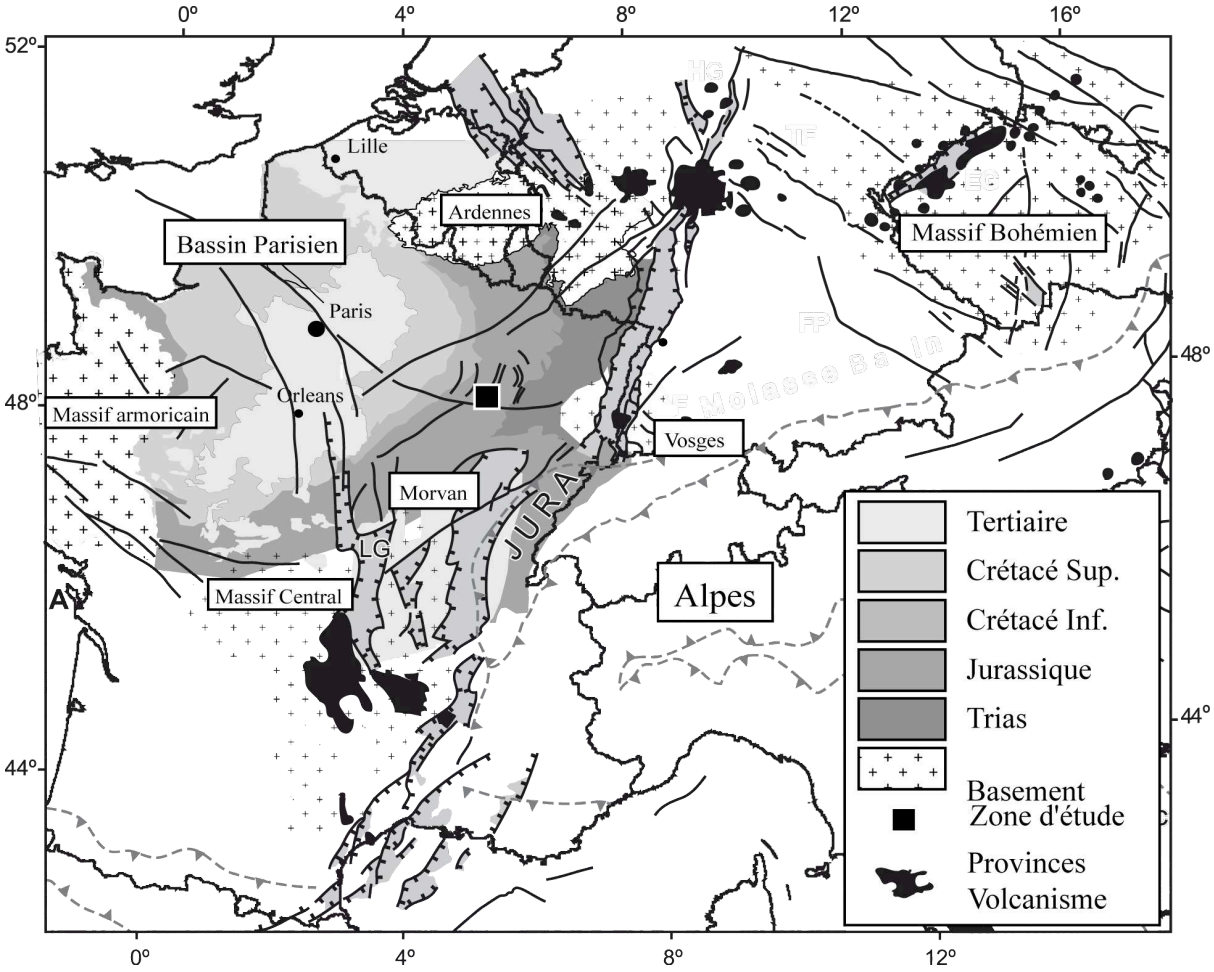


*Figure II.1 : (A) Carte structurale de l'Europe de l'Ouest avec les principaux accidents tectoniques. Les zones noires représentent les provinces volcaniques et les zones grises représentent les principaux grabens (modifié de Dezés et al. 2005). Les formations du bassin de Paris sont présentées également.*

Sur le secteur de Meuse/Haute Marne, la série sédimentaire du Trias au Kimmeridgien présente une structure monoclinale avec un faible pendage de 1 à 1,5° vers le nord-ouest. Cette structure est localement affectée par des déformations de grande longueur d'onde et par des failles régionales qui affectent toute la série secondaire. Le fossé de Gondrecourt, objet de cette étude, n'est pas lié à des failles enracinées dans le socle et a été initié par la phase de compression pyrénenne puis s'est développé durant l'extension oligocène (Andra, 2005b, Landrein et al., 2012). Il se forme lors du système extensif généralisé qui a conduit à la formation des rifts ouest-européens tels que le fossés du Rhin, de la Bresse, du Morvan, (Villemin, 1986 ; Sissingh, 2003; Merle et Michon, 2001; Dezès et al., 2004) (Figure II.1)

La zone d'étude se situe dans les séries carbonatées jurassiques, du Kimmeridgien inférieur et supérieur (Figures II.2 et II.3). Cette zone correspond à la terminaison sud ouest du fossé d'effondrement de Gondrecourt, site AB7 en notation ANDRA, situé au sud est de Augeville en Haute Marne.

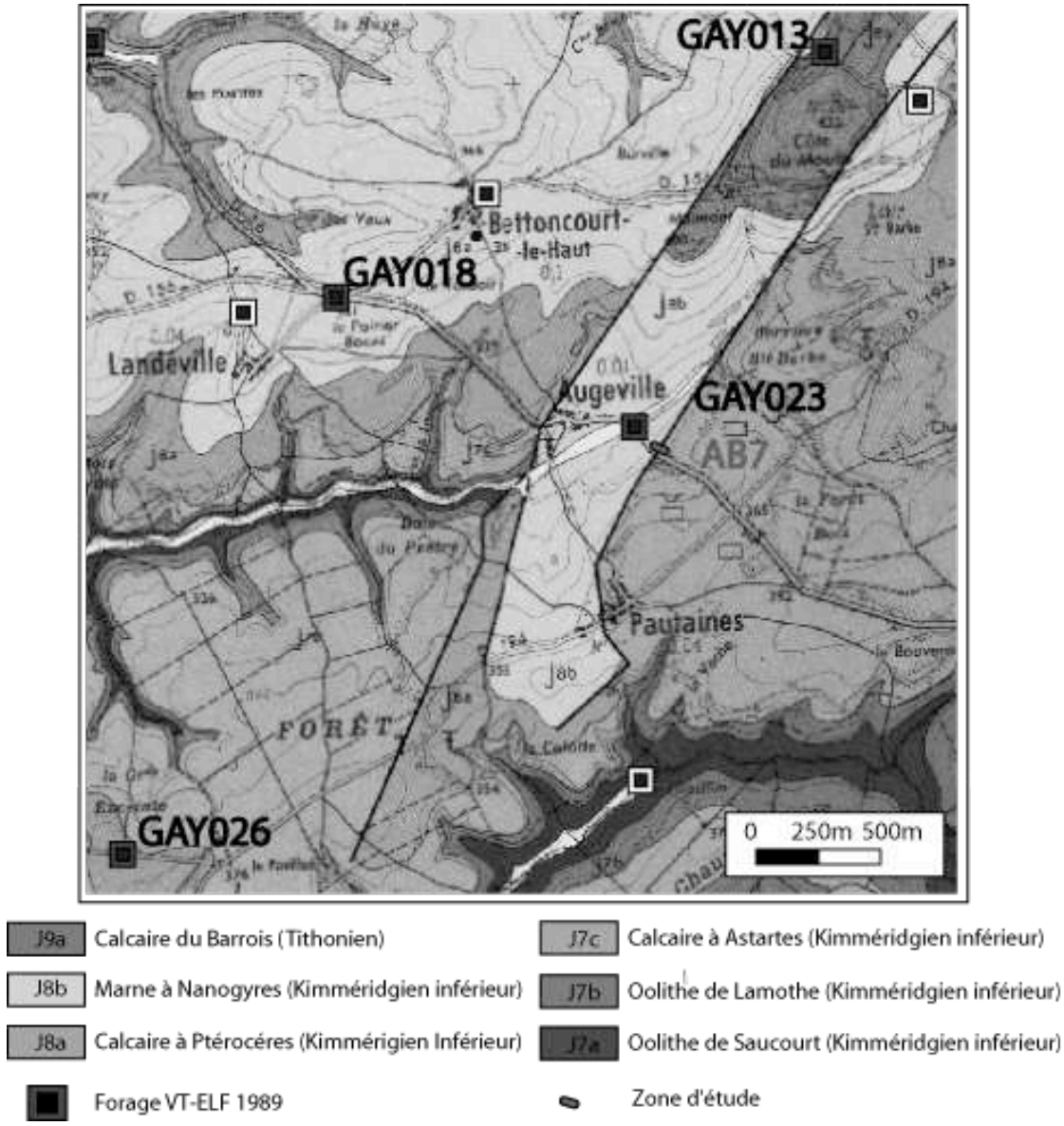


*Figure II.2 : Carte géologique (1 :50 000) de la zone d'Augeville-Pautaine (Source BRGM). La tranchée (en rouge) est localisée à l'Est du fossé de Gondrecourt. Les forages VT-Elf 1989 sont indiqués par des carrés (InfoTerre du BRGM).*

## 3. Matériels et méthodes d'échantillonnage

### 3.1 Echantillonnage sur le terrain

La zone AB7 (notation Andra), d'où proviennent les échantillons AB7#1 et AB7#3 (Deschamps et Hamelin, 2006) (chapitre V) correspond à l'affleurement en bord de route de l'extrémité sud de la faille Est du fossé d'effondrement de Gondrecourt (Figure II.2). Une tranchée a été réalisée, à cet endroit, en retrait, sur un chemin bordant la route. Les coordonnées, en Lambert 2 étendu de la zone, sont X=820,9 ; Y=2377,1 ; Z=330m. Cette zone de faille met en contact les formations lithologiques des marnes à Nanogyres (Kimméridgien inférieur à supérieur) avec les calcaires à Astartes (Kimméridgien inférieur).

Un log stratigraphique a été réalisé à partir de données de forages situés dans la zone d'étude (Figure II.3). Le rejet peut être estimé à plusieurs dizaines de mètres. Les directions générales des fentes de tension sont de N40 à pendages subverticaux.

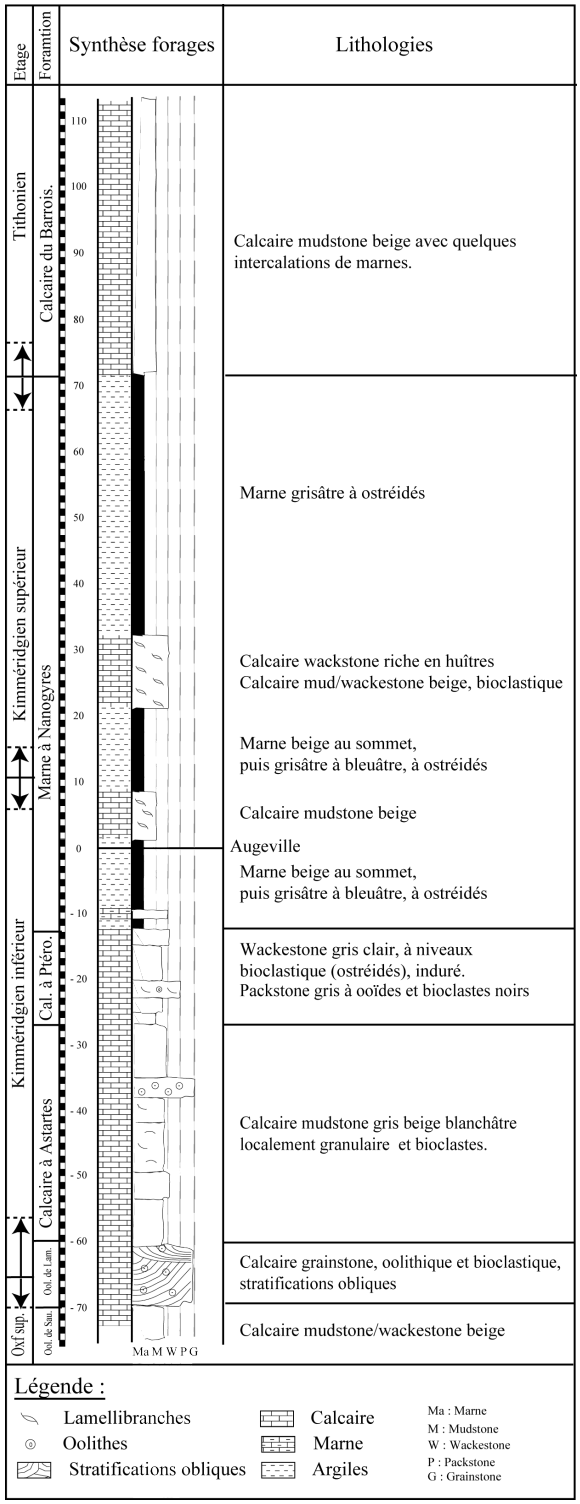


*Figure II.3 : Log lithologique et stratigraphique reconstitué à partir des forages GAY013, GAY018, GAY023, GAY026. Le point 0 correspond au sommet du forage GAY023 d'Augeville (localisation des forages sur la Figure II.2).*

*Tableau II.1 : Tableau descriptif des échantillons étudiés sur la zone de déformation de Gondrecourt.*

| Echantillon | Description des échantillons |
|---|---|
| A2-a | Filonnet d'épaisseur millimétrique de calcite grise présentant des changements abrupts de direction suivant un réseau défini par des fractures antérieures, le tout dans un encaissant micritique. |
| A3-a | Filonnet de calcite grisâtre de 4mm d'épaisseur à cristaux demi-millimétriques avec des clastes de l'encaissant de calcaire micritique. |
| A9-a | Cristaux centimétriques jaunâtres, zonés recoupant des stylolithes. |
| A6A-a | Cristaux plurimillimétriques de remplissage d'une brèche dans un calcaire micritique. Une zone géodique est présente à 3 cm du prélévement. |
| A7-a | Cristaux millimétriques de remplissage d'une brèche à proximité de zone géodique. |
| B4-a | Cristaux millimétriques de remplissage d'une brèche à proximité de zone géodique. |
| B6a(bis) | Cristaux, de couleur blanche, millimétriques de remplissage d'une brèche à proximité de zone géodique. |
| B7-a | Cristaux plurimillimétriques, blanchâtres de remplissage de brèche incluant des clastes mous. |
| B7-b | Cristaux centimétriques, grisâtres de remplissage de brèche avec des clastes de calcaire micritique. |
| B6c(bis) | Cristaux de calcite jaunâtres pluricentimétriques recoupant des cristaux de calcite de brèche. |
| B7c | Cristaux géodiques de calcite jaunâtre, plurimillimétrique dans une zone de brèche. |
| A1-a | Grands cristaux, très zonés, de calcite atteignant deux centimètres. |
| A6B-a | Filonnet de calcite blanche millimétrique dans un calcaire micritique situé à un demi-centimètre d'une zone de calcite grisâtre. |
| A6B-b | Cristaux centimétriques de calcite grise perpendiculaires aux parois. |
| B1B | Filonnet d'épaisseur centimétrique grisâtre avec des cristaux demi-centimétriques recoupant des petits filonnets de calcite grise dans un calcaire micritique. |
| B4b | Grands cristaux de calcite grise, très zonés, se développant perpendiculairement sur une zone de brèche. |
| B6b(bis) | Grands cristaux de calcite grise, très zonés, se développant perpendiculairement sur une zone de brèche. |
| B8b | Grands cristaux de calcite grise. La calcite est à croissance radiale entourant un claste de calcaire oolithique. |
| B8c | Grands cristaux de calcite grise. L'échantillon a été prélevé au contact d'une zone altérée. |
| C1b | Grands cristaux, très zonés de calcite grise atteignant six centimètres, provenant du centre d'un filon. |
| C3b2 | Grands cristaux de calcite grise à zones de croissance très développées |
| A1-b | Grand cristaux centimétriques jaunâtres recouvrant les gros cristaux de calcite grisâtre. |
| B1Aa | Cristaux de calcite jaunâtres centimétriques se déposant sur des gros cristaux de calcite grise très zonés. |
| B1Ab | Cristaux de calcite jaunâtres centimétriques se déposant sur des gros cristaux de calcite grise. |
| C3d | Cristaux de calcite jaunâtres plurimillimétriques recouvrant la calcite filonienne. |
| C4 | Grands cristaux de calcite jaunâtre. |
| A4-Enc(a) | Calcaire micritique. |
| A4-Enc(b) | Calcaire micritique. |
| A3-Enc(a) | Calcaire micritique. Le prélévément est situé à quelques millimètres d'une microfracture. |
| B8-Enc(a) | Calcaire oolithique. |
| B8-Enc(b) | Calcaire oolithique. |
| C3-Enc(a) | Calcaire micritique présentant un litage. |
| C3-Enc(b) | Calcaire micritique présentant un litage. |
| C3-Enc(c) | Calcaire micritique présentant un litage. |
| C3-Enc(d) | Calcaire micritique présentant un litage. |
| D1-a | Marnes grises. |
| D1-b | Marnes rouges oxidés |
| D1-c | Fossiles de coquilles d'huitres dans marnes. |
| D1-d | Marnes grises. |
| D1-e | Calcite géodique blanche,millimétrique, avec traces d'oxydation rouges, cristallisé dans un fossile. |

Cette campagne d'échantillonnage a été réalisée en 4 étapes successives de creusement par une pelle mécanique, dans le chemin, à une dizaine de mètres au nord de l'affleurement routier. La première étape a consisté à creuser les séries marneuses du Kimméridgien inférieur (Marnes à Nanogyres) sur une profondeur de 1m, à l'ouest. Cette partie, jugée sur le moment peu intéressante, a été abandonnée. Une deuxième excavation a donc été réalisée quelques mètres en retrait vers le Sud-Est afin de recouper les zones principales de déformation. Même si les Marnes à Nanogyres ont été observées lors de la 1ère étape du creusement, il est à noter que le contact par faille entre les marnes et les calcaires n'a pas pu être correctement observé, car, à l'endroit du contact, l'excavation atteignait seulement 30cm de profondeur. Les dimensions finales de la tranchée sont de 10m de long sur 3m de large et de 3m de profondeur avec un maximum de 4m (sur $1m^2$) en son centre où des radicelles de végétaux ont tout de même été observées dans les fissures.

La position des échantillons est indiquée sur la coupe synthétique structurale (Figure II.4). Les échantillons (à l'exception des échantillons B4 à B8) ont été prélevés sur le front sud de la tranchée entre 50cm et 2m de profondeur. Ces échantillons sont répertoriés dans le tableau II.1. Les échantillons sont localisés par rapport à un point de référence 0 (Figure II.4) correspondant à l'est de la tranchée, sur son front sud (Figure II.4).

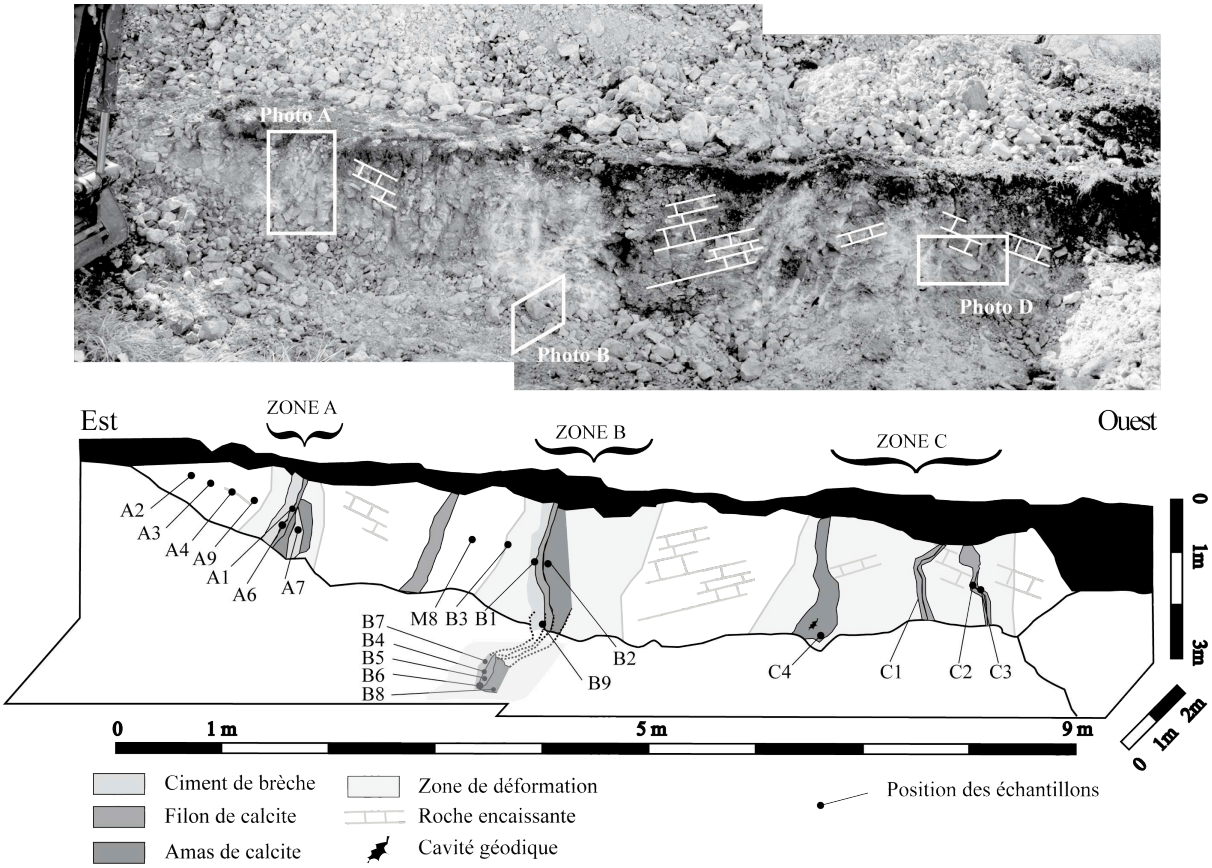


*Figure II.4 : Photo de la tranchée d'Augeville avec le schéma synthétique des zones de déformation (brèches et filons). La localisation des échantillons et des photos est indiquée sur le schéma.*

### 3.2 Description des zones de déformation A, B, C :

Dans cette tranchée, trois zones de minéralisation carbonatée ont été observées. La zone la plus à l'est est appelée zone A et correspond à une brèche recoupée par un filon. La zone intermédiaire, la zone B a sensiblement la même structure alors que la zone C la plus proche de la zone de faille à l'Ouest correspond à un système filonien. Entre ces zones de minéralisation, les litages du calcaire micritique sont inclinés dans différentes directions.

Dans la zone A, la roche encaissante est intensément fracturée. Une brèche d'effondrement caractérisée par une distribution en mosaïque des clastes déplacés les uns par rapport aux autres avec une composante rotative est observée (Figure II.5). Plus à l'ouest, la brèche est recoupée par un filon décimétrique de calcite grisâtre. Puis, une bréchification hydraulique est observable et se caractérise par un éclatement de la roche encaissante avec peu de déplacement entre les fragments. Pour finir entre le filon de calcite et la brèche hydraulique ainsi qu'à l'ouest de celle-ci se trouve une zone constituée d'amas de cristaux millimétriques à centimétriques associés à des dépôts d'argile rouges.

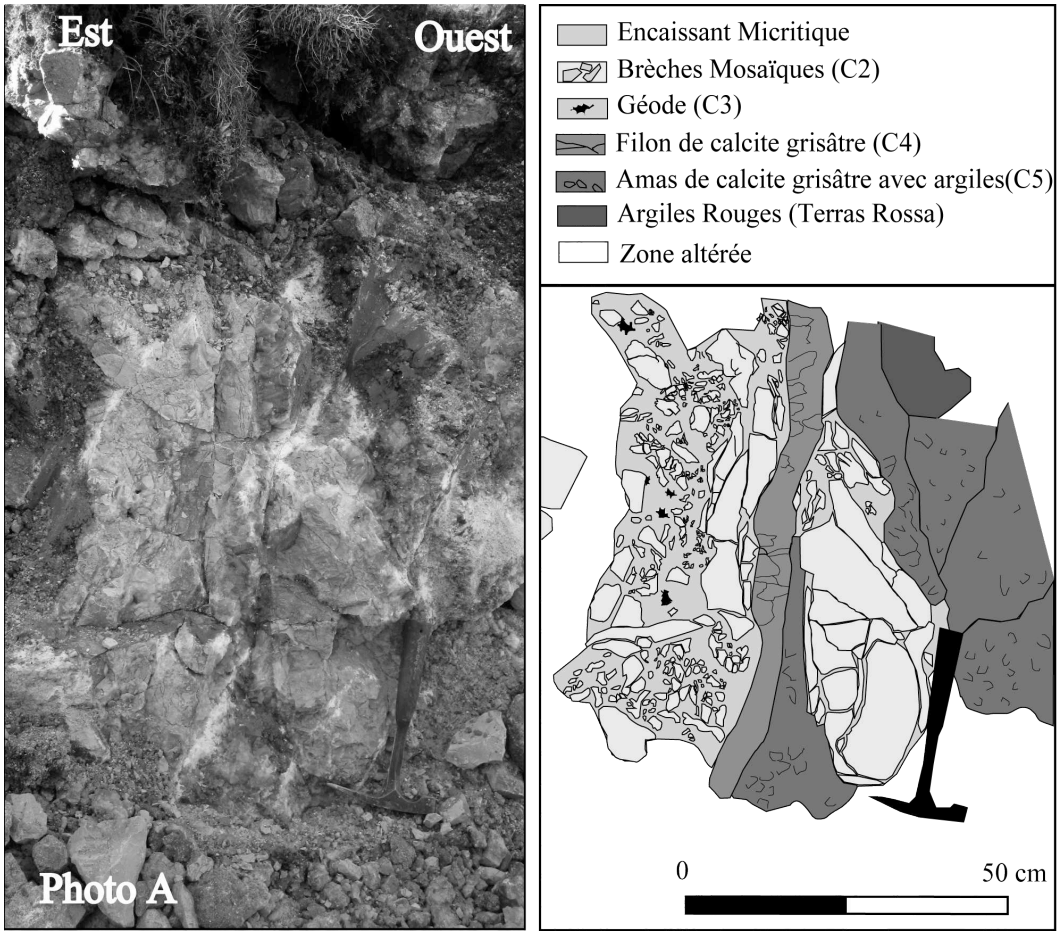


*Figure II.5 : Photographie (A) et schéma de la zone de déformation A. De l'est vers l'ouest il y a 1- une formation de calcaire micritique basculé, 2- une brèche d'effondrement à remplissage calcitique, 3- un filon de calcite de couleur grisâtre, 4- la fracturation hydraulique de la roche encaissante, 5- des amas de cristaux de calcite millimétriques et centimétriques associés à de l'argile rouges de décalcification.*

La zone de déformation B est similaire à la zone de déformation A. Dans cette zone, les brèches présentent clairement plusieurs épisodes successifs d'ouvertures formant des brèches d'effondrement associées aux brèches hydrauliques. Par endroit, à l'interface de ces zones d'ouverture se trouvent des géodes et des zones plus oxydées (Figure II.6). Il est également observable des filons de calcite ainsi que des amas de cristaux de calcite associés à des argile rouges. Très localement, un claste oolithique a été retrouvé dans les amas de cristaux de calcite.

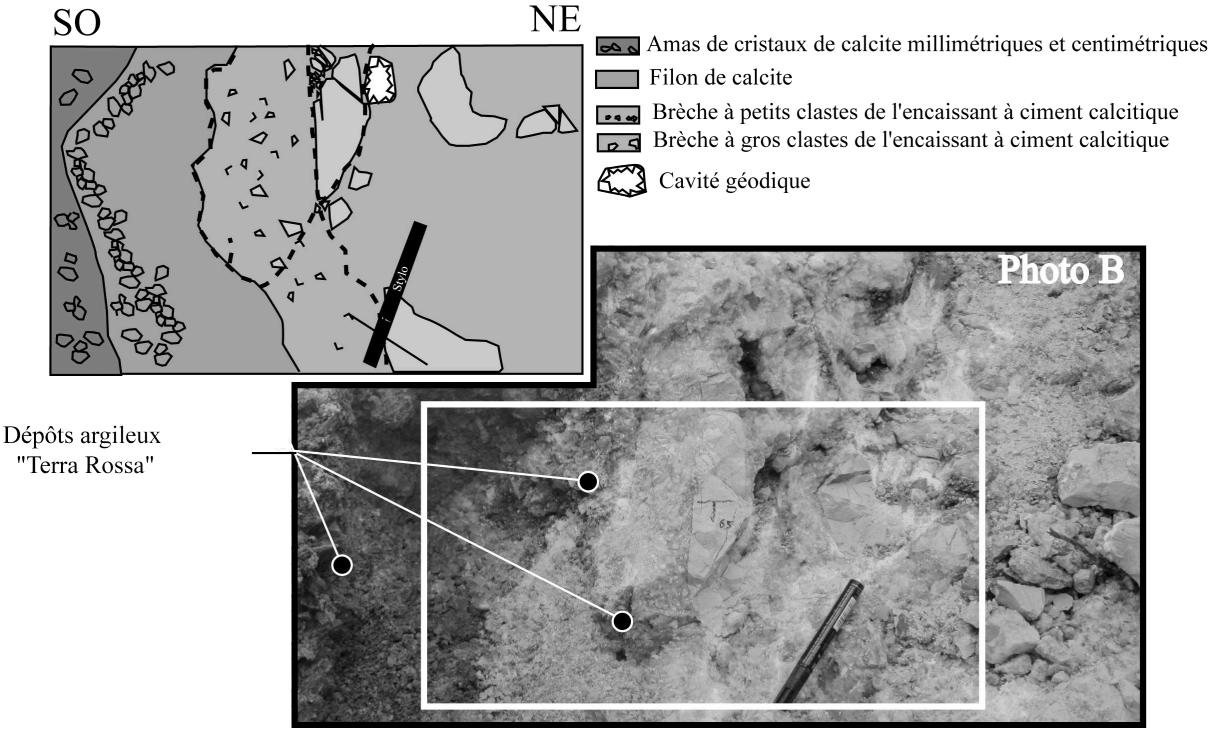


*Figure II.6 : Photo de la zone bréchifiée B avec la représentation schématique des quatre grands types de lithologies présentes sur le site. Du fossé au sud ouest vers le NE, il y a : 1- des amas de cristaux de calcite millimétriques et centimétriques, 2- un filon de calcite, 3- une brèche d'effondrement, 4- un claste à fracturation hydraulique à petits clastes, 5- un remplissage calcitique de brèche d'effondrement.*

Dans la zone C se trouvent trois filons décimétriques de calcite grisâtre (Figure II.7). Les filons C1 et C2 sont contigus alors que le filon C3 est situé à 1m vers l'ouest des deux premiers. Ces trois filons sont discontinus et sont associés à des amas de cristaux de calcite millimétriques à centimétriques dans la partie supérieure. Cette zone présente une roche encaissante très déstructurée où il est difficile de retrouver la stratigraphie originelle.

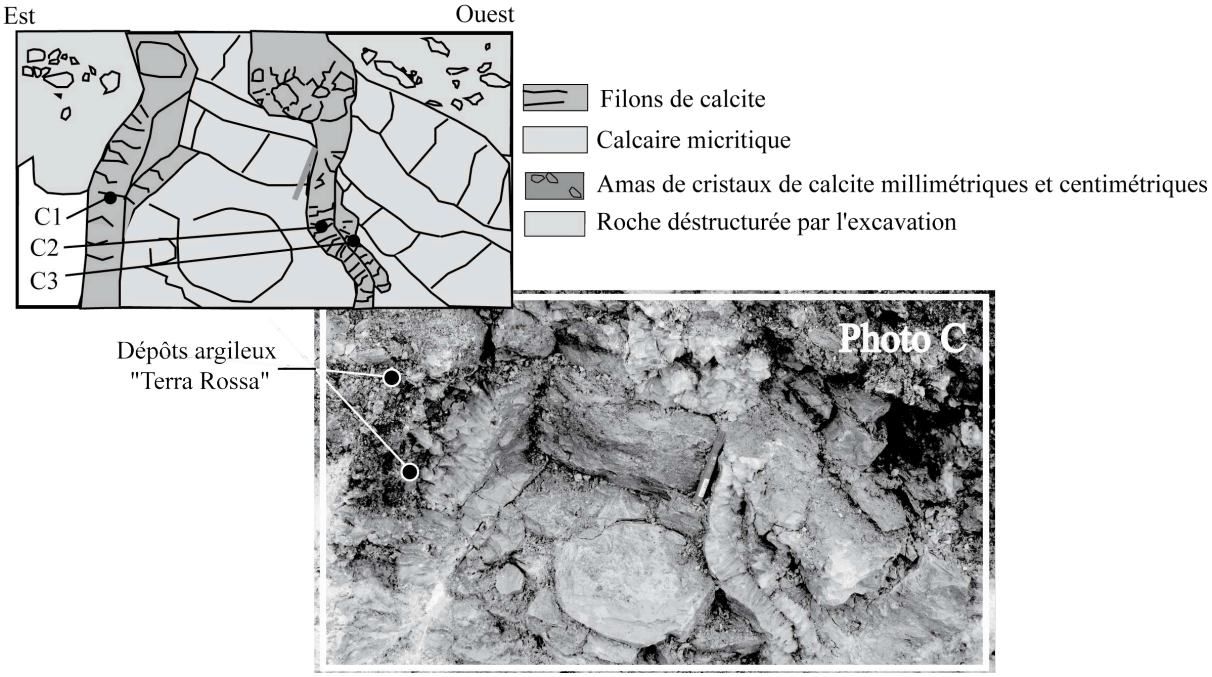


*Figure II.7 : Photographie de filons de calcite et schéma d'interprétation. De l'est vers l'ouest il y a 1- des filons de calcite associés à des amas de cristaux de calcite, 2- du calcaire micritique déstructuré, 3- des filons de calcite associés à des amas de cristaux de calcite millimétriques et centimétriques, 4- des blocs de calcaire micritiques basculés et déstructuré par l'excavation.*

## 4. Successions paragénétiques

48 lames polies ont été analysées par microscopique optique et cathodoluminescence et par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces observations ont permis d'identifier les phases majeures de remplissage et de procéder à un échantillonnage de ces phases afin de réaliser des analyses géochimiques.

**1. Microfracturation (C0)** - Le calcaire micritique beige est recoupé par des joints stylolithiques et des microfractures. Cette roche encaissante est fortement luminescente en cathodoluminescence. L'espacement des joints stylolithiques est de quelques centimètres. Ils peuvent être localement connectés entre eux par des petites veines perpendiculaires aux joints et parallèles aux pics stylolithiques. L'organisation spatiale des joints stylolithiques et des microfractures suggère une contemporanéité de formation. Les joints stylolithiques parallèles à la stratification et les microfractures perpendiculaires sont formés par compaction due à la charge sédimentaire sus-jacente. (Figure II.8)

**2. Calcite 1 (C1)** - Cette calcite présente des cristaux de taille de plusieurs centaines de micromètres. Deux stades de cimentation sont décelés (C1a et C1b). C1a est caractérisé par une teinte cathodoluminescente orange assez sombre de type *sector zoning*. C1b se caractérise par une teinte sombre surlignée par des stades de croissance. C1 recoupe les stylolithes et les microfractures (C0) (Figure II.8).

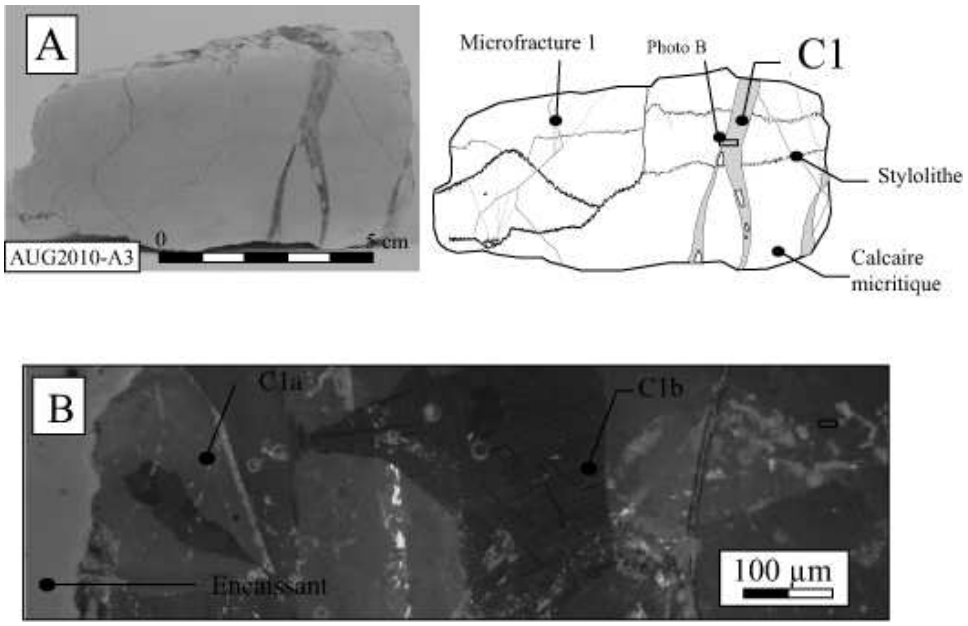


*Figure II.8 : Planche photo sur les remplissages calcitiques (C1) dans les microfractures (A) Echantillon macroscopique avec un réseau de microfractures 1, des stylolithe, ainsi que des remplissages de microfractures par le ciment C1. (B) et (C) photographie d'observation en microscopie optique et catholominescence de deux générations de calcite (C1) témoignant d'ouverture de la microfracture en plusieurs étapes.*

**3. Calcite 2 et 3 (C2 et C3) -** Cette deuxième phase de calcite est visible dans un faciès bréchique (Figure II.9) comprenant des clastes anguleux ou sub-anguleux, de taille variant de millimétrique à pluricentimétrique. Ces clastes sont essentiellement monogéniques, de calcaire micritique cohésif à dissous. Le faciès bréchique est composé de deux types de cristaux (Figure II.9) : (1) Une série de cristaux calcitiques grisâtres granulaires millimétriques (C2), bordant les clastes et très riches en inclusions de micrite très luminescente, semblable aux teintes de la roche encaissante micritique et (2) une seconde génération de cristaux de calcite blanchâtres millimétriques à terminaison par endroit géodiques (C3). Les inclusions micritiques dans les cristaux de C2 peuvent former des bandes parallèles aux lignes de croissance. En cathodolomuniscence, les linéations de micrite présentent une luminescence vive, contrastant avec les zones sombres dépourvues d'inclusion. En microscopie il est observable que C2 enregistre une multitude de stades de cimentation/fracturation, à l'origine de multiples générations de remplissage pour C2 (Figure II.9). Ces multiples générations de fracturations/remplissages isolent des clastes en texture « mosaïque ». Les générations les plus tardives de C2 et la génération C3 sont moins luminescentes que les premières générations de C2.

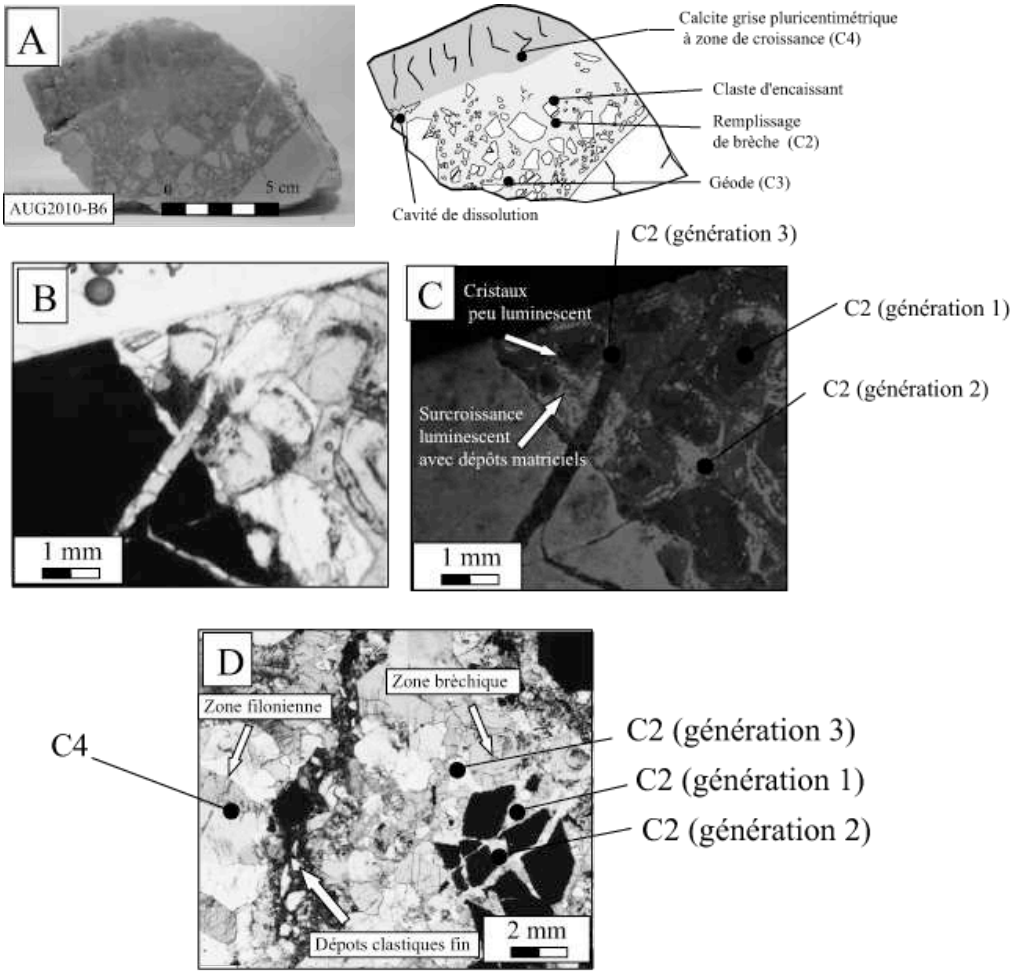


*Figure II.9 : Planche photo sur les remplissages calcitiques de brèches C2. (A) Echantillon macroscopique d'une brèche d'effondrement avec un filon de calcite grisâtre à gauche. (B) et (C) photographie d'observations en microscopie optique et catholominescence de différentes générations de remplissages dans les ciments bréchiques. (D) Plusieurs générations de calcite bréchique recoupant en plusieurs temps un claste de roche encaissante. Le contact entre le ciment calcitique bréchique et la zone filonienne est séparé par un liseré de dépôts matriciels.*

**4. Calcite 4 (C4) -** C4 cristallise dans des fractures formant des filons décimétriques (Figure II.10). Les cristaux de C4 sont pluricentimétriques à zones de croissance bien marquées. En général, C4 correspond à un ensemble de cristaux de calcite radiaxiale fibreux présentant au moins deux sous-zones. Il peut s'agir d'un remplissage correspondant à une calcite grisâtre fortement zonée, à cristaux pluricentimétriques incluant de petits clastes d'encaissants micritiques de quelques millimètres ou bien de cristaux de calcite en amas pouvant inclure des cristaux de calcite de remplissage bréchique ou des remplissages filoniens ou bien des clastes d'oolithes ou de micrites (Figure II.10). Les stades de croissance sont parfois soulignés par des dépôts de matériels matriciels, montrant les multiples stades d'ouverture et cimentation. Cette calcite est faiblement luminescente dans son ensemble surtout dans les zones filoniennes. Dans les zones qui correspondent plus à des amas de calcite plusieurs générations sont observables. Les premières générations sont porteuses d'éléments détritiques et sont luminescentes, alors que les dernières phases sont faiblement luminescentes et dépourvues d'inclusions solides.

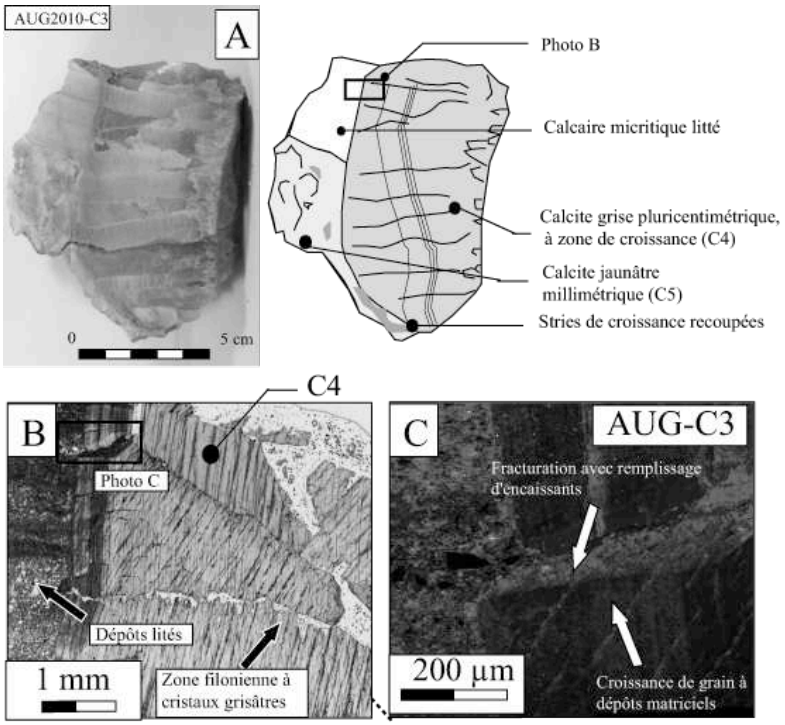


*Figure II.10 : Planche photo sur les cristaux de calcite filonienne grisâtre C4. (A) Echantillon macroscopique d'un filon de calcite grisâtre. (B) et (C) photographie d'observation en microscopie optique et catholominescence des remplissages calcitiques. Ces cristaux pluricentimètriques de calcite sont très clivés au contact de l'éponte et fracturés.*

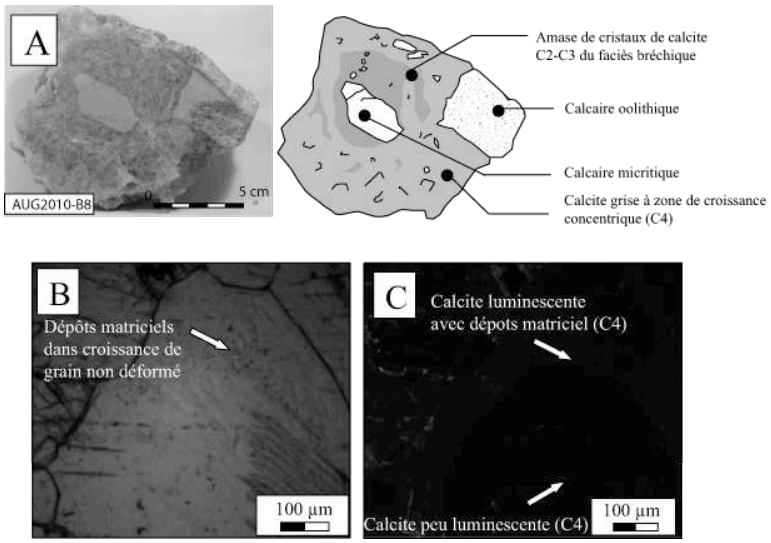


*Figure II.11 : Planche photo des cristaux de calcite des amas de calcite C4. (A) Echantillon macroscopique d'un amas de cristaux de calcite incluant un encaissant d'oolithe et de micrite. (B) et (C) photographie d'observation en microscopie optique et catholominescence des remplissages calcitiques. Ces cristaux présentent deux générations. La première est peu luminescente avec des inclusions solides alors que la deuxième est luminescente avec des inclusions solides.*

**5. Calcite 5 (C5)** - C5 est un remplissage calcitique de calcite jaunâtre qui se développe sur des cristaux de calcite grisâtre (Figure II.11). Ces cristaux présentent des inclusions solides.

**6. Calcite 6** (C6) - C6 correspond à des cristaux de calcite géodiques inframillétriques qui se développent dans des cavités de dissolution observées à l'interface d'une zone de brèche et d'une zone filonienne. Cette phase de remplissage est très peu abondante. Ces cristaux sont présents sur l'échantillon de la figure II.9.

L'histoire paragénétique de la zone de déformation est synthétisée dans la figure II.12.

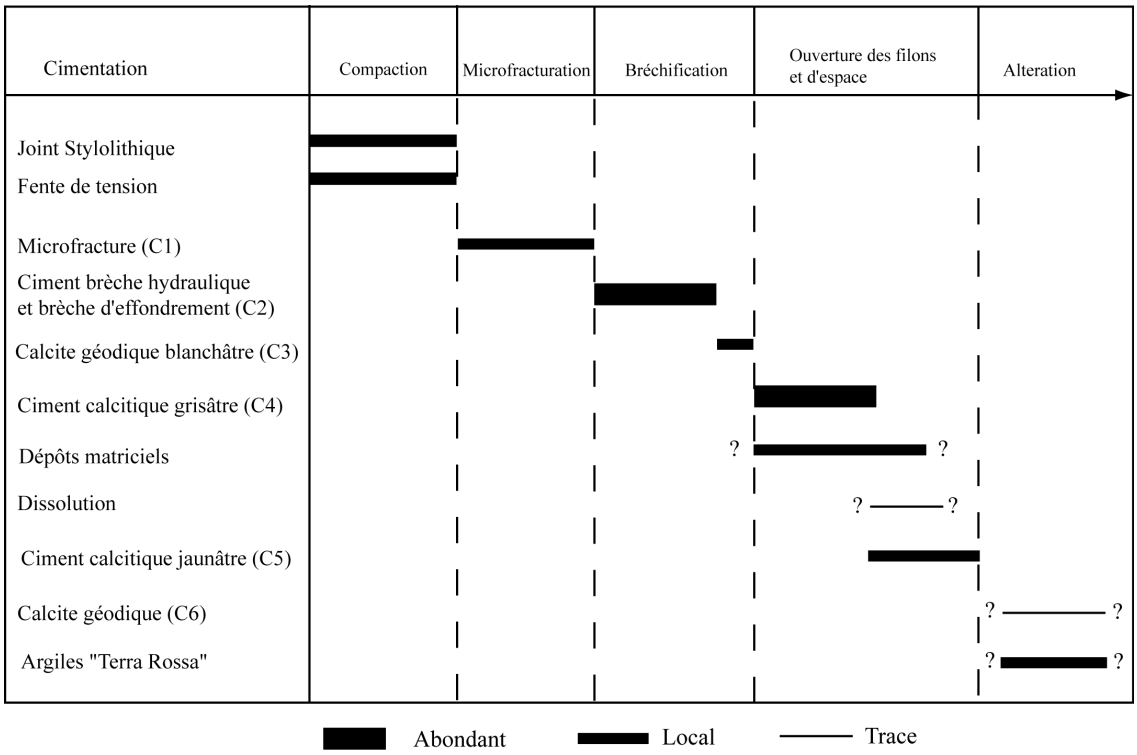


*Figure II.12 : Séquence paragénétique des différents faciès pétrographiques observés dans la zone de déformation étudiée.*

## 5. Données géochimiques

L'ensemble des données des analyses des concentrations des éléments mineurs (Mg , Mn) et des éléments des terres rares est présentée dans les tableaux II.2, II.3. Le tableau II.2 présentent les valeurs d'analyses obtenues pour l'étude pétrographique, le tableau II.3 correspond aux échantillons étudiés pour la datation (U-Th-Sm)/He et dans le cadre des expériences de diffusion. Le diagramme de la figure II.13 illustre l'évolution des concentrations en magnésium en fonction des concentrations en manganèse. Les diagrammes des figures II.14, II.15 et II.16 illustrent les résultats concernant les élements des terres rares de ces échantillons. La figure II.17 présente les résultats concernant les isotopes stables ($\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$).

*Tableau II.2 : Tableau de données des analyses chimiques élémentaires et des isotopes stables sur les échantillons étudiés dans le cadre de l'étude pétrographique de la zone de déformation de Augeville.*

| Ech. | Type | $\delta^{13}C$ ‰ (V-PDB) | $\delta^{18}O$ ‰ (V-PDB) | $\delta^{18}O$ ‰ (V-SMOW) | Mg (ppm) | Mn (ppm) | Sr (ppm) | $(La/Yb)_N$ | ΣREE (ppm) | CeA |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A2 | Microfracture | 0,9 | -9,2 | 21,3 | 1936 | 15 | 198 | 0,3 | 81 | 0,8 |
| A3 | Microfracture | 2,6 | -8,5 | 22,1 | 2386 | 23 | 791 | 0,2 | 805 | 0,4 |
| A9 | Microfracture | 2,9 | -8,3 | 22,3 | 3376 | 29 | 972 | 0,9 | 6174 | 0,4 |
| A6-A | Ciment de Brèche | 2,8 | -8,50 | 22,1 | 2854 | 27 | 361 | 0,3 | 610 | 0,3 |
| A7-a | Ciment de Brèche | 2,9 | -8,30 | 22,3 | 2829 | 26 | 333 | 1,2 | 2316 | 0,3 |
| B4-a | Ciment de Brèche | 2,8 | -8,50 | 22,1 | 2623 | 23 | 555 | 0,3 | 1128 | 0,3 |
| B6-a | Ciment de Brèche | 2,7 | -8,37 | 22,2 | 2617 | 27 | 341 | 0,7 | 505 | 0,4 |
| B7-a | Ciment de Brèche | 2,9 | -8,27 | 22,3 | 3076 | 27 | 521 | 0,5 | 2020 | 0,4 |
| B7-b | Ciment de Brèche | 2,6 | -8,79 | 21,8 | 2428 | 22 | 1299 | 0,7 | 5260 | 0,4 |
| B6-c | Géode | 2,8 | -8,5 | 22,1 | 2173 | 22 | 379 | 0,3 | 331 | 0,5 |
| B7-c | Géode | 2,3 | -8,8 | 21,8 | 1230 | 16 | 153 | 0,4 | 306 | 0,8 |
| B9-a | Géode | 2,4 | -8,8 | - | - | - | - | - | - | - |
| A1-a | Filon grisâtre | 2,1 | -9,1 | 21,5 | 1591 | 17 | 872 | 0,8 | 4780 | 0,3 |
| A6-B-a | Filon grisâtre | 2,0 | -9,7 | 20,9 | 1480 | 16 | 889 | 0,5 | 5107 | 0,3 |
| A6-B-b | Filon grisâtre | 2,0 | -9,1 | 21,5 | 1962 | 20 | 607 | 1,4 | 8754 | 0,3 |
| B1-B | Filon grisâtre | 2,6 | -8,6 | 22,0 | 2291 | 23 | 685 | 0,1 | 355 | 0,3 |
| B4-b | Filon grisâtre | 2,2 | -9,1 | 21,5 | 1893 | 20 | 636 | 1,3 | 7811 | 0,3 |
| B6-b | Filon grisâtre | 2,3 | -8,6 | 22,0 | 2148 | 23 | 934 | 0,9 | 6219 | 0,4 |
| B8-b | Filon grisâtre | 2,0 | -9,3 | 21,2 | 1474 | 16 | 827 | 0,7 | 6215 | 0,3 |
| B8-c | Filon grisâtre | 2,1 | -9,0 | 21,5 | 2259 | 23 | 389 | 0,4 | 1823 | 0,7 |
| C1-b | Filon grisâtre | 1,7 | -9,2 | 21,4 | 1158 | 19 | 325 | 0,8 | 3055 | 0,5 |
| C3-b1 | Filon grisâtre | 1,0 | -9,9 | 20,7 | 1358 | 19 | 742 | 0,6 | 5032 | 0,6 |
| C1-a1 | Premiére Eponte Fil. | 1,5 | -9,5 | 21,0 | - | - | - | - | - | - |
| C1-a2 | Centre Filon | 2,2 | -9,0 | 21,6 | - | - | - | - | - | - |
| C1-a3 | Deuxième Eponte | 1,7 | -9,2 | 21,3 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C3-b1 | Premiére Eponte Fil. | 1,0 | -9,9 | 20,6 | - | - | - | - | - | - |
| C3-b2 | Centre Filon | 1,8 | -9,1 | 21,4 | - | - | - | - | - | - |
| C3-b3 | Deuxième Eponte | 2,6 | -8,9 | 21,6 | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | | | | | |
| C3a-2 | ~ 1 cm éponte | 1,5 | -9,4 | - | - | - | - | - | - | - |
| C3a-3 | ~ 2 cm de l'éponte | 1,9 | -9,1 | - | - | - | - | - | - | - |
| C3a-4 | ~ 3 cm éponte | 2,1 | -8,7 | - | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | | | | | |
| A1-b | Calcite Jaunâtre | 2,2 | -9,2 | 21,4 | 1577 | 18 | 584 | 0,6 | 3916 | 0,3 |
| B1-A-a | Calcite Jaunâtre | 2,0 | -9,2 | 21,4 | 1814 | 17 | 739 | 0,2 | 1559 | 0,3 |
| B1-A-b | Calcite Jaunâtre | 2,4 | -8,8 | 21,8 | 1349 | 17 | 772 | 0,6 | 5053 | 0,4 |
| C3d | Calcite Jaunâtre | 1,8 | -8,8 | 21,8 | 1103 | 22 | 401 | 0,2 | 1110 | 0,5 |
| C4 | Calcite Jaunâtre | 2,2 | -9,0 | 21,6 | 1639 | 16 | 836 | 0,7 | 5518 | 0,3 |
| | | | | | | | | | | |
| A4-Enc(b) | Enc. micritique | 2,4 | -5,4 | 25,3 | 2704 | 17 | 285 | - | - | - |
| A4-Enc(a) | Enc. micritique | - | - | - | 2631 | 18 | 284 | - | - | - |
| A3-Enc(a) | Enc. micritique | 2,7 | -5,2 | 25,5 | 2867 | 22 | 306 | - | - | - |
| B8-Enc(b) | Enc. oolithique | 3,1 | -3,7 | 27,1 | 3561 | 47 | 353 | - | - | - |
| B8-Enc(a) | Enc. oolithique | - | - | - | 3682 | 62 | 402 | - | - | - |
| C3-Enc(a) | Enc. Mic. litté | - | - | - | 1643 | 109 | 442 | - | - | - |
| C3-Enc(b) | Enc. Mic. litté | - | - | - | 1743 | 193 | 419 | - | - | - |
| C3-Enc(c) | Enc. Mic. litté | 0,5 | -9,1 | 21,5 | - | - | - | - | - | - |
| C3-Enc(d) | Enc. Mic. litté | 0,1 | -9,4 | 21,2 | - | - | - | - | - | - |
| | | | | | | | | | | |
| D1-a | Marnes grises | 1,5 | -2,9 | 27,9 | - | - | - | - | - | - |
| D1-b | Marnes grises ox. | 0,7 | -4,4 | 26,3 | - | - | - | - | - | - |
| D1-c | Fossiles d'huitres | 2,6 | -2,2 | 28,6 | - | - | - | - | - | - |
| D1-d | Marnes grises | 1,4 | -2,0 | 28,8 | - | - | - | - | - | - |
| D1-e | Calcite dans fossiles | 1,0 | -7,2 | 23,4 | - | - | - | - | - | - |

*Tableau II.3 : Tableau de données des analyses chimiques élémentaires des échantillons étudiés dans le cadre de l'étude des mécanismes de diffusion de la zone de déformation d'Augeville.*

| Echantillon | Masse (mg) | Mg (ppm) | Mn (ppm) | Sr (ppm) | $(Ce^*)_N$ | $(La/Yb)_N$ | ΣREE (ppb) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Expérience de datation (U-Th-Sm)/He | | | | | | | |
| Ciment calcitique de microfracture | | | | | | | |
| A3-2 | 2,0 | 2194 | 26 | 257 | 0,96 | 0,58 | 621,18 |
| A9-2 | 9,4 | 3037 | 28 | 430 | 0,48 | 0,68 | 2692,74 |
| Ciment calcitique de brèche | | | | | | | |
| A6a-1 | 44,0 | 2385 | 24 | 385 | 0,80 | 0,27 | 308,41 |
| A6a-2 | 39,1 | 2372 | 23 | 451 | 0,39 | 0,69 | 1312,16 |
| A6a-3 | 24,2 | 2086 | 20 | 337 | 1,33 | 0,29 | 286,89 |
| A7-1 | 5,9 | 1918 | 18 | 636 | 0,71 | 0,30 | 1023,25 |
| A7-2 | 7,5 | 2534 | 25 | 413 | 0,97 | 0,36 | 697,91 |
| A7-3 | 7,8 | 1863 | 21 | 758 | | | |
| B4a-1 | 6,5 | 1987 | 21 | 904 | 0,64 | 0,21 | 1509,41 |
| B4a-2 | 10,4 | 2363 | 23 | 405 | 0,64 | 0,59 | 1289,42 |
| B7a-1 | 4,3 | 1816 | 22 | 422 | 1,15 | 0,41 | 616,72 |
| B7a-2 | 4,7 | 2340 | 24 | 874 | 0,43 | 1,07 | 5425,62 |
| B7a-3 | 7,0 | 1888 | 22 | 464 | 0,78 | 0,53 | 1025,49 |
| B7b-1 | 3,3 | 2371 | 31 | 1092 | 0,41 | 0,68 | 4824,03 |
| B7b-2 | 4,2 | 2123 | 22 | 896 | 0,41 | 0,96 | 5295,08 |
| B7b-3 | 1,6 | 2470 | 24 | 848 | 0,49 | 1,01 | 5968,59 |
| B6a-1 | 3,1 | | | | | | |
| B6a-2 | 8,7 | 2230 | 22 | 240 | 0,97 | 0,61 | 594,73 |
| Cristaux grisâtre de calcite filonienne | | | | | | | |
| A1a-2 | 8,2 | 1687 | 19 | 566 | 0,42 | 0,86 | 3932,15 |
| A6Bb-1 | 9,8 | 1836 | 20 | 485 | 0,40 | 0,78 | 4458,91 |
| A6Bb-2 | 7,5 | 1345 | 16 | 662 | 0,38 | 0,91 | 6609,33 |
| A6Bb-3 | 7,1 | 1598 | 18 | 654 | 0,40 | 0,62 | 4420,63 |
| C3b1-1 | 38,0 | 1402 | 17 | 789 | 0,36 | 0,72 | 5028,71 |
| C3b1-2 | 20,6 | 1285 | 13 | 819 | 0,38 | 0,63 | 4065,42 |
| C3b1-3 | 45,9 | | | | - | - | - |
| Cristaux jaunâtre de calcite | | | | | | | |
| A1b-2 | 4,9 | 1430 | 18 | 797 | 0,69 | 0,11 | 811,47 |
| B1a-1 | 13,7 | | | | - | - | - |
| B1a-2 | 5,7 | 2371 | 22 | 189 | 1,32 | 0,15 | 533,27 |
| Calcite géodique | | | | | | | |
| B7c-1 | 6,1 | 2617 | 25 | 457 | 4,19 | 0,17 | 239,28 |
| B7c-2 | 5,4 | 2041 | 22 | 383 | 2,79 | 0,52 | 471,02 |
| B7c-3 | 15,1 | 774 | 14 | 190 | 2,01 | 0,51 | 811,92 |
| | | | | | | | |
| Expérience de diffusion | | | | | | | |
| Ciment calcitique de microfracture | | | | | | | |
| A2-2 | - | 1958 | 14 | 336 | 1,36 | 0,66 | 577,35 |
| A2-4 | - | 2018 | 16 | 340 | 0,72 | 1,35 | 561,15 |
| A2-5 | - | 1702 | 12 | 352 | 1,76 | 0,28 | 765,54 |
| Ciment calcitique de brèche | | | | | | | |
| B4a-8 | - | 2271 | 22 | 1073 | 0,52 | 0,32 | 1538,62 |
| B4a-9 | - | 1979 | 19 | 484 | 0,96 | 0,36 | 753,27 |
| B4a-10 | - | 1872 | 19 | 227 | 1,39 | 0,45 | 345,15 |
| B4a-11 | - | 2332 | 21 | 538 | 0,61 | 0,45 | 1133,88 |
| Cristaux grisâtre de calcite filonienne | | | | | | | |
| C1b-12 | - | 1443 | 24 | 370 | 0,58 | 0,76 | 2869,03 |
| C1b-13 | - | 1659 | 26 | 329 | 0,63 | 0,64 | 2761,47 |

### 5.1 Concentrations des éléments mineurs

Les concentrations en magnésium de l'ensemble des échantillons de calcite varient de 774 à 3376 ppm, les concentrations en manganèse de 12 à 31 ppm et en strontium de 156 à 1092 ppm. Les concentrations maximales de manganèse et de magnésium se retrouvent dans des cristaux de calcite C1 puis dans les cristaux de calcite de brèches (C2). Les cristaux ayant les concentrations les plus faibles sont les cristaux de calcite filonienne ou en amas (C4) et les cristaux de calcite jaunâtre (C5). Une corrélation positive existe entre les concentrations en magnésium et en manganèse pour l'ensemble des phases majeures de remplissage des brèches (C2) aux cristaux de calcite jaunâtre (C5).

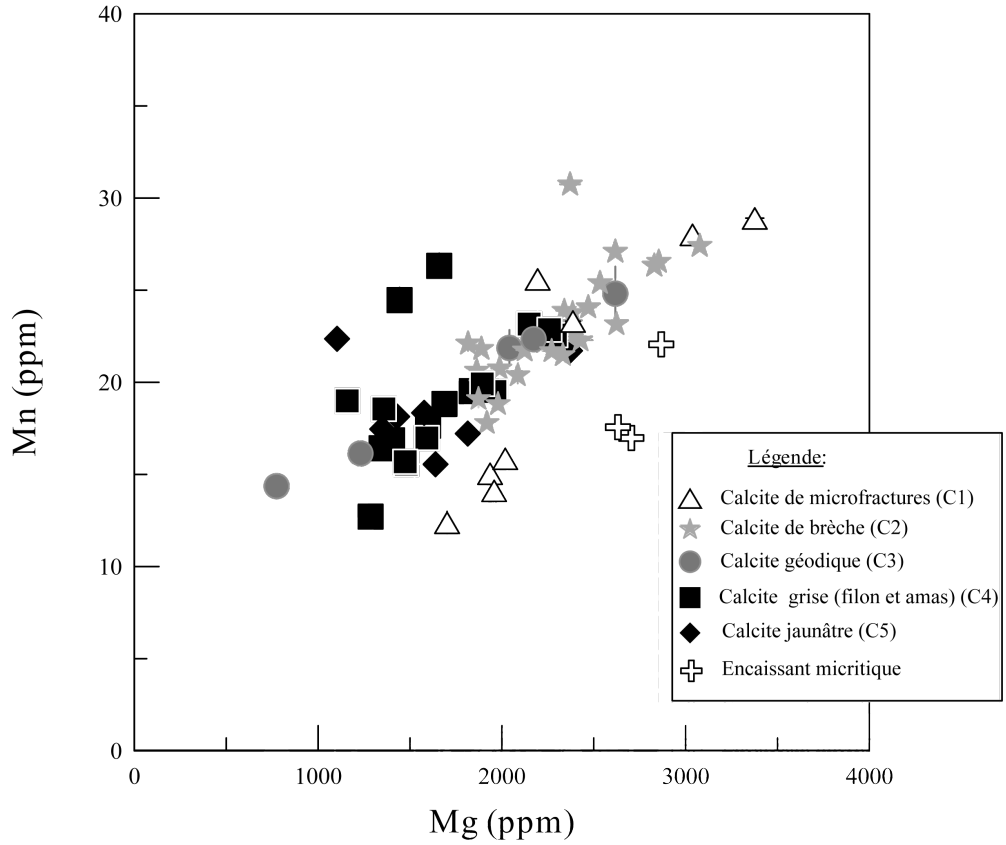


*Figure II.13 : Diagramme des concentrations en manganèse en fonction des concentrations en magnésium en fonction du type de calcite.*

### 5.2 Eléments des terres rares

Les concentrations en éléments des terres rares s'individualisent de la même façon que les élements mineurs pour l'ensemble des échantillons entre les phases majeures de remplissage. Les cristaux de calcite brèchique (C2) ont des concentrations en éléments des terres rares les plus faibles de 308 à 2854 ppm avec trois échantillons pouvant atteindre des valeurs supérieures à 3000 ppm face aux cristaux de calcite en amas ou filonienne (C4) qui présentent des concentrations en éléments des terres rares souvent supérieures à 3000 ppb. Les cristaux de calcite géodique (C3) ont des concentrations faibles en éléments des terres rares. Les cristaux de calcite des microfractures varient entre les concentrations faibles des cristaux de calcite de brèches et les concentrations élevées de cristaux de calcite filonienne.

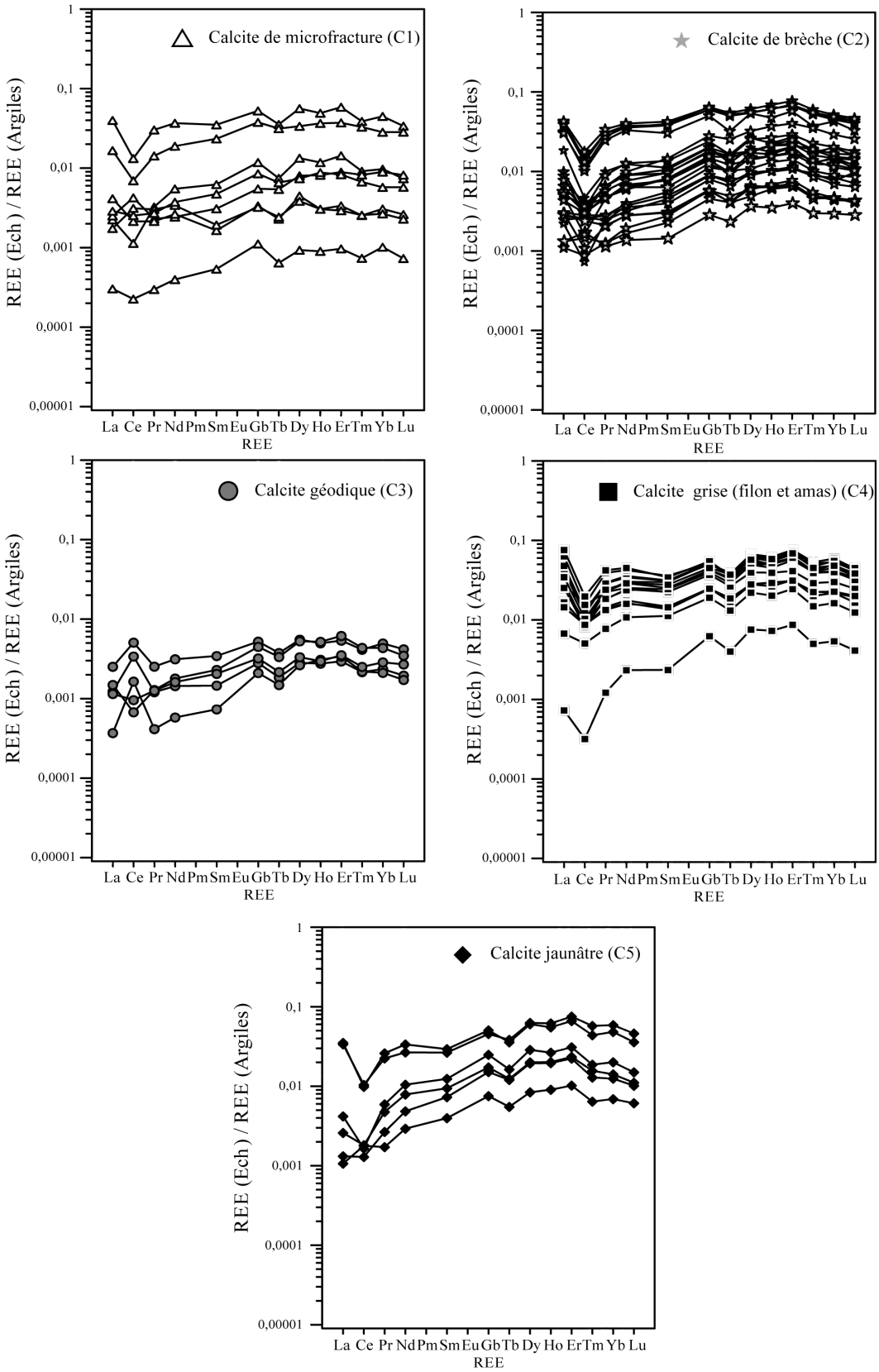


*Figure II.14 : Diagramme des spectres des éléments des terres rares sur les différents faciès pétrographiques étudiés normalisé aux argiles (*Sholkovitz *et al., 1999).*

De la même façon les spectres des éléments des terres rares présentent des tendances communes au sein des grandes phases de remplissages. Il ressort que plus les cristaux de calcite sont enrichis en terre rares plus ils présentent des spectres de terres rares plats avec une anomalie négative en cérium prononcé. C'est le cas pour des cristaux de calcite grisâtre (C4). A l'inverse, plus les concentrations sont basses plus les spectres s'illustrent par un appauvrissement en terres rares légères et une anomalie en cérium légèrement inférieure à 1 voire positive comme pour les cristaux de calcite géodique (C3) ou certains cristaux de calcite jaunâtre (C5) ou de brèches (C2). Les cristaux de calcite des microfractures se démarquent par des signatures géochimiques variables qui s'apparentent à la fois à des cristaux de calcite de brèches ou de filon.

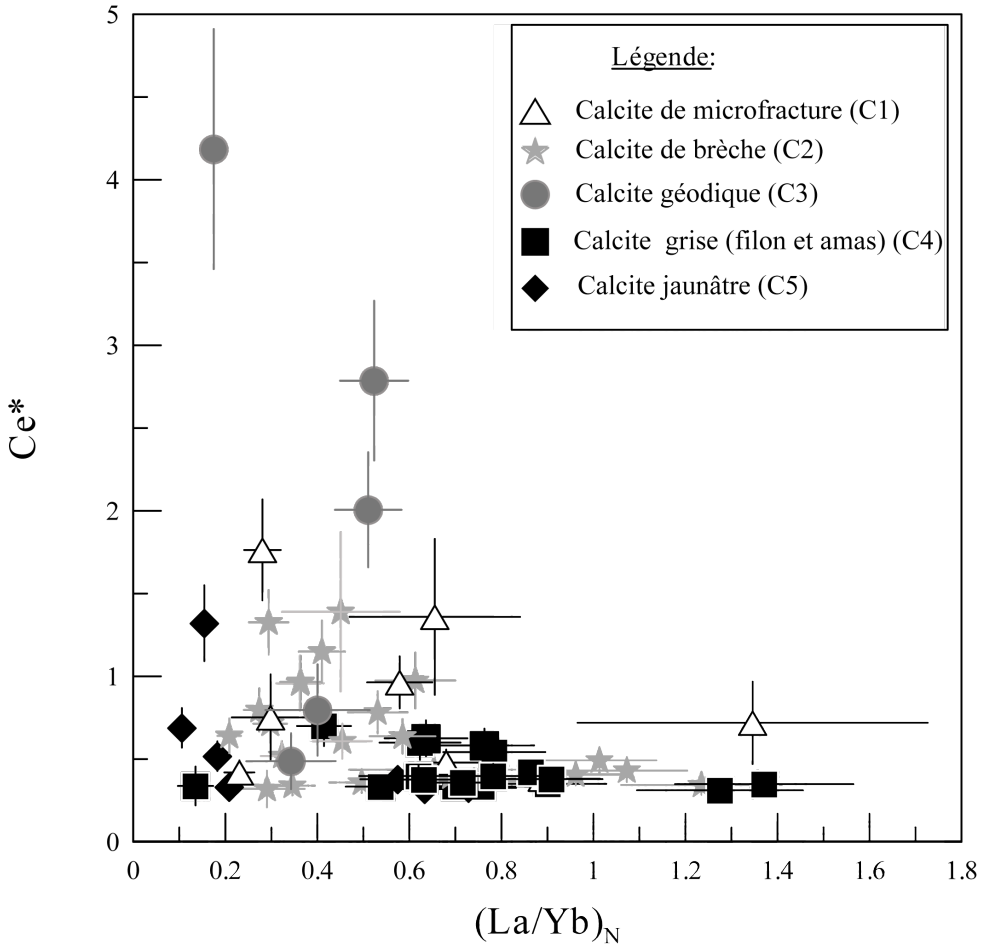


*Figure II.15 : Diagramme du rapport $(La/Yb)_N$ en fonction de l'anomalie en cérium (noté Ce*) sur les cristaux de calcite étudiés de la zone de déformation d'Augeville.*

Une relation entre l'anomalie en Ce et les concentrations en Sr a été mise en évidence (Figure II.14) avec pour les teneurs les plus élevées en Sr, une anomalie en Ce marquée. Pour les teneurs en Sr les plus faibles, on observe une dispersion de l'anomalie en Ce avec, en particulier, des valeurs positives pour les géodes et les cristaux de calcite.

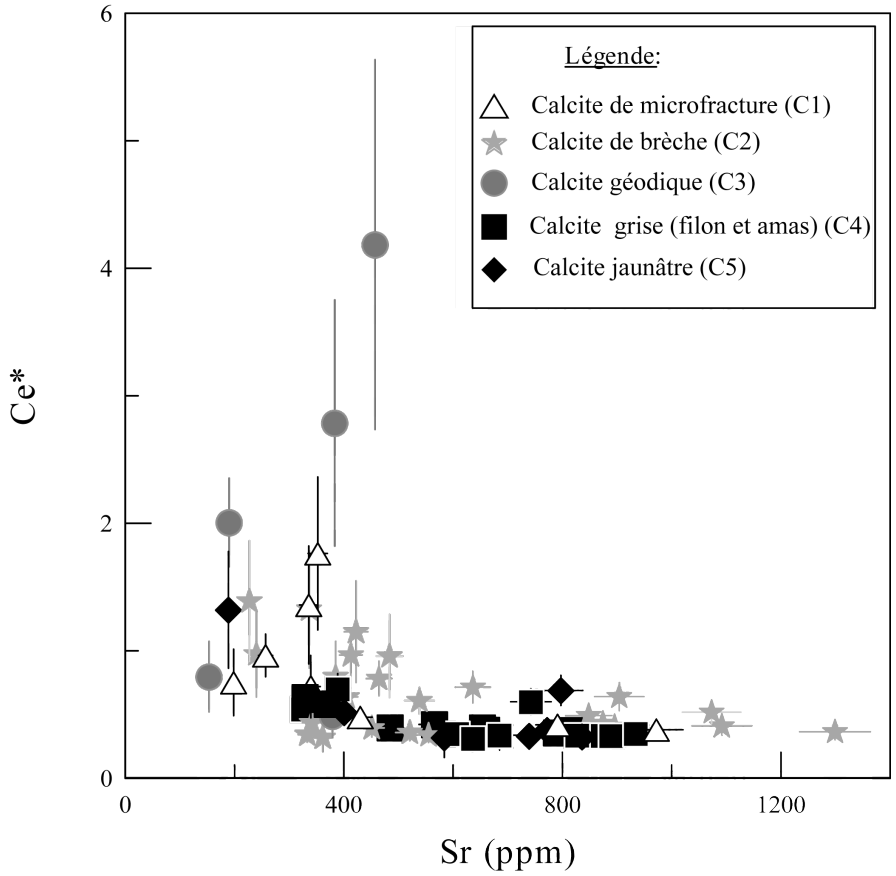


*Figure II.16 : Diagramme de l'anomalie en cérium en fonction des concentrations en Sr sur les cristaux de calcite étudiés de la zone de déformation d'Augeville.*

### 5.3 Isotopes stables

Les compositions isotopiques en $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$ des cristaux de calcite de microfractures, de ciment de brèches d'effondrement, de brèche hydraulique, des cristaux de calcite grisâtre en filon ou en amas ainsi que les cristaux de calcite jaunâtre ont été déterminées. Les compositions isotopiques sont très proches avec toutefois des regroupements en fonction des faciès. Les cristaux de brèches présentent des valeurs relativement homogènes variant de 2,9 à 2,6 ‰ pour le carbone et de -8,3 à -8,9 ‰ pour l'oxygène. Ces valeurs forment une population bien distincte des cristaux de calcite grisâtres (C4) et des cristaux de calcite jaunâtre qui présentent des variations des valeurs plus faibles inférieures à 2,6 ‰ pour le $\delta^{13}C$ et inférieure à -8,6 ‰ pour le $\delta^{18}O$. Ces valeurs sont comparables à celles qui ont été obtenues par André et al., 2010 (Figure II.17). Les cristaux de calcite géodique ont des valeurs intermédiaires entres ces deux populations avec des valeurs voisines de 2,5‰ pour le $\delta^{13}C$ et -8,6 ‰ pour le $\delta^{18}O$.

Les valeurs pour les encaissants micritiques sont plus proches des cristaux de calcites de brèches (de collapse ou brèches hydrauliques) pour le $\delta^{13}C$ avec des valeurs de 2,4 à 2,7 ‰ alors que le $\delta^{18}O$ est nettement plus élevé de -5,2 à 5,4 ‰. Ces valeurs sont comparables à celles qui ont été obtenues par André et al., (2010). Le claste de calcaire oolithique reste dans cette gamme de valeur avec une valeur de 3,1 pour le $\delta^{13}C$. Un encaissant micritique lité présentant un fort degré diagénétique (forte luminescence en cathodoluminescence) s'illustre

par des valeurs plus faibles que les autres roches encaissantes de 0,5 ‰ pour le $\delta^{13}C$ et de l'ordre de -9,1 ‰ pour le $\delta^{18}O$.

La formation marneuse a des valeurs de l'ordre de 1 ‰ pour le $\delta^{13}C$ et comprises entre -2 ‰ et -4,4‰ pour le $\delta^{18}O$. Dans les marnes, un remplissage calcitique dans un bivalve présente une valeur de 1 pour le $\delta^{13}C$ et de -7,2 pour l'oxygène.

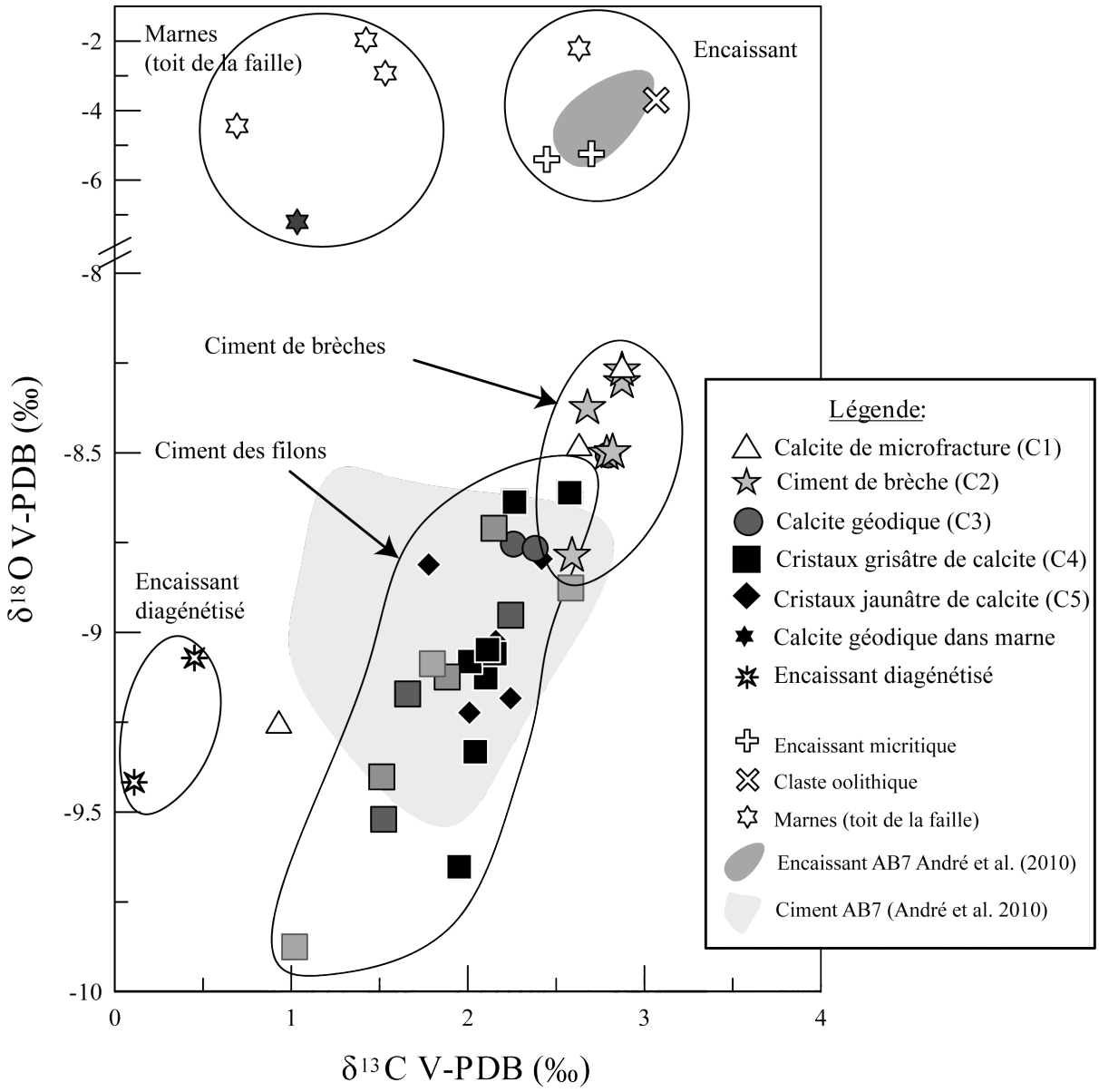


*Figure II.17 : Diagramme des compositions isotopiques en oxygène 18 en fonction de la composition isotopique en $\delta^{13}C$. Les données grisées correspondent aux champs de valeurs obtenues par André et al. (2010), en gris foncé les valeurs des roches encaissantes, en gris clair les valeurs des remplissages calcitiques.*

## 6. Discussion et conclusion

Les épisodes diagénétiques observés dans les calcaires du bassin de Paris sont le résultat de trois grandes étapes de cimentation (Vincent et al. 2007 ; Brigaud et al. 2009). Les deux épisodes majeurs de cimentation correspondent à la mise en place de deux générations de calcite de blocage associées à des circulations de fluides météoritiques depuis le Massif Londres-Brabant émergé au début et à la fin du Crétacé inférieur (Vincent et al., 2007, Brigaud et al. 2009). Ces deux stades sont à l'origine de la majeure partie de la cimentation des calcaires Jurassiques. Le troisième épisode de cimentation se déroule durant l'extension fini-Eocène - Oligocène, où les circulations de fluides *via* des fractures génèrent une calcite de blocage dans la porosité matricielle et fissurale (Bc3 dans Brigaud et al., 2009). La valeur moyenne du $\delta^{18}O$ est de 9,9 ‰ et de 2,1 ‰ pour le $\delta^{13}C$ dans les calcaires du Dogger. Les valeurs moyennes dans les calcaires de l'Oxfordien sont de 9,1 ‰ en $\delta^{18}O$ et 1,9 ‰ en $\delta^{13}C$ (Buschaert et al., 2004). Les résultats obtenus dans cette étude se placent dans ce contexte avec des circulations de fluides générées par des zones de déformations au contact de zones de failles normales en régime extensif. Les valeurs sont comparables avec celles de Brigaud et al. 2009 et d'Andre et al. (2010) (Figure II.18). Ceci montre que ces processus tertiaires sont d'ampleur régionale.

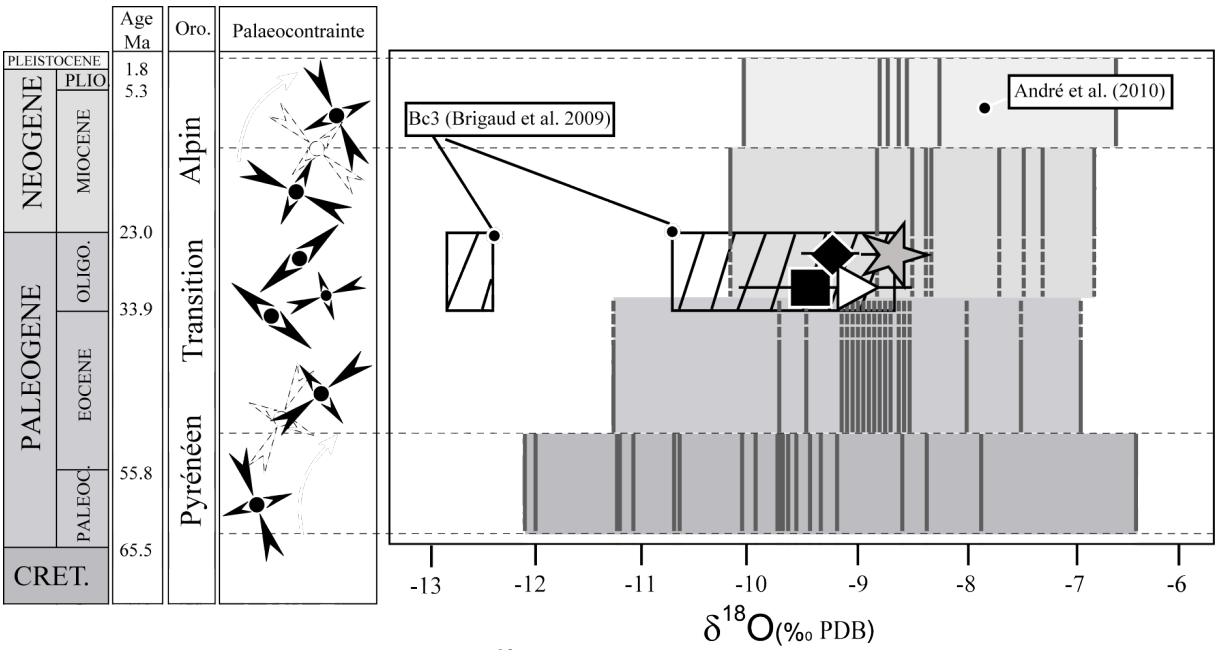


*Figure II.18 : Evolution du $\delta^{18}O$ des cristaux de calcite de remplissage en fonction du calendrier tectonique du Crétacé à l'actuel dans l'est du bassin de Paris. Les données grisées sont celles obtenues par André et al. (2010). Les données encadrées rayées sont celles obtenues par Brigaud et al. (2009) (Figure modifié de André et al., 2010).*

### 6.1 Profondeur de mise en place des brèches et des filons

L'un des moyens d'évaluer la profondeur de mise en place des brèches et des filons est de déterminer les températures de formation des minéralisations. Les inclusions fluides aqueuses étant monophasées, elles ne peuvent pas donner de renseignements sur la température de piégeage.

Il est possible de déterminer la température d'un fluide minéralisateur si l'on connait la composition isotopique en $\delta^{18}O$ du fluide, ce qui n'est pas le cas directement dans cet exemple. Par contre, Dublyansky (2005) a déterminé le δD des inclusions fluides sur le site AB7. Il a trouvé un δD de – 49,5 ‰. Des données de Buschaert (2001) sont équivalentes entre -50 à -60 ‰. Si l'on admet maintenant que le fluide est d'origine météorique, il est possible de calculer son $\delta^{18}O$ à partir de l'équation de Craig (1961) :

$$\delta^{18}O = \frac{(\delta^{2}H - 10)}{8} \qquad (1)$$

La valeur de $\delta^{18}O$ du fluide est de -7,4 ‰ pour δD de -49,5 ‰ et de 22°C à 18°C pour un δD entre -50 et -60‰.

A partir de l'équation d'Urey (1947) il est possible de déterminer la température de formation des cristaux de calcite :

$$T(°C) = 16,9 - 4,2.\Delta_{cal-H_2O} + 0,13.\Delta^{2}_{cal-H_2O} \qquad (2)$$

La température de minéralisation était comprise entre 18 et 22°C. Cette température implique que la calcite a précipité à partir d'un fluide dans des conditions très proches de la surface. Le gradient géothermique de la région étant de 30°C/km (Landrein et al., 2012) et la température de surface de 12°C, la profondeur maximale est de 300 mètres. Toutefois elle devait être plus faible car à la fin Eocène – Oligocène, l'est du bassin de Paris se trouvait en position tropicale.

### 6.2 Evolution de la zone de déformation

L'évolution de l'état de contrainte tectonique, à l'échelle régionale, au cours des temps géologiques, induit des évolutions structurales des formations géologiques. Le rééquilibrage se fait par relâchement des contraintes par des processus de déformation ou de fracturation. Lors de ces événements, des circulations fluides sont initiées (Figure II.19). Dans l'est du bassin parisien, plusieurs états de contrainte se sont succédés au cours des temps géologiques (André et al., 2010).

L'épisode extensif ayant formé le fossé d'effondrement de Gondrecourt est associé à l'extension fin Eocène - début Oligocène. Le scénario de la zone de déformation peut se décomposer de la façon suivante :

(1) Des stades précoces se marquent par la formation de microfractures antérieures à la brèchification comme le montre la présence de microfractures dans les clastes de brèches hydrauliques.

(2) On peut penser que le processus de fracturation est plus marqué dans l'encaissant micritique, plus cohésif que dans la formation marneuse bien qu'aucune observation n'ai été réalisée sur cette dernière formation. La fracturation augmente la perméabilité ce qui entraîne une accumulation des fluides dans la zone fragilisée.

(3) La faille majeure se développe et met en contact les formations marneuses à l'ouest avec les calcaires micritiques à l'est.

(4) Le piège structural imperméable formé par la série marneuse latéralement et au dessus du calcaire micritique produit localement une augmentation de la pression fluide. Ce système entraine une fracturation hydraulique. La notion de fracturation hydraulique fait référence à la diminution globale des contraintes par injection d'un fluide (loi de Terzaghi). Le concept est décrit depuis Philips (1972) et dans l'article de Jébrak (1997). Il impose une montée de la pression de fluide, donc une perméabilité limitée au dessus du site au moment de la fragmentation. Le fluide prend sur lui une partie de la pression isotrope. C'est un processus extensif en mode I, ou la contrainte en traction est normale au plan de fissure. La bréchification hydraulique est à peu près le seul moyen de faire des brèches disjointes et sans mouvement. L'extension se poursuit avec la formation de la zone de faille et de brèches chaotiques ou brèches d'effondrement associées à des vides.

(5) Après l'hydrofracturation, la pression fluide revient à des pressions probablement proches de la pression hydrostatique puisque l'on est dans des conditions proches de la surface. Après cet épisode d'hydrofracturation, la roche est plus perméable, et moins cohésive et, dans certains endroits, aboutit à des brèches d'effondrement. Dans le même temps, des fractures verticales se développent avec des minéralisations de calcite filonienne.

(6) De façon synchrone ou postérieure à la formation des événements en ouvertures filoniens se produit un effondrement de toute évidence tectonique et forme de nouveaux faciès d'effondrement tel la formation des amas de calcite à dépôts matriciels importants et à précipitation de cristaux en cocarde autour des clastes effondrés. Dans ces faciès peuvent se retrouver des fragments de filons, de brèches hydrauliques, chaotiques, ainsi que des clastes exotiques (oolithes). A cet épisode est associée une fracturation éparse recoupant la plupart des structures probablement associées à un épisode de minéralisation géodique.

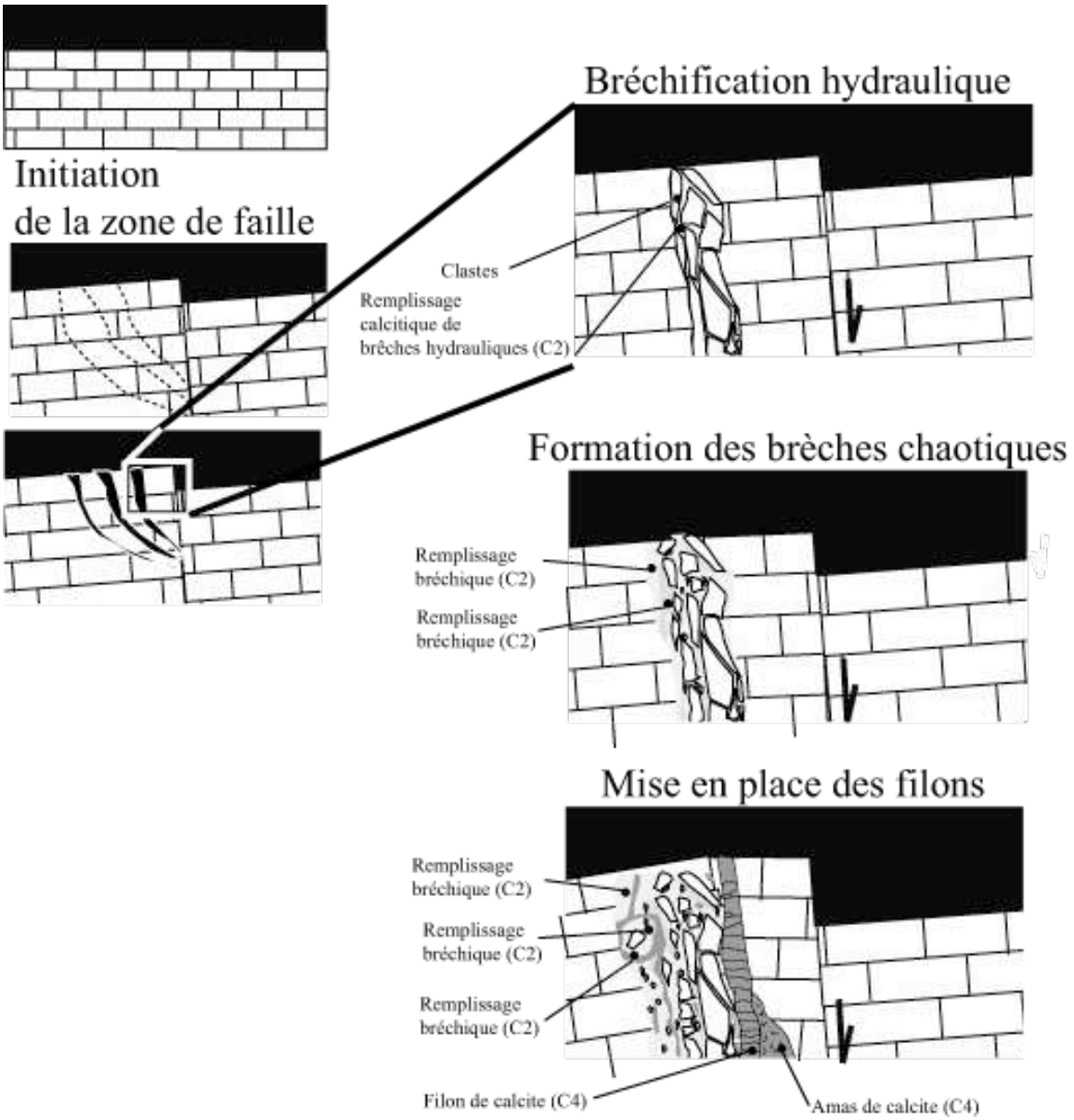


*Figure II.19 : Schéma conceptuel de l'évolution de la zone de faille associée à la zone de déformation étudiée dans le fossé d'effondrement de Gondrecourt.*

### 6.3 Interaction des fluides minéralisateurs avec la roche encaissante

Les diagrammes Mg en fonction de Mn et de Sr en fonction de l'anomalie en Ce permettent de proposer que lors du stade bréchique initial, les fluides se sont enrichis en Mg, Mn par dissolution de la calcite des roches carbonatées. Cette hypothèse est en bon accord avec les anomalies négatives en cérium. En effet, en milieu marin les calcaires présentent une anomalie négative en cérium. Dans l'eau de mer oxydante, le cérium est oxydé à la valence 4 alors que les autres ETR restent à la valence III. Or le Ce (IV) est peu soluble dans l'eau, et il précipite au fond des océans. L'eau de mer présente alors une anomalie négative en Ce (de Baars). Ce fort équilibrage se marque également par un enrichissement important en Sr des calcite géodique.

Les cristaux de calcites filoniennes présentent des teneurs variables en Mg, Mn et Sr et ceci peut s'expliquer par la circulation de fluide météorique avec un rapport eau/roche élevé et des vitesses de circulation plus importantes que dans l'épisode bréchique.

Les anomalies positives en cérium, présentes dans les cristaux de calcite bréchique et géodique, résultent de la circulation de fluide plus oxydant. Les cristaux associés à ces anomalies présentent également un appauvrissement relatif en éléments des terres légères et une plus faible concentration en éléments des terres rares.

Les compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ sont également fonction de l'équilibration du fluide avec la roche encaissante (Figure II.20). Les cristaux de calcite bréchique présentent des compositions isotopiques de 2,8 ‰ V-PDB similaires aux roches encaissantes de 2,7 ‰ V-PDB. Tandis que les cristaux de calcite des filons ont des $\delta^{13}C$ plus faibles. Les compositions isotopiques des cristaux de calcite grisâtre ou jaunâtre correspondent aux valeurs régionales déjà enregistrées dans les circulations de fluide oligocène par Brigaud et al. (2009).

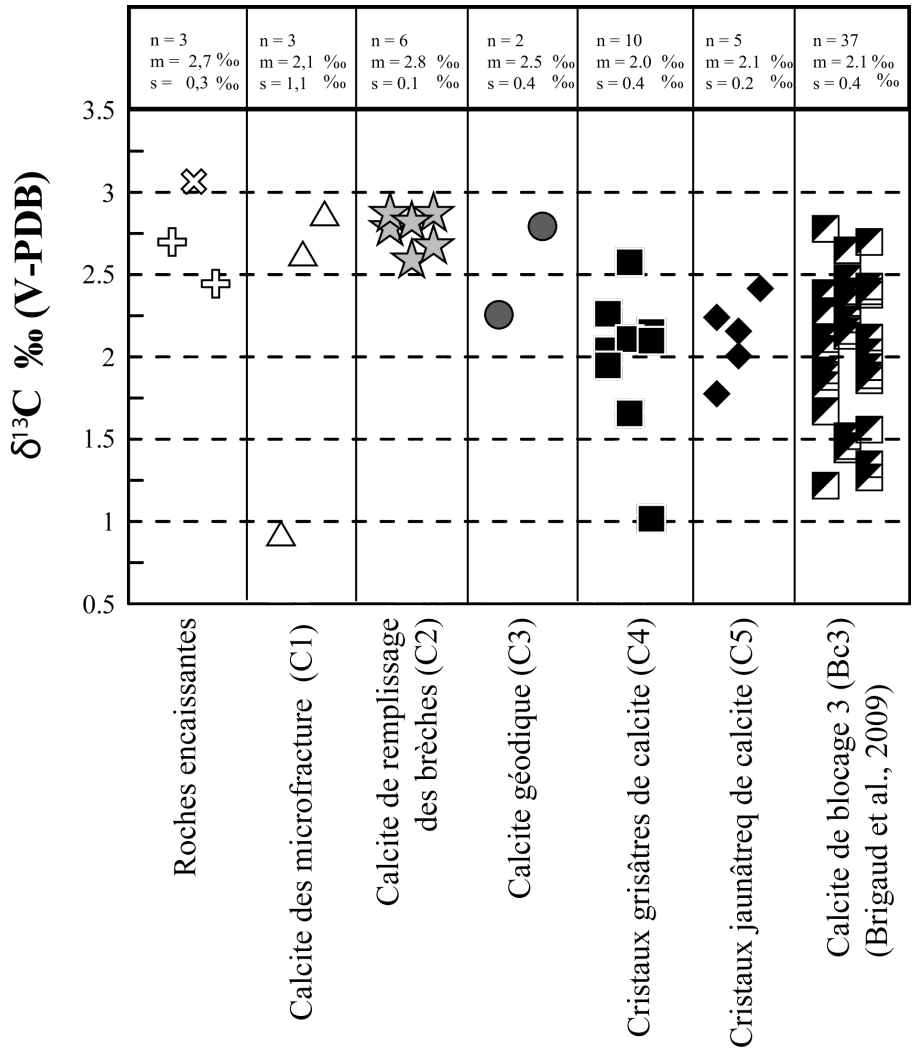


*Figure II.20 : Diagramme des compositions isotopiques en $\delta^{13}C$ des cristaux de calcite de remplissage de la zone de déformation d'Augeville ainsi que les compositions isotopiques des roches encaissantes de la zone. Les résultats obtenues par Brigaud et al. (2009) concernant la calcite de blocage 3 associée à l'épisode de circulation de fluide Oligocène sont également présentés.*

# Chapitre III

# Evolution structurale de la calcite sous l'effet de la température

## 1. Introduction

L'agencement atomique dans les cristaux de calcite peut se représenter par un système rhomboédrique dans le groupe spatial $R\bar{3}c$ en considérant une structure ionique formée d'ions $Ca^{2+}$ et $CO_3^{2-}$ (Figure III.1). Les plans des $CO_3^{2-}$ sont perpendiculaires à l'axe 3 mais les orientations différentes de ces ions ne permettent pas de considérer le rhomboèdre comme la maille élémentaire. C'est pour cela que la maille élémentaire de la calcite est représentée dans le système hexagonal (Figure III.1) avec le groupe spatial *32/m.* Le plan de macle le plus commun est {0 1 $\bar{1}$ 2}. Le plan de clivage le plus stable est indexé {1 0 $\bar{1}$ 4}. D'autres plans d'ouvertures sont indexés {0 1 $\bar{1}$ 2} et {0 0 0 1}.

Dans le système rhomboédrique $a = b = 0.499$ nm avec un angle de 120° et l'axe *c* est perpendiculaire au plan ab (c= 1.706 nm). Dans le plan de clivage {1 0 $\bar{1}$ 4}, les ions calcium et carbonate forment des sous-réseaux de plans rectangulaires.

La figure (III.2) représente un ensemble d'images à différentes échelles obtenues par MFA (Microscope à Force Atomique) qui illustre l'agencement des atomes dans le plan de clivage soit dans le cas d'une microstructure de croissance soit dans le cas d'un défaut (Rode et al., 2009).

La croissance du cristal de calcite dépend des conditions de précipitation et de l'intégration des impuretés. La précipitation de la calcite peut avoir une origine chimique ou biochimique. Dans les deux cas, les cristaux de calcite peuvent contenir en substitution dans le réseau cristallin des éléments mineurs et en traces (Mg, Fe, Mn, Sr, U, ETR ...) dans le réseau cristallin en différentes concentrations. Ces éléments peuvent avoir une influence sur la structure cristalline. Les cations plus petits que le calcium, tels que le Mg, Fe, Mn, auront tendance à favoriser une configuration rhomboédrique alors que les cations à rayon ionique plus élevé tels que Sr, Pb, Ba, U auront un rôle stabilisateur de microstructures de configuration orthorhombique (Carlson, 1980). Il peut également exister des microstructures désordonnées dans le réseau (Figure III.2.B). Toutefois pour que les cations substitués au calcium aient un effet structural notable il faut que leur concentration soit supérieure à plusieurs pourcents. En milieu marin, la substitution du calcium par le magnésium est la plus courante. En fonction des conditions redox, la substitution par Fe est plus ou moins importante. Lorsque les concentrations en magnésium sont inférieures à 1 %, la calcite est dite faiblement magnésienne et lorsque les concentrations sont supérieures à 1 %, la calcite est dite riche en magnésium. Les variations de concentration en magnésium dans les fluides minéralisateurs ont une influence inhibitrice de croissance en multipliant les escaliers de croissance (Figure III.2.A) dans les cristaux et en isolant des cavités dans le réseau cristallin (Astilleros et al., 2010).

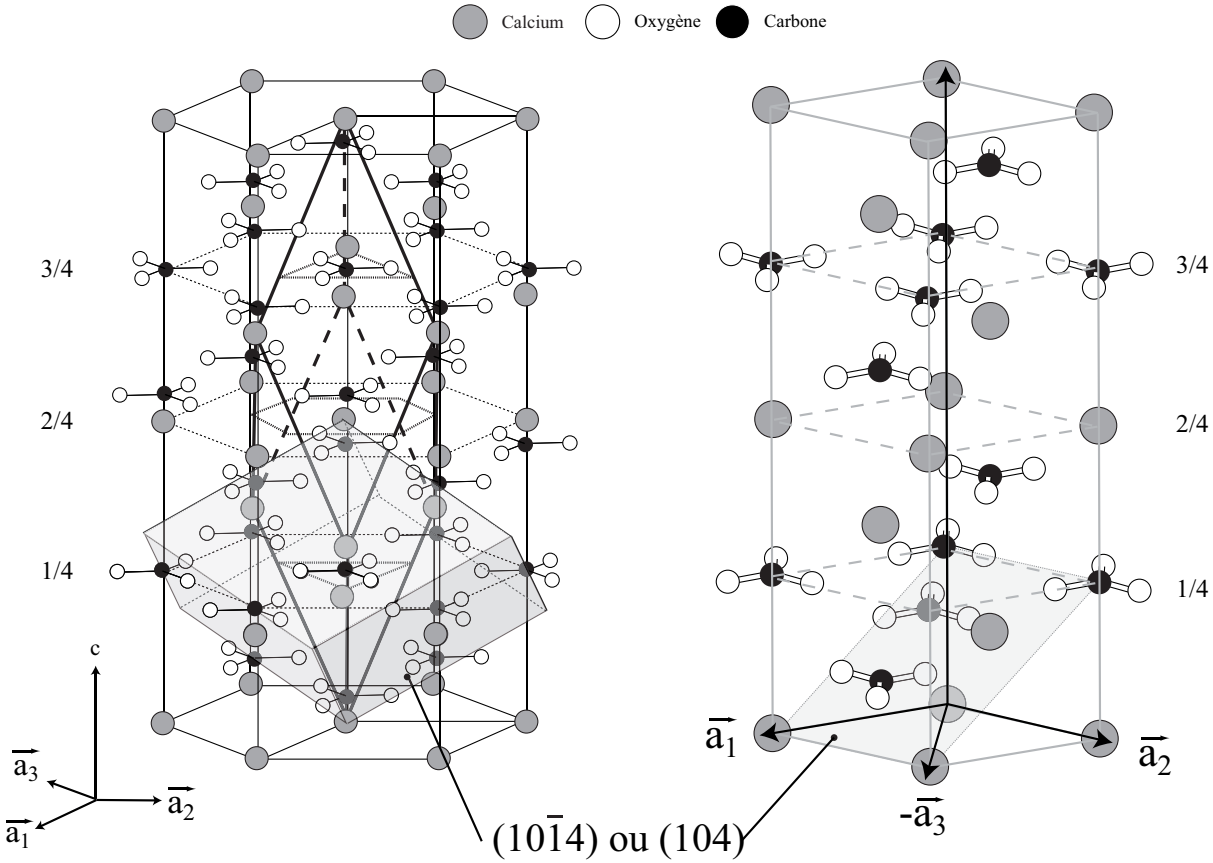


*Figure III.1 : Schéma de la structure de maille élémentaire de la calcite dans le réseau hexagonal (hkil) et dans un réseau (hkl) (ou i=-h-k). Dans le réseau hexagonal, à gauche, est représenté le rhomboèdre de calcite dans la maille hexagonale en surépaisseur et le rhomboèdre morphologique en gris qui est défini par les plans de clivages.*

Lors du chauffage d'un cristal de calcite, les variations en éléments mineurs et traces dans les cristaux n'affectent pas le mécanisme de décomposition de celui-ci. Cette réaction survient pour des températures supérieures à 550°C (Todor, 1976). La calcite se décompose en CaO par libération de molécules de $CO_2$ selon la réaction :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

Cette réaction est topotactique (Beruto et al., 2004; Navarro et al., 2009). Le mécanisme de décomposition est assuré par une réorganisation radicale d'atomes dans le réseau cristallin avec formation d'un réseau cubique. Cette réaction est associée à une augmentation de la densité de 2,6 à 2,8 $g.cm^{-3}$, la densité de la calcite, à 3,3-3,4 $g.cm^{-3}$, la densité de l'oxyde de calcium.

Toutefois, des modifications subtiles se produisent avant la décarbonatation. Des phénomènes de recuit de la calcite en fonction de la température ont été enregistrés avec cicatrisation des défauts, modification de la thermoluminescence par exemple (Rodriguez et al., 2009 ; Mason et al., 1994). D'autres études ont également montré que la vitesse des ondes

P diminue lorsque des échantillons de calcite ont subi un traitement thermique, ce qui est interprété par une augmentation de microfractures dans le cristal (Yavuz et al., 2009).

À la lumière de ces résultats et dans la problématique de caractérisation du comportement de l'hélium dans les cristaux de calcite de failles, il a paru indispensable de caractériser les évolutions structurales qui surviennent lors de traitement à basses températures de la calcite avant la réaction de décarbonatation et ceci d'un point de vue cristallographique. Ce chapitre illustre les résultats de cette étude.

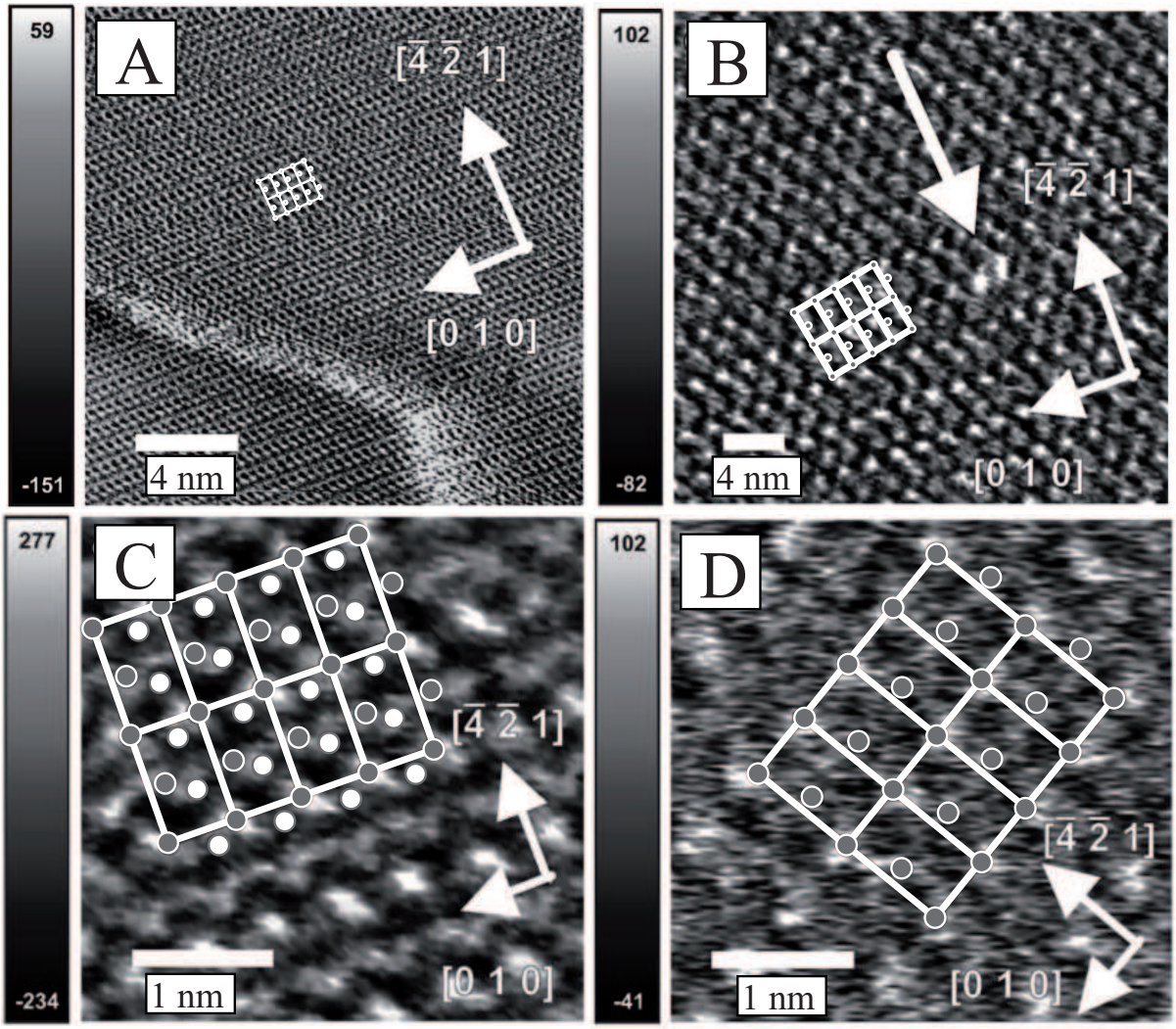


*Figure III.2 : Images du plan de clivage (104) de la calcite par MFA (Microscopie à Force Atomique) avec immersion des grains dans des solutions. Les échelles augmentent de (A) à (D). Le contraste de couleur donne un effet de relief à l'ensemble. En lignes blanches est représenté le réseau rhomboédrique de la calcite dans le plan, avec les atomes de calcium en gris et les atomes d'oxygène en blanc. Dans l'image (A) se trouve une bordure en escalier. Dans l'image (B) la flèche présente un défaut cristallin. (modifié d'après Rode et al., 2009).*

## 2. Échantillons étudiés

Les études cristallographiques par DRX ont été réalisées sur trois échantillons pour lesquels des expériences de diffusion de l'He ont été réalisées :

- deux échantillons de calcite provenant du fossé de Gondrecourt avec un échantillon de calcite, de formule structurale $Ca_{0,998}Mg_{0,002}CO_{3,}$ de cimentation de brèches B4a et un échantillon de calcite filonienne C3b de formule structurale $Ca_{0,999}Mg_{0,001}CO_3$ à croissance syntaxiale avec des zones de croissance bien marquées. Les observations en cathodoluminescence sur la calcite de brèche présentent une hétérogénéité de couleurs et les cristaux de calcites filonienne présentent des stries de croissance infra millimétriques (cf. chapitre II).

- un spath d'Islande de la région de Chihuahua au Mexique provenant de chez Carion minéraux (Paris).

La différence entre les deux types de remplissage de calcite provient de la vitesse de leur précipitation. Les cristaux de calcite de remplissage de brèches ont précipité rapidement à la suite d'une forte diminution de la pression de $CO_2$ lors d'épisodes successifs de bréchification hydraulique car les éléments bréchiques ne sont pas jointifs. Les cristaux de calcite filonienne à croissance syntaxiale ont précipité dans un intervalle de temps plus long au cours de l'ouverture progressive des fractures comme le montre la présence de très nombreuses zones de croissance inframillimétriques.

Les analyses ATG ont été réalisées sur les échantillons AB7#1 et AB7#3 prélevés dans le cadre du travail de post-doctorat de Pierre Deschamps en 2006 et sur l'échantillon C3b étudié précédemment en DRX. Les échantillons AB7 proviennent également du site d'Augeville sur la bordure sud du fossé de Gondrecourt.

Des études microthermométriques ont été également réalisées sur les échantillons AB7 et B4a. Ces études consistent à chauffer l'échantillon sur une surplatine microthermométrique disposée sur un microscope optique.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1 Etude microthermométrique

Les observations de grains millimétriques de calcite ont montré que lorsque la vitesse de variation de température de chauffage est importante (de l'ordre de 10 °C/min), des « sauts » de ces grains dans la platine chauffante surviennent. Les mouvements de grains se traduisent par un déplacement rapide et aléatoire du grain depuis son emplacement initial ce qui entraîne une perte de vision de ce dernier au microscope optique. Ces déplacements soudain interviennent vers 300°C. Le grain est parfois retrouvé brisé en deux ou trois parties. Lorsque la variation de vitesse de température est plus faible le développement des clivages est observé et les grains restent immobiles (Figure III.3). Les expériences ATG présentent également de tels effets. Des pertes de masse ponctuelles surviennent vers 320°C avec une variation de vitesse de température de 5°C/min (Figure III.4). Ces pertes de masse sont attribuées à l'éjection de grains de la nacelle lors du chauffage car elles sont supérieures à ce qui serait attendu pour une simple réaction de décarbonatation. De plus, cette perte de masse, atteignant 2% dans certains cas, ne peut pas être attribuée à la décrépitation des inclusions

fluides. De tels événements ont également été décrits par Beruto et al. (2004). Ils ont observé des pertes de masse anormales de grains de taille micrométriques à température constante de 670 °C sous vide à partir à partir de 15 minutes sur des échantillons en poudre.

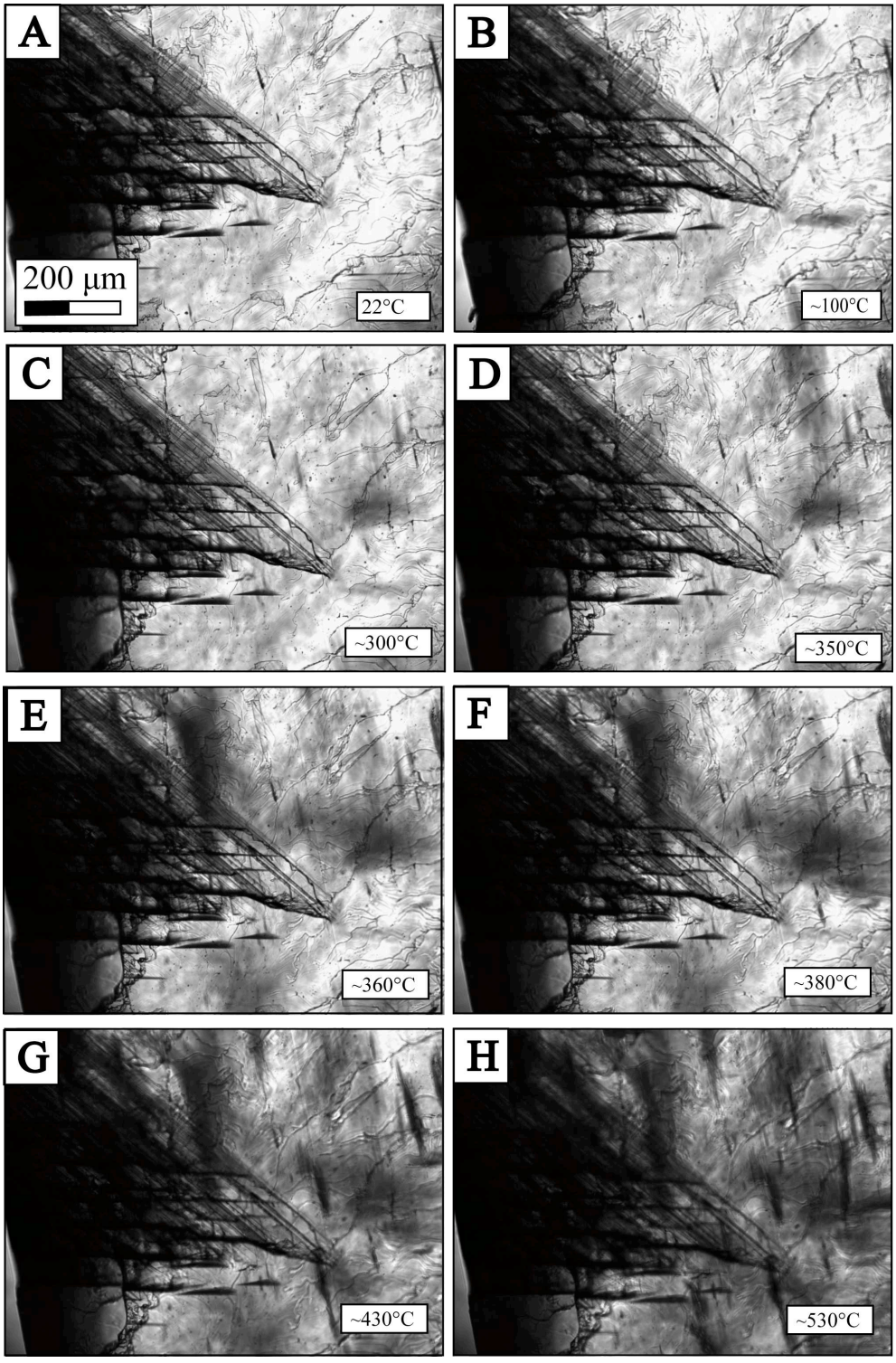


*Figure III.3 : Planche photo présentant de multiples domaines de diffusion dans la calcite avec l'apparition de clivages à différentes températures sous l'effet de la dilatation.*

À partir d'un certain seuil de température se situant autour de 100°C, la calcite éclate et est propulsée sous l'effet de la décrépitation des inclusions aqueuses monophasées présentes dans les cristaux (Figure II.3). Comme les inclusions ont un volume constant et donc une densité constante, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la pression. Lorsque la différence entre la pression interne et la pression externe atteint le seuil de rupture du minéral, l'inclusion décrépite. La différence de pression pour une calcite est estimée à 300 bars (Roedder, 1987). La décrépitation dépend de la taille et de la position des inclusions dans le grain, par exemple, lorsqu'elles sont proches de la surface du grain ou d'un clivage, elles auront tendance à décrépiter à plus basses températures (Roedder, 1987).

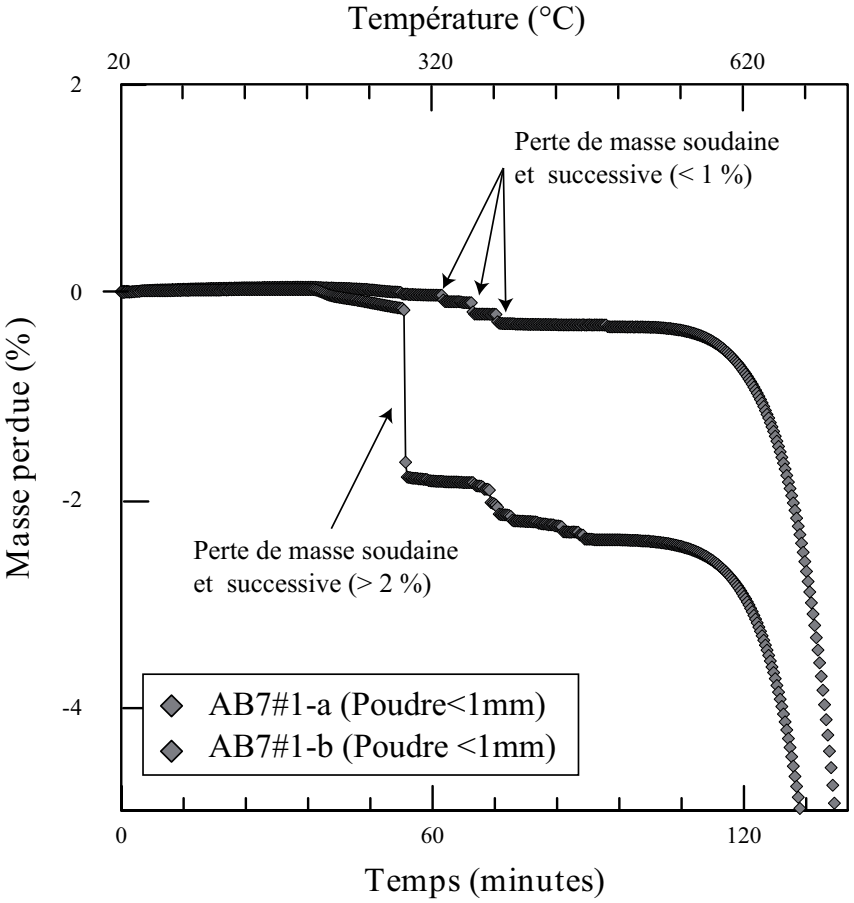


*Figure III.4 : Diagramme ATG présentant l'évolution de la perte de masse (en %). Les pertes de masse sont irrégulières et successives avant la réaction de décarbonatation qui survient après environ 100 minutes et vers 300 °C.*

## 3.2 Dilatation thermique anisotrope de la calcite

Les paramètres de maille de la calcite brèchique B4a, de la calcite filonienne C3b et du spath d'Islande, entre 25 et 650°C sont illustrés dans la figure (III.5) et présentés dans le tableau II.1. Aux incertitudes près, les trois échantillons présentent les mêmes évolutions des paramètres de maille (a), (c) et de volume de maille. Pour tenir compte de la différence initiale des paramètres une normalisation par rapport aux valeurs obtenues à 25°C a été effectuée dans le tableau II.2. Les formules ci-dessous présentent cette normalisation et considèrent une évolution linéaire des paramètres de mailles avec la température (loi de Végard) :

*Tableau III.1: Paramètres de maille en fonction de la température pour différentes types de calcite.*

| T(°C) | a(Å) | c(Å) | V(Å$^3$) | T(°C) | a(Å) | c(Å) | V(Å$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calcite Spath d'islande (Chihuahua, Mexique) | | | | Calcite (Rao et al 1968) | | | |
| 25 | 4,985(5) | 17,005(23) | 367,0(8) | 28 | 4,9887(-) | 17,0623(-) | - |
| 100 | 4,983(5) | 17,060(24) | 366,9(8) | 158 | 4,9863(-) | 17,1155(-) | - |
| 200 | 4,977(4) | 17,147(21) | 367,8(7) | 254 | 4,9837(-) | 17,1667(-) | - |
| 300 | 4,973(8) | 17,201(35) | 368,4(15) | 342 | 4,9826(-) | 17,2172(-) | - |
| 425 | 4,974(7) | 17,248(30) | 369,5(14) | 432 | 4,9811(-) | 17,2554(-) | - |
| | | | | 524 | 4,9784(-) | 17,3009(-) | - |
| $Ca_{0,998}Mg_{0,002}CO_3$ Remplissage de brèche (B4a) | | | | $Ca_{0,998}Mg_{0,002}CO_3$ (Markgraff & Reeder, 1985) | | | |
| 25 | 4,992(10) | 17,053(48) | 368,0(16) | 24 | 4,988(1) | 17,061(1) | 367,6(1) |
| 300 | 4,966(9) | 17,228(47) | 367,9(13) | 200 | 4,984(1) | 17,121(2) | 368,3(1) |
| 450 | 4,975(6) | 17,281(11) | 370,4(4) | 400 | 4,980(1) | 17,224(2) | 370,0(1) |
| | | | | 600 | 4,978(3) | 17,354(9) | 372,4(4) |
| $Ca_{0,999}Mg_{0,001}CO_3$ Filonienne (C3b) | | | | 700 | 4,977(3) | 17,425(9) | 373,7(4) |
| 25 | 4,987(2) | 17,039(8) | 367,0(3) | 750 | 4,978(3) | 17,462(8) | 374,5(3) |
| 200 | 4,979(8) | 17,147(16) | 368,1(3) | 800 | 4,976(4) | 17,488(12) | 374,9(5) |
| 300 | 4,978(7) | 17,2(32) | 369,1(11) | 900 | 4,975(2) | 17,585(11) | 376,9(3) |
| 425 | 4,975(10) | 17,237(44) | 369,0(14) | | | | |
| 485 | 4,968(10) | 17,280(34) | 369,4(9) | Calcaire (Wu et al 1995) | | | |
| 595 | 4,962(6) | 17,344(28) | 369,9(10) | 30 | 4,983(-) | 17,035(-) | - |
| 650 | 4,960(6) | 17,370(26) | 370,1(9) | 100 | 4,981(7) | 17,078(44) | - |
| | | | | 200 | 4,979(7) | 17,129(44) | - |
| | | | | 400 | 4,976(7) | 17,231(44) | - |
| | | | | 432 | 4,975(7) | 17,258(46) | - |
| | | | | 524 | 4,974(7) | 17,314(46) | - |

*Tableau III.2: Normalisation des valeurs à température ambiante des paramètres de maille mesurés au cours de cette étude.*

| T(°C) | $a/a_{(25)}$ | $c/c_{(25)}$ | $V/V_{(25)}$ |
|---|---|---|---|
| Calcite Spath d'Islande (Chihuahua, Mexique) | | | |
| 25 | 1 | 1 | 1 |
| 100 | 1,000(14) | 1,003(2) | 1,000(3) |
| 200 | 0,998(13) | 1,008(2) | 1,002(3) |
| 300 | 0,998(19) | 1,011(2) | 1,004(5) |
| 425 | 0,998(17) | 1,014(2) | 1,007(4) |
| $Ca_{0,998}Mg_{0,002}CO_3$ Remplissage de brèche (B4a) | | | |
| 25 | 1 | 1 | 1 |
| 300 | 0,995(3) | 1,010(4) | 1,000(5) |
| 450 | 0,997(2) | 1,013(3) | 1,007(2) |
| $Ca_{0,999}Mg_{0,001}CO_3$ Filonienne (C3b) | | | |
| 25 | 1 | 1 | 1 |
| 200 | 0,998(2) | 1,006(1) | 1,002(1) |
| 300 | 0,998(1) | 1,009(2) | 1,006(3) |
| 425 | 0,997(2) | 1,012(3) | 1,005(4) |
| 485 | 0,996(2) | 1,014(2) | 1,007(3) |
| 595 | 0,995(1) | 1,018(2) | 1,008(3) |
| 650 | 0,995(1) | 1,019(2) | 1,008(3) |

$$\left(\frac{a(t)}{a(25)}\right) = -8.10^{-6} + 1 \quad (1)$$

$$\left(\frac{c(t)}{c(25)}\right) = 3.10^{-5} + 1 \quad (2)$$

$$\left(\frac{V(t)}{V(25)}\right) = 1.10^{-5} + 1 \quad (3)$$

où t est la température (en degré Celsius), *a* et *c* les paramètres de maille et V le volume de la maille.

Ces formulations montrent que la température induit à la fois une contraction sur les axes (a) et (b) et un étirement sur l'axe (c) du grain avec une augmentation de 0,8±0,3 % du volume de maille. La calcite présente donc une dilatation thermique anisotrope (Figure III.5) en accord avec les travaux antérieurs (Rao et al., 1968; Markgraf et Reeder, 1985; Wu et al., 1995). Wu et al. (1995) ont montré que la pression, jusqu'à 10 kbar, ne joue pas de rôle dans ce processus. Pour des températures supérieures à 550°C, la différence entre les données obtenues dans cette étude et les données qui font référence dans le domaine (Markgraff et Reeder, 1985) peut s'expliquer par une modification de phase induite par le début de la décarbonatation. Dans les expériences de Markgraff et Reeder (1985), l'équilibrage de la température du four et celle de l'échantillon durait deux heures alors que dans cette étude, les analyses démarraient immédiatement après avoir atteint la température désirée. Ce protocole a été établi après s'être assuré que la réponse de dilatation en fonction de la température soit immédiate. Les résultats de cette étude sont plus en adéquation avec ceux obtenus par Wu et al. (1995) où le temps entre l'équilibration du four et le temps analyse était inférieur à 10 minutes.

Une explication de la dilatation anisotrope de la calcite est proposée par Markgraff et al. (1985). Elle est le résultat d'une grande capacité de mouvement et de déformation des groupements $CO_3$ dans les trois directions. Le paramètre *c* augmente et les paramètres *a* et *b* diminuent. Cependant, avec l'augmentation de la température, la contraction des paramètres *a* et b dépasse un seuil qui n'est plus compensable par la déformation cristalline et alors débute la décarbonatation.

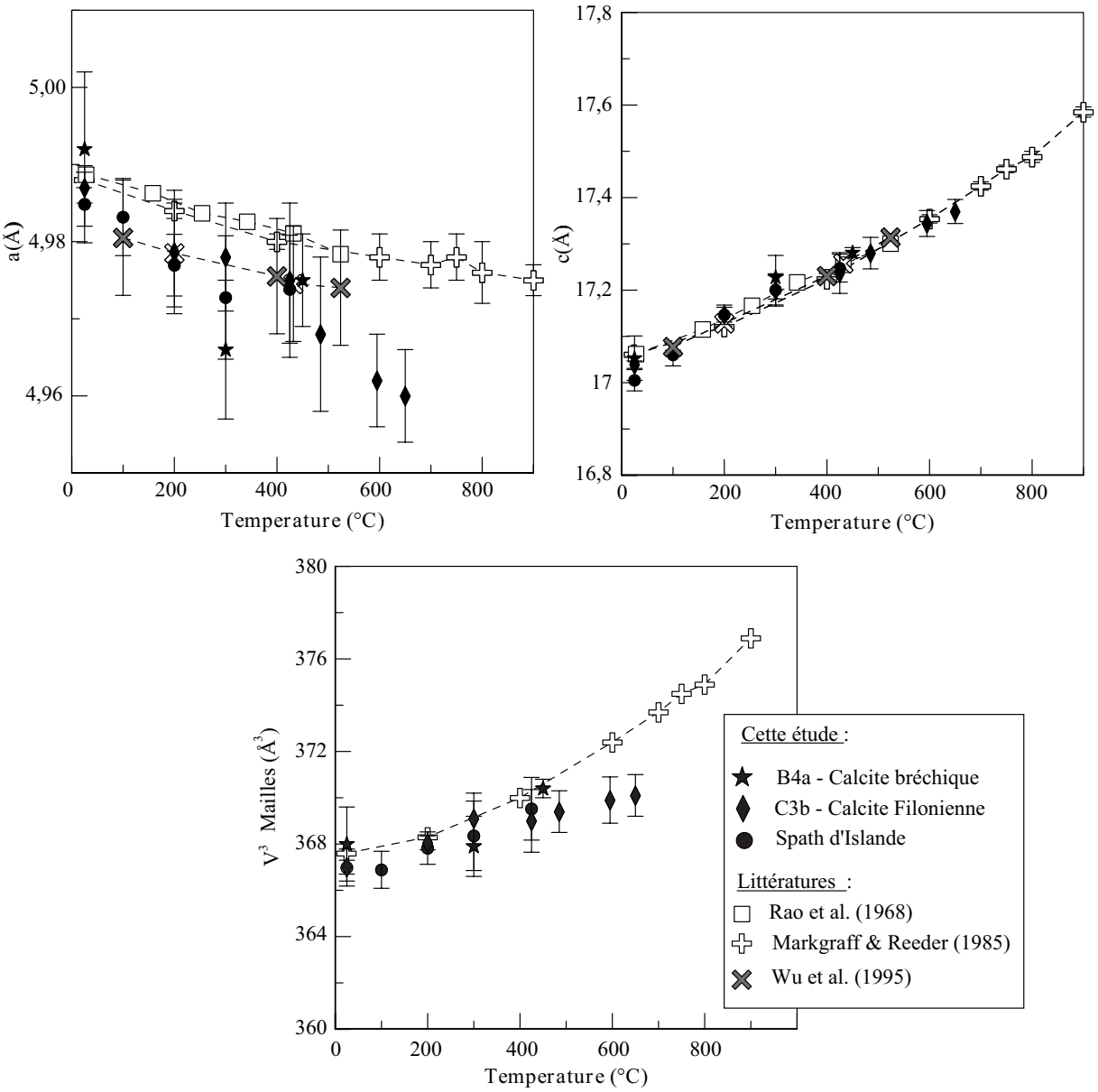


*Figure III.5 : Diagramme d'évolution des paramètres de maille a, c et V en fonction de la température. Les symboles blancs et gris sont les données de la littérature et les données en noir sont les valeurs obtenues au cours de cette étude. Les incertitudes sont à deux sigma et couvrent l'ensemble des variations d'amplitude des données.*

## 3.3 Evolution cristalline de la calcite avant décarbonatation

Des expériences de DRX réalisées à différentes températures présentent une évolution de la cristallinité des cristaux de calcite en fonction de la température et du temps de chauffage. Le protocole analytique qui a consisté à conserver la même préparation entre toutes les étapes de chauffage améliore la qualité de cette comparaison. Ces résultats sont présentés dans les tableaux (III.1 et III.2) et dans la figure (III.6). Des rapports d'intensité du pic de diffraction le plus intense ont été réalisés afin de comparer les spectres entre eux. La normalisation des intensités a été réalisée selon la formule suivante :

$$RI = \frac{I_{104}}{I_{i104}} \qquad (4)$$

où RI est le rapport d'intensité, $I_{(104)}$ l'intensité de la raie associée aux plans (104), et $I_{i104}$ l'intensité du pic à 25 °C. Les rapports d'intensité varient jusqu'à 45 % et sont reproductibles.

*Tableau III.3: Rapport d'intensité de la raie 104 pour les échantillons analysés à différentes températures.*

| | Temps (h:min) | T(°C) | Intensité raie 104 (coups/s) | $I_{104}/I_{i104}$ |
|---|---|---|---|---|
| Spath d'Islande | | | | |
| | 0:00 | 25 | 235690 | 1,00 |
| | 0:53 | 100 | 225600 | 0,96 |
| | 1:50 | 100 | 227226 | 0,96 |
| | 2:32 | 200 | 224811 | 0,95 |
| 1. | 3:40 | 200 | 227049 | 0,96 |
| | 4:21 | 300 | 237687 | 1,01 |
| | 5:21 | 300 | 241123 | 1,02 |
| | 6:01 | 400 | 238267 | 1,01 |
| | 7:01 | 400 | 239007 | 1,01 |
| | 7:41 | 200 | 231507 | 0,98 |
| | 8:36 | 25 | 214558 | 0,91 |
| B4a-1 | | | | |
| | 0:00 | 25 | 298223 | 1 |
| | 1:13 | 400 | 221464 | 0,74 |
| | 2:08 | 25 | 211227 | 0,71 |
| B4a-2 | | | | |
| | 0:00 | 25 | 293321 | 1 |
| | 1:12 | 400 | 247966 | 0,85 |
| | 2:15 | 25 | 245988 | 0,84 |
| C3b-1 | | | | |
| | 0:00 | 25 | 639160 | 1 |
| | 1:24 | 400 | 385627 | 0,60 |
| | 2:26 | 25 | 399118 | 0,62 |

Dans le cas des cristaux de calcite B4a et C3b, il n'y a pas d'évolution des intensités sur les poudres portées à des températures de 200 ou 300°C sur des durées de l'ordre de l'heure. Pour des expériences au-delà de 400°C pendant la même durée, une baisse de l'intensité de 15 à 40 % est observée (tableau III.3). En revenant à température ambiante, les échantillons de calcite conservent les intensités des pics acquises à 400°C. Dans tous les cas, l'effet observé est une diminution de la raie principale de la calcite associée au plan de clivage.

De la même façon, des spectres réalisés sur des poudres chauffées à 200°C durant des durées de 24, 48, 120 et 364 heures présentent la même tendance de diminution de l'intensité de la raie principale (tableau III.4). À partir de 48 heures, l'intensité n'évolue plus mais un épaulement apparaît sur la gauche de la raie principale correspondant à une population de plans (104) plus espacés que les plans initiaux (Figure III.6).

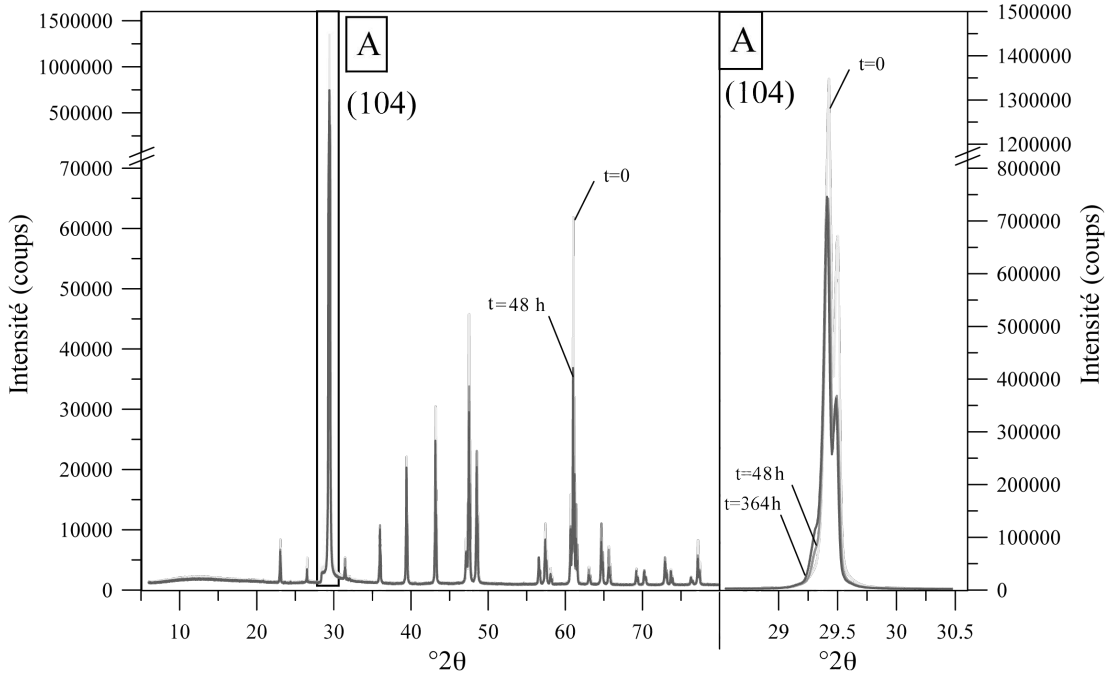


*Figure III.6 : Diagramme des spectres DRX avant chauffage, après chauffage à 200 °C à 48 heures et à 364 heures. On observe une diminution de l'intensité des raies 012, 104, et 006 avec la formation d'un épaulement au niveau de la raie principale (104) qui correspond à la formation d'une famille de plans plus large.*

*Tableau III.4: Rapports d'intensité de la raie (104) et de la zone amorphe à 12,5° thêta pour les échantillons analysés après chauffage à 200 °C pour différents pas de temps.*

| Échantillon | Temps heures | Intensité raie (104) (coups/s x$10^7$) | I/I(25) (104) | Int. zone amorphe (coups à 12,5°) | I/I(25) (ZA) |
|---|---|---|---|---|---|
| C3b-a | 0 | 1,48 | 1 | 2173 | 1 |
| | 0 | 1,41 | 0,95 | 2131 | 0,98 |
| | 24 | 1,09 | 0,74 | 2052 | 0,94 |
| | 48 | 0,99 | 0,67 | 1883 | 0,87 |
| | 168 | - | - | - | - |
| | 364 | 0,97 | 0,66 | 1808 | 0,83 |
| C3b-c | 0 | 0,66 | 1 | 1473 | 1 |
| | 0 | 0,66 | 1 | 1458 | 0,99 |
| | 24 | 0,58 | 0,89 | 1450 | 0,98 |
| | 48 | 0,57 | 0,87 | 1420 | 0,96 |
| | 168 | 0,57 | 0,87 | 1437 | 0,98 |
| | 364 | 0,53 | 0,81 | 1421 | 0,96 |

Ces mêmes types de phénomènes ont déjà été observés sur des marbres irradiés par laser (Rodriguez et al., 2004). De plus, ces derniers ont observé une diminution de l'intensité de la raie du plan de clivages ainsi qu'une diminution de la largeur à mi-hauteur, associée à une augmentation de la taille des cristallites, une cicatrisation des défauts cristallins. Dans le cas de Rodriguez et al. (2004), ils n'ont cependant pas observé de variations après irradiation d'un spath d'Islande. D'autre part, toujours dans la même étude, les auteurs remarquent une apparition de clivages sous l'effet d'un chauffage par laser.

## 3.4 Mécanisme(s) de la décarbonatation

Le processus de décarbonatation débute pour des températures supérieures à 550°C avec une vitesse de 5 °C/min. Cette réaction correspond à la décomposition de la calcite en oxyde de calcium par libération de dioxyde de carbone. Lorsque l'on suit cette réaction par DRX, l'ensemble des raies caractéristiques des plans de la calcite présents à température ambiante tend à diminuer et à disparaître au bénéfice de l'apparition de raies de l'oxyde de calcium (Figure II.7).

Les mécanismes de cette réaction ont été largement étudiés au cours des cinquantes dernières années (e.g. Rodriguez et al., 2009). Dans un premier temps, la décarbonatation a été interprétée comme un processus dominé par une croissance minérale autour de nucleus car la formation de l'oxyde de calcium se produit d'abord en surface puis progresse vers l'intérieur du grain. Aujourd'hui il est clairement établi que la décarbonatation est une réaction topotactique qui se produit par un déplacement limité d'atomes dans le réseau cristallin pour passer d'une phase à une autre. Rodriguez et al. (2009) proposent que ce soit la réorganisation des atomes de calcium avec l'atome d'oxygène proche de ceux-ci qui va former l'oxyde de calcium. Ce processus entraînera la formation d'oxyde de calcium en baguettes orientées dans la même direction suivant l'axe c.

L'origine de ce processus semble résider dans le fait que la dilatation de la calcite est anisotrope. Les groupements carbonatés situés sur le plan de clivage s'écartent alors que les plans encadrant les groupements carbonatés se contractent (Figure III.8). Cette configuration de tension sur le groupement carbonaté augmente avec la température. De fait, les densités électroniques diminuent dans les plans (a,b) alors que dans les plans (a,c) elles vont augmenter. Cette configuration tend à isoler une particule de $CO_2$ du réseau cristallin. Le dernier atome d'oxygène du groupement carbonaté reste lui au cœur du cristal.

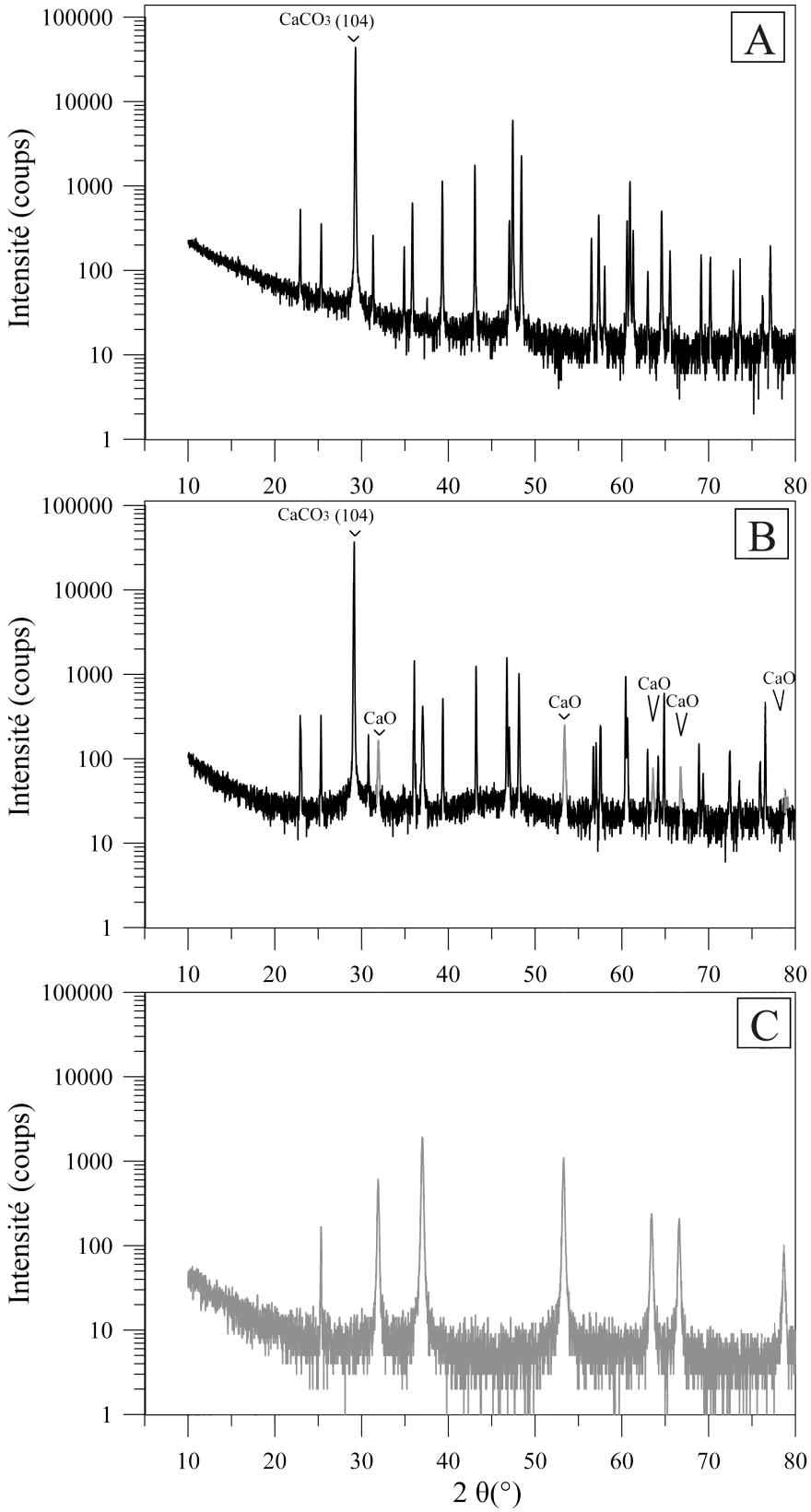


*Figure III.7 : Diagrammes de spectres de DRX de calcite à 25°C (A), 425°C (B) et après décarbonatation complète à 825°C (C). On remarque une diminution d'intensité quasi générale des raies entre 25°C (A) et 425°C (B). L'apparition de l'oxyde de calcium (CaO) se fait au détriment de la phase calcite qui disparaît totalement (C).*

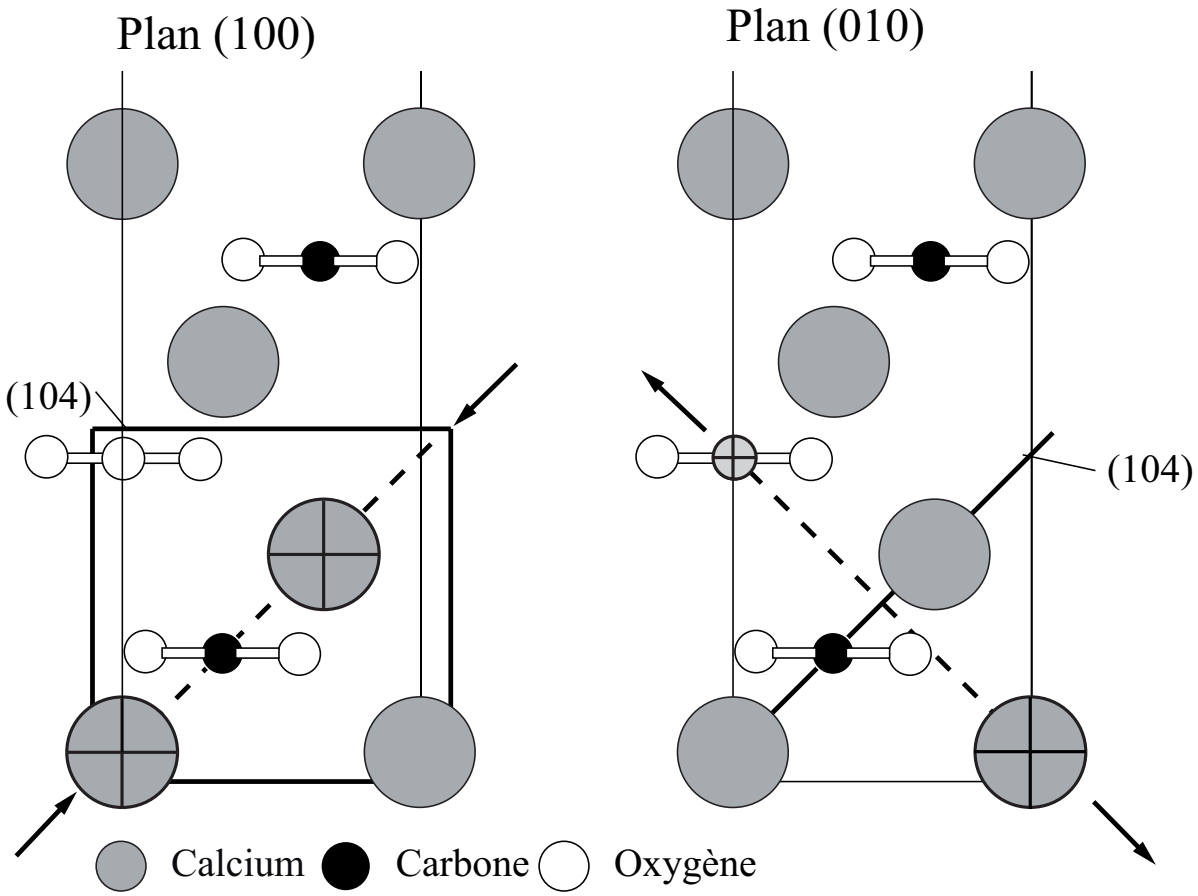


*Figure III.8 : Schéma de maille cristalline dans deux plans d'observation différents. Le plan (100) correspond à la maille (A), le plan (010) correspond à la maille B. La Figure de droite représente l'étirement que subit le plan de clivage avec l'augmentation de la température. La Figure de gauche présente la compression exercée sur le groupement $CO_3$ situé sur le plan de clivage.*

Le phénomène de décarbonatation a été également étudié par ATG. Les analyses à 200 °C pendant 24 heures sur des poudres finement broyées de l'échantillon C3b n'ont présenté aucun signe de perte de masse. Pour étudier la cinétique de décarbonatation, les vitesses utilisées étaient de 5 °C/min de 25 °C jusqu'à 1000 °C avec un maintien de plus d'une heure à 1000 °C.

Dans le cas d'une vitesse de chauffage monotone et lorsque la réaction est du premier ordre (relation linéaire en diagramme d'Arrhenius) ce qui est le cas entre 700 et 800 °C, il est possible de calculer les énergies d'activation avec la méthode d'Arrhenius définie par la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{dn}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{\Delta H^*}{RT} \qquad (5)$$

où *dn/dt* (ou k) est la variation de matière en moles par unité de temps, *A* est le facteur pré-exponentiel, *ΔH** est l'enthalpie apparente ou énergies d'activation et *R* la constante des gaz parfaits. Cette approche est utilisée par Flynn et Wall (1966) pour le traitement de données d'ATG. Les diagrammes d'Arhénius pour les échantillons AB7#1 sont présentés dans la

figure III.9. Les réactions de décarbonatation présentent des énergies d'activation de l'ordre de 180 kJ/mole. Ces données sont légèrement inférieures aux données obtenues par L'Vov (2002) et Rodriguez (2009) qui présentent des valeurs de 200 à 210 kJ/mole et sont en accord avec celles obtenues par Beruto et al. (2010) de 160±0,6 kJ/mole et de 175±0,5 kJ/mole. Pour les données légèrement supérieures, ces différences peuvent être le résultat de l'utilisation d'un protocole analytique différent qui nécessite d'autres moyens de calcul de l'énergie d'activation.

Dans la figure (III.10) les premiers points sur les diagrammes d'Arrhenius réalisés pour les cristaux de calcite synthétique présentent des pentes plus importantes que pour la réaction à plus haute températures. Ces pentes plus élevées correspondent à des énergies d'activation plus importantes en début de réaction. Ensuite, la relation d'Arrhenius devient linéaire. La figure III.9 présente les diagrammes d'Arrhénius sur l'ensemble des échantillons AB7#1 pour différentes granulométries.

Selon Rodriguez et al. (2009) deux grands mécanismes gouvernent cette réaction. Les premières valeurs pour les énergies d'activation élevées seraient liées au piégeage de $CO_2$ par le réseau naissant de CaO qui rendrait moins perméable la surface de l'échantillon. Cela entrainerait une diminution de la cinétique de réaction et donc une énergie d'activation plus élevée que la valeur réelle. Le deuxième mécanisme découlerait d'une énergie d'activation constante correspondant à la réaction chimique de décarbonatation ou lorsque le réseau est en partie modifié. Dans ces conditions, le $CO_2$ a la possibilité de diffuser plus facilement à travers du réseau cristallin vers la surface (Chaix-Pluchery et al., 1983).

Toutes ces considérations impliquent que, dans la calcite, le taux d'avancement de la réaction de décarbonatation, et donc la diffusion du $CO_2$ vers la surface, dépend fortement de l'état du réseau cristallin. A partir d'une température critique (600° C) le $CO_2$ soumis à une énergie d'activation de 180 kJ/mole diffuse du cristal vers la surface.

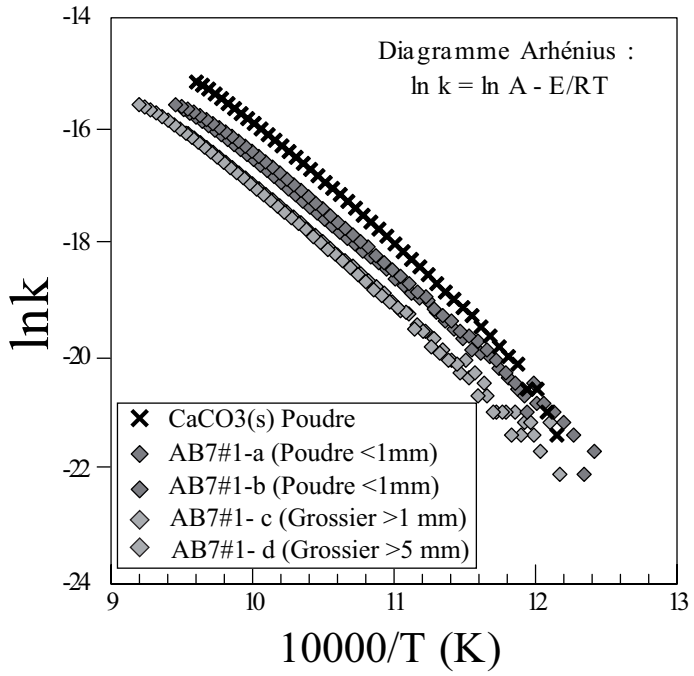


*Figure III.9 : Diagramme d'Arrhénius des réactions de décarbonatation des échantillons étudiés et de poudre synthétique.*

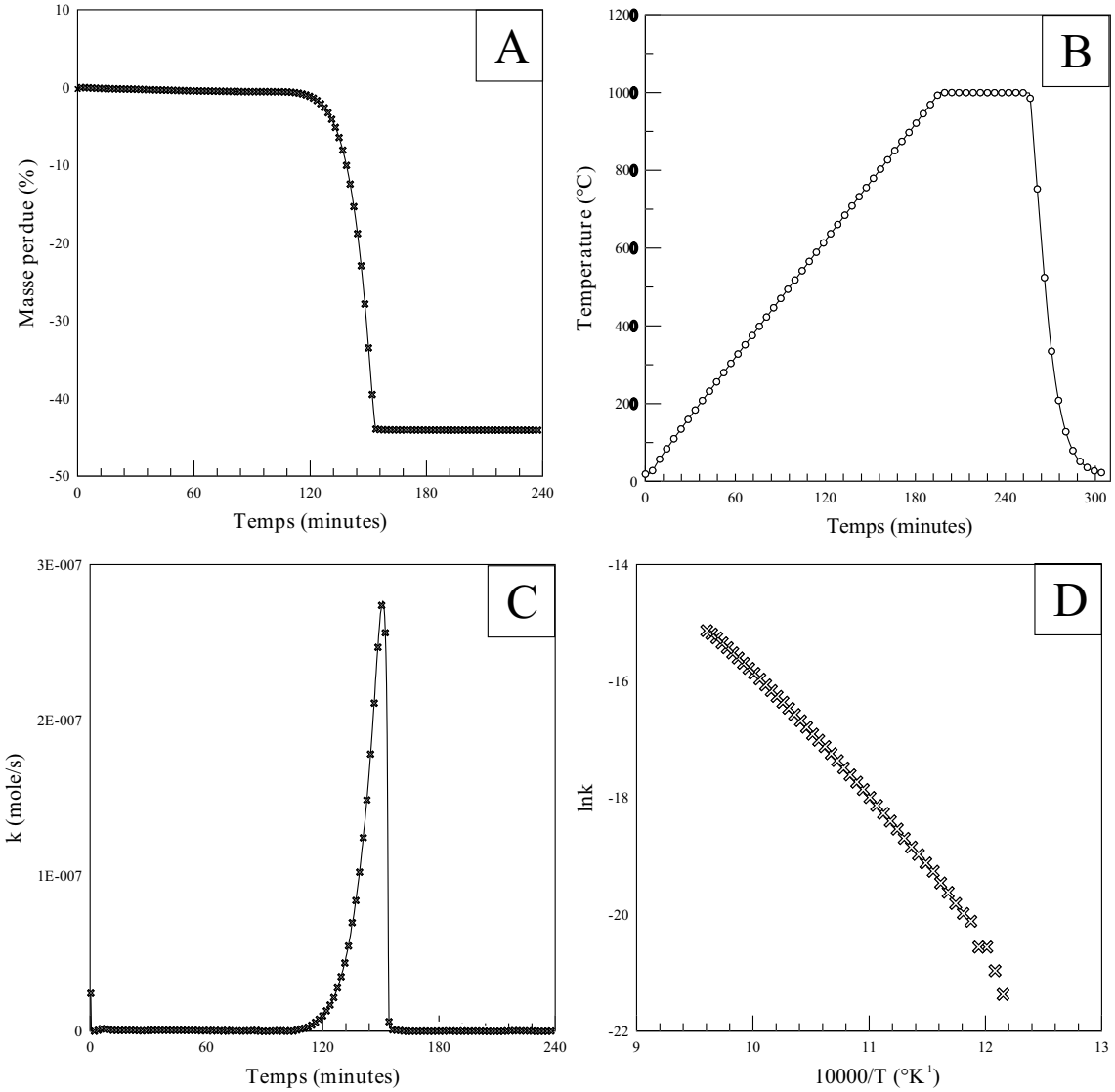


*Figure III.10 : Diagramme des résultats d'analyse thermo-gravimétrique sur des cristaux de calcite précipités en laboratoire. Le diagramme (A) présente l'évolution de la perte de masse (en %) au cours du temps. Le diagramme (B) représente le protocole de chauffage durant cette expérience. Le diagramme (C) présente le flux de matière lors de la décarbonatation. La figure (D) présente la droite d'Arrhenius permettant de définir l'énergie d'activation de la réaction de décarbonatation de cette expérience.*

## 4. Conclusion

Les évolutions structurales de la calcite à différentes échelles, à différentes températures et pour différentes durées d'expériences ont été étudiées. Il avait déjà été établi par Markgraf et al. (1985) que le comportement de la calcite est étroitement lié à l'agencement des groupements carbonatés et des atomes de calcium dans le réseau cristallin. L'interprétation des analyses ATG et DRX de cette étude laisse penser que cette organisation joue un rôle majeur dans le comportement mécanique de la calcite à basses températures.

Sous l'effet de la température, le cristal de calcite se dilate avec des coefficients de dilatation positifs dans l'axe (c) et négatifs dans les directions (a) et (b) et une augmentation générale du volume de maille (0,8% à 650°C par exemple). En fonction de la configuration, l'expansion d'un cristal de calcite va tendre à s'équilibrer géométriquement. L'accommodation de cette déformation génère des microfissures nanométriques dans la structure cristalline de la calcite. Si l'expansion est plus continue et dépasse un seuil critique de stockage énergétique avec des températures plus importantes par exemple, la déformation sera effective et se caractérisera par un relâchement de contrainte localement et provoquera la propagation de ces microfissures irréversible dans le cristal. Si la déformation se poursuit, les microfissures pourront s'interconnecter pour former des plans de faiblesse ou plans de clivages de dilatation.

Le mécanisme de formation des microfissures, et à terme des clivages est assisté par la dilatation du réseau de la calcite et par la décrépitation des inclusions fluide.

# Chapitre IV

# Mécanismes de diffusion de l'hélium dans la calcite de remplissage de faille

## 1. Introduction

Les gaz rares diffusent plus rapidement que les atomes formant le réseau cristallin pour une température donnée. La vitesse de diffusion des gaz rares dépend de la taille de l'atome, par exemple, le néon diffuse plus lentement que l'hélium. Les gaz rares sont activés thermiquement, et le coefficient de diffusion *D* suit une loi d'Arrhenius définie ci-dessous:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1)$$

Avec $D_0$ le coefficient de diffusion à l'origine, $E_a$ l'énergie d'activation, $R$ la constante des gaz parfaits et $T$ la température en ° Kelvin. La diffusion des gaz rares dépend de l'agencement atomique (réseau cristallin, présence de canaux de diffusion, clivage) et de la température. L'étude des paramètres de diffusion (énergie d'activation $E_a$ et coefficient de diffusion à l'origine $D_0$) est fondamentale pour estimer le potentiel chronologique ou thermochronologique d'un minéral. Ces paramètres permettent de calculer la température de fermeture (Dodson, 1973) et sont intégrables dans les modèles de diffusion permettant de reconstruire l'histoire thermique du cristal étudié. La figure IV.1 présente une compilation des paramètres de diffusion de l'hélium pour différents minéraux tels que la calcite (Copeland et al., 2007), l'apatite (Farley, 2000), la goethite (Shuster et al., 2005), l'hématite spéculaire et l'hématite botryoïdale (Bahr et al., 1994), la magnétite (Blackburn et al., 2007), la monazite (Boyce et al., 2005), l'olivine (Shuster et al., 2004) et le quartz (Trull et al., 1991).

Pour déterminer les paramètres de diffusion ($E_a$, $D_0$), les expériences se basent sur le chauffage d'un échantillon à différents paliers de température et de temps. Le coefficient de diffusion est déduit de la fraction d'He relâchée à chaque palier. Cette fraction d'hélium permet de calculer les paramètres de diffusion avec des modèles mathématiques (Fechtig et Kalbitzer, 1966). McDougall et Harrison (1999) donnent les critères pour que les paramètres de diffusion déduits des expériences soient représentatifs d'un phénomène de diffusion naturel. Ces conditions sont :

(1) le minéral doit rester stable au cours de l'expérience,
(2) la distribution de l'hélium dans le minéral doit être uniforme,
(3) la forme du cristal doit correspondre à la géométrie utilisée dans les modèles,
(4) l'échantillon doit être pur, il ne doit pas contenir d'inclusions solides,
(5) l'échantillon doit se caractériser par un seul domaine de diffusion.

Dans le cas de la diffusion de l'hélium dans l'apatite, minéral abondamment étudié, les paramètres de diffusion sont bien définis (Zeitler et al. 1987 ; Lippolt et al. 1994 ; Wolf et al. 1996 ; Warnock et al., 1997 ; Farley, 2000 ; Shuster et al., 2004 ; Shuster et al., 2006 ; Shuster et Farley 2009). Cependant, pour des températures supérieures à ~265°C, il y a un changement des paramètres de diffusion, expliqué par la cicatrisation des dommages de recul alpha présents dans le réseau cristallin (Farley, 2000; Shuster et al., 2006). Pour d'autres minéraux, les valeurs des paramètres de diffusion ne font pas consensus. Dans le cas de la monazite, les valeurs des paramètres de diffusion sont très dispersées et présentent des températures de fermeture différentes de 206±24°C, 230±4°C et 286±13°C respectivement pour 3 échantillons étudiés (Boyce et al., 2005). L'hématite spéculaire présente une température de fermeture de 104±21°C, alors que l'hématite botryoïdale présente une température de fermeture de 200±8°C (Bahr et al., 1994).

Dans le cas de la calcite, une seule étude de la diffusion de l'He existe (Copeland et al., 2007), et les auteurs proposent une température de fermeture de 70±10 °C. Les mesures de diffusion de l'hélium dans ce minéral présentent deux types de difficultés, la présence de nanostructures et leur évolution avec la température.

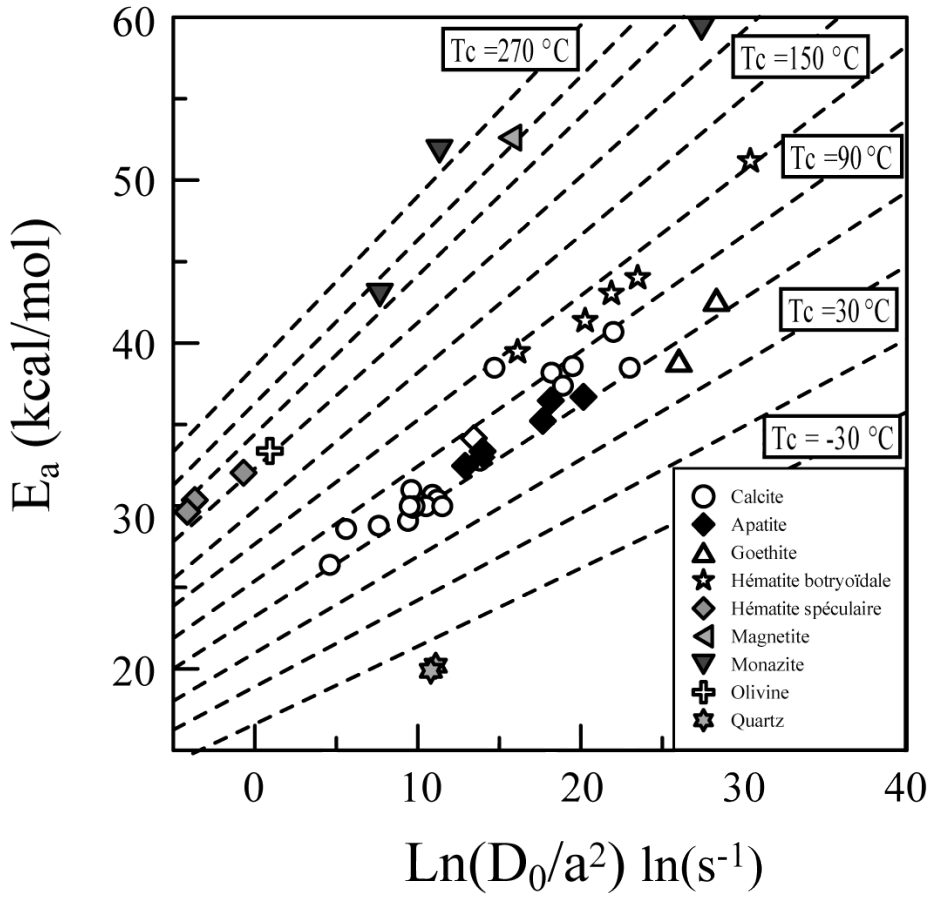


*Figure IV.1: Compilation des paramètres de diffusion de l'hélium pour la calcite (Copeland et al., 2007), l'apatite (Farley, 2000), la goethite (Shuster et al. 2005), l'hématite spéculaire et l'hématite botryoidale (Bahr et al., 1994), la magnétite (Blackburn et al., 2007), la monazite (Boyce et al., 2005), l'olivine (Shuster et al., 2004) et le quartz (Trull et al., 1991). Les droites correspondent aux températures de fermeture selon la formule de Dodson (1973) pour un gradient de 10°C/Ma.*

Dans cette partie, se trouvent exposés les résultats des expériences de diffusion de l'hélium dans des cristaux de calcite de remplissage de faille (échantillon provenant du fossé de Gondrecourt, cf. chapitre I) et sur un échantillon de remplissage calcitique hydrothermal (MVT).

## 2. Aspects théoriques de la diffusion

La diffusion des gaz rares est relativement simple car elle ne nécessite pas de faire intervenir d'effets chimiques sur ces derniers. La méthode couramment utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion ($E_a$ énergie d'activation et $D_0/a^2$ coefficient de diffusion à l'origine avec $a$ la taille du grain) dans les minéraux s'appuie sur une modélisation mathématique et thermodynamique. Cette partie se base majoritairement sur les ouvrages d'Albarède (1995) et Mac Dougall & Harrison (1999).

### 2.1 Modélisation mathématique du processus de diffusion

Le processus de diffusion est similaire au processus de conduction de la chaleur modélisé à travers les lois de Biot-Fourier. Fick a appliqué ces concepts mathématiques à la diffusion d'espèces chimiques suivant des gradients de concentration. Le point de départ des modélisations de la diffusion des gaz rares dans les minéraux est la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D.\Delta c \qquad (1)$$

où $D$ est le coefficient de diffusion, $c$ correspond à la concentration de l'espèce diffusante, et $t$ le temps. Cette loi est basée sur l'hypothèse que la diffusion tend à répartir de façon homogène les concentrations dans un volume. Dans le cas d'une diffusion isotrope, $D$ est un scalaire, c'est-à-dire que la diffusion est homogène dans toutes les directions de l'espace, des régions les plus concentrées vers les moins concentrées.

Dans le cas d'une sphère, les formules de Carslaw et Jaeger (1959) appliquées aux gaz rares sont :

$$F(t) = \frac{gaz\ relâchée}{gaz\ total} \qquad (3)$$

$$F(t) = 1 - (6/\pi^2)\sum_{1}^{\infty}(1/n^2) * \exp(-n^2\pi^2\frac{Dt}{a^2}) \qquad (4)$$

où $F(t)$ est la fraction de gaz qui diffuse à l'extérieur en fonction du temps et $a^2$ la taille du domaine de diffusion. Le graphique IV.2 présente la relation entre cette fraction d'hélium et le paramètre sans dimension $\sqrt{Dt/a^2}$ (Mac Dougall & Harrison, 1999). Toutes les courbes se superposent de 0 à 40 % d'hélium extrait, et sont similaires quelque soit la géométrie (sphère, cube, parallélépipède rectangle de longueur infinie). Ceci montre que, pour des grains de différentes géométries, le modèle sphérique est satisfaisant jusqu'à 40 % d'hélium extrait. Au-delà, le calcul des coefficients de diffusion pour des géométries complexes est imparfait. Lagerwall et Zimen (1963) proposent deux solutions à la formule (4) :

$$F(t) = \frac{6}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{Dt}{a^2}} - 3\frac{Dt}{a^2} \qquad 0 \le F(t) \le 0,86 \qquad (5)$$

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2}\exp\left[-\pi^2\frac{Dt}{a^2}\right] \qquad F(t) \le 0,86 \qquad (6)$$

Les formules de détermination des paramètres de diffusion qui en découlent sont :

$$\frac{Dt}{a^2} = \frac{1}{\pi^2}\left(2\pi - \frac{\pi^2}{3}F(t) - 2\pi\sqrt{1-\frac{\pi}{3}F(t)}\right) \qquad 0 \le F(t) \le 0,86 \qquad (7)$$

$$\frac{Dt}{a^2} = \frac{1}{\pi^2}\ln\left(\frac{\pi^2}{6}(1-F(t))\right) \qquad F(t) \le 0,86 \qquad (8)$$

Expérimentalement, la fraction d'hélium se mesure pour des paliers à température constante pour un temps donné. La méthode de détermination des paramètres de diffusion proposée par Fechtig et Kalbitzer (1966) consiste à calculer la différence des $\sqrt{Dt/a^2}$ entre deux paliers divisée par le temps de chauffage .

Ainsi les valeurs de $ln(D/a^2)$ pour le palier $m$ s'écrivent :

$$\ln\left(\frac{D}{a^2}\right)_m = \frac{\Delta\xi_m}{\Delta t_m} = \frac{\xi_m - \xi_{m-1}}{\Delta t_m} \qquad (9)$$

Cette soustraction finie est toujours exacte même si la fonction de dégazage est courbée comme illustrée dans la figure IV.2 (cas de géométrie complexe) à la seule condition que $D$ reste constant sur le palier. Si $D$ reste constant, à température constante, et que l'on mesure la fraction d'hélium relâchée sur plusieurs intervalles de temps $dt$, chacun doit donner la même valeur de $D/a^2$. Au-delà de ces conditions, la valeur de $D$ n'est plus significative. Par exemple, dans le cas de fractions d'hélium importantes, pour un grain à géométrie complexe, ou dans le cas d'un minéral possédant de multiples domaines de diffusion, $D$ varie au cours du temps.

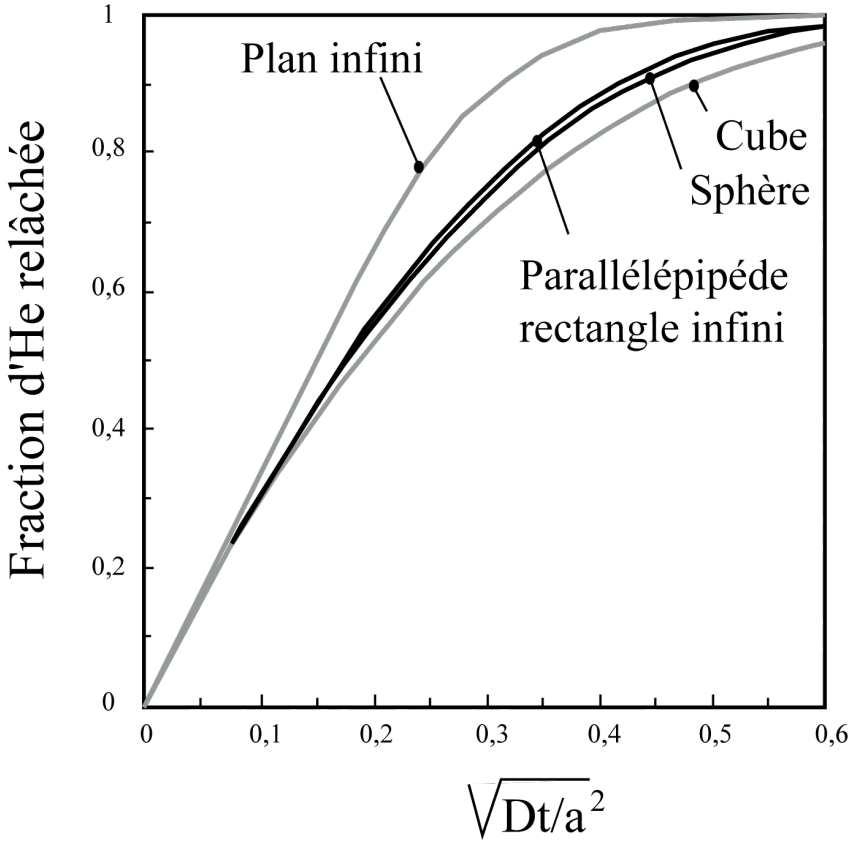


*Figure IV.2 : Relation entre la fraction d'hélium relachée et le paramètre $\sqrt{Dt/a^2}$ pour quatre types de géométrie (plan infini, sphère, parallélépipéde rectangle infini et cube). La racine carrée a été utilisée pourr améliorer la lisibilité du diagramme. La tangente à l'origine entre 0 et 0,4 est la même pour toutes les géométries sauf le plan infini. Elle est différente dans le cas du plan infini à partir de 0,4 et reste similaire pour des géométries cubique, sphérique et le parallélipède rectangle infini jusqu'à une fraction d'hélium extraite de 0,6.*

## 2.2 Multiples domaines de diffusion

Dans le cas où plusieurs domaines de diffusion existent dans un minéral, la résolution des équations est plus complexe. Elle doit intégrer un effet de cinétique de dégazage différent en fonction de la forme des domaines et de leur abondance. Ces paramètres sont différents d'échantillon à échantillon. De façon générale, le volume total de l'échantillon est noté :

$$V = \sum_{i=1}^{n} V_i \qquad (10)$$

Dans le cas d'une répartition homogène d'hélium dans le cristal, et sans considérer les multiples domaines de diffusion, les fractions contenues dans chaque sous-domaine sont calculables par :

$$f_{ci} = \frac{V_i}{V} \qquad (11)$$

avec $f_{ci}$ la fraction d'un sous domaine $V_i$ par rapport aux volumes total V de l'échantillon.

La courbe de dégazage se déduit à partir de l'équation suivante :

$$f(t) = \sum_{i=1}^{n} fci.fi\left(\sqrt{\frac{Dt}{a_i^2}}\right)$$

où $(f_i)$ est la fraction d'hélium libérée de chaque sous-domaine et f(t) la fraction d'hélium libérée pour un temps t donnée.

## 2.3 Modélisation thermodynamique de la diffusion

La diffusion d'un gaz rare dépend de la fréquence de site potentiel vacant au voisinage de l'atome migrant, de la géométrie du volume, des types de liaisons atomiques dans le solide et de la distance atomique entre chaque déplacement. Les atomes se déplacent suivant des directions aléatoires ou « mouvements browniens » sous l'effet de la température. Physiquement, l'atome est piégé dans un site et est agité thermiquement. Certains atomes possèdent une énergie cinétique suffisante pour sauter la barrière potentielle entre deux sites. Ce phénomène est d'autant plus probable que l'énergie cinétique de ces derniers est élevée ce qui explique l'augmentation du coefficient de diffusion avec la température. Ces déplacements sont dépendants de la taille de l'atome, du milieu, et de l'état de vibration du système.

La diffusion se modélise par :

$$D = \frac{d^2\nu}{3} X\nu \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{\Re T}\right) \qquad (13)$$

où $d$ est la distance des sauts, ou libre parcours moyen, d'un site à l'autre, $Xv$ la fraction d'abondance de site hôte, $v$ la fréquence de vibration des atomes, $R$ la constante des gaz parfaits et $\Delta H_m$ le potentiel énergétique dont a besoin l'atome pour se déplacer.

Cette formule se simplifie par :

$$D = Do \exp\left(-\frac{\mathrm{E}}{\Re T}\right) \qquad (14)$$

où $D_0$ est le facteur pré-exponentiel qui comprend les paramètres structurels du cristal et $E$ l'énergie d'activation correspondant à la barrière d'énergie à soumettre à l'atome pour qu'il migre dans le solide. Plus cette énergie est élevée, plus la diffusion est lente pour une température donnée. Cette relation est aussi appelée la loi d'Arrhenius (1889), caractéristique de la diffusion des gaz rares et est applicable à tout processus cinétique physico-chimique dépendant de la température. En prenant le logarithme népérien de l'équation (14), l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel suivent une loi linéaire :

$$\ln D = \ln Do - \frac{E}{RT} \qquad (15)$$

Graphiquement cela signifie que, pour un processus diffusif, les paramètres en fonction de l'inverse de la température de diffusion s'alignent sur une droite de pente égale à l'énergie d'activation. L'intersection à l'origine correspond au logarithme du facteur pré-exponentiel (Figure IV.3).

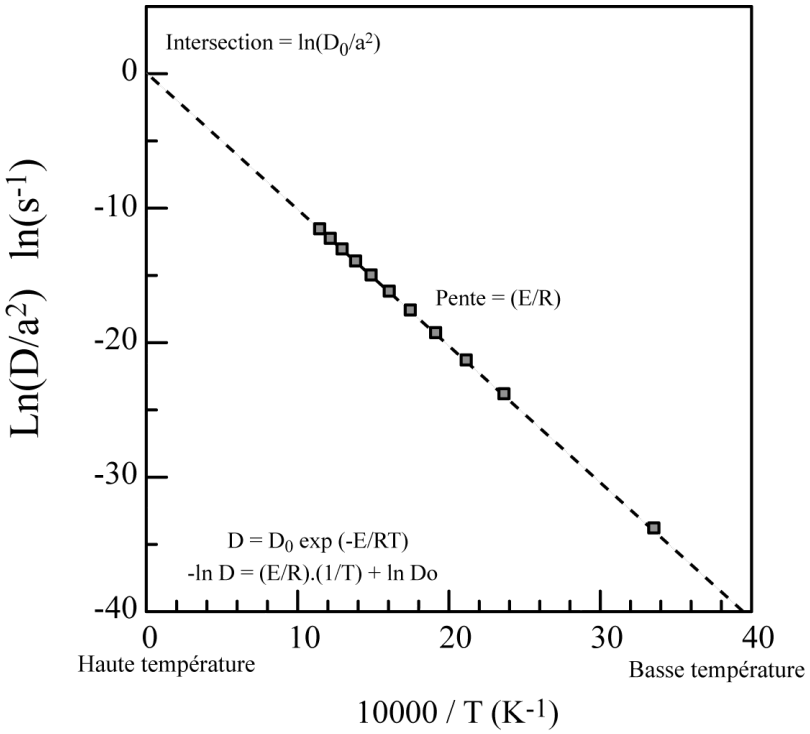


*Figure IV.3 : Diagramme d'Arrhenius présentant la méthode de résolution graphique de la formule (14) (cf. texte). La pente de la droite représente l'énergie d'activation. Plus la pente est forte plus l'énergie d'activation sera élevée.. L'intersection définit le facteur pré-exponentiel. Ce facteur est dépendant du coefficient de diffusion D et de la taille du domaine de diffusion $a^2$ (modifié de McDougall et Harrison 1999).*

## 2.4 Température de fermeture

Le concept de température de fermeture ($T_c$) pour un minéral a été introduit par Dodson (1973). Cette température correspond, pour un taux de refroidissement constant, à 50 % d'hélium retenu dans le cristal. Cette température se détermine par la formule suivante :

$$Tc = \frac{\left(\frac{E}{\Re}\right)}{\ln\left(\frac{A\Re Tc^2\left(\frac{Do}{a^2}\right)}{E\frac{dT}{dt}}\right)} \qquad (16)$$

Dans cette formule, $E_a$ est l'énergie d'activation, $D_0$ le facteur pré-exponentiel, $A$ une constante géométrique et $dT/dt$, le taux de refroidissement. Celui qui est communément utilisé est de 10°C/Ma.

La résolution de l'équation (16) se réalise par calcul itératif. Une valeur de température de fermeture supposée est introduite, et par itération, l'écart entre la valeur

introduite et la valeur calculée est diminué. Certaines hypothèses de base doivent être respectées pour que ce calcul soit significatif : (1) il est nécessaire que les températures expérimentales soient dans la même gamme que la température de fermeture du minéral étudiée, (2) les coefficients de diffusion ($E_a$, $D_0$), doivent être homogènes dans le minéral. Dans le cas de minéraux présentant de multiples domaines de diffusion, ce calcul est plus complexe. La température de fermeture inclut la somme de ces domaines, pondérée par leur abondance.

Pour une application robuste en géochronologie, il est nécessaire que ces paramètres soient constants au cours des temps géologiques.

## 3. Réseau cristallin de la calcite et site de l'He

La localisation précise de l'hélium dans le réseau cristallin est un enjeu important pour étudier les mécanismes de diffusion. Les atomes d'hélium sont localisés dans les espaces interstitiels, les défauts cristallins, les lacunes et les microfissures. Scheideggerg et al. (2010) ont proposé que les atomes d'hélium soient localisés dans les structures tétraédriques formées par les groupements $CO_3^{2-}$. Dans ces espaces, il est possible de loger un atome de moins de 3 Å de rayon ionique, ce qui est le cas pour l'atome d'hélium (2,55 Å). Il existe quatre sites potentiels dans la maille élémentaire simplifiée (Figure III.1). D'autre part, dans le réseau, les plans de clivages $\{1\ 0\ \bar{1}\ 4\}$ des cristaux de calcite peuvent être potentiellement d'autres sites pour les atomes d'He (pour plus de détails, cf. chapitre III).

L'hélium peut également se trouver hors du réseau dans les inclusions fluides. Des quantités d'hélium non négligeables (de l'ordre de 0,5 à 6,4 pmol/g) ont été mesurées dans les cristaux de calcite de remplissage de faille par Pik et Marty (2009). Or cette calcite est très jeune (150 ka – 800 ka). Par conséquent la production d'hélium radiogénique ne peut pas expliquer ces teneurs en hélium

L'estimation de la présence des inclusions fluides et surtout du contenu en He est importante afin de déterminer l'impact sur le bilan total de cet hélium hérité dans le grain.

## 4. Description des échantillons étudiés

### 4.1 Apatite de Durango

Des fragments d'un cristal d'apatite de Durango ont été analysés afin de valider les protocoles analytiques de diffusion. En effet, ce minéral est internationalement utilisé afin de déterminer les coefficients de diffusion de l'He (e.g, Wolf et al., 1998; Farley, 2000). Des échardes de tailles variant de 100 à 1000 microns du standard (DUR17, référence interne au laboratoire He, Orsay) ont été analysées (Figure IV.4).

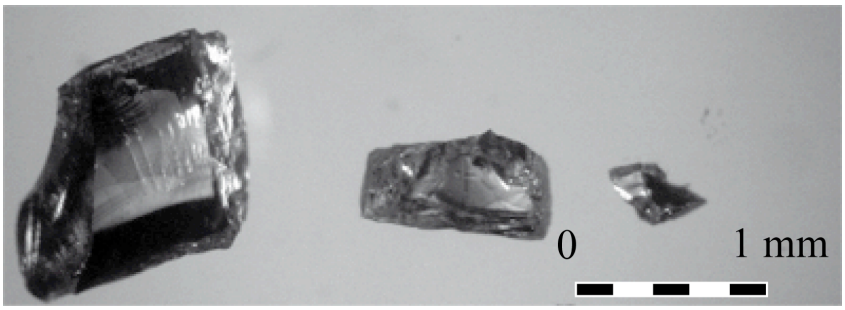


*Figure IV.4: Photo de fragments d'apatite de Durango de différentes tailles utilisés pour les expériences de diffusion.*

Dans le tableau IV.1 sont résumés, les caractéristiques des grains et les types de chauffage par paliers utilisés lors des expériences de diffusion.

*Tableau IV.1: Taille des grains et protocoles expérimentaux utilisés lors des expériences de diffusion sur l'apatite de Durango.*

| **Échantillons** | **Nombre de grains** | Taille des grains (micron) | Durée des paliers (minutes) | Paliers de chauffage |
|---|---|---|---|---|
| ApDur-3 | 1 | 100-300 | 60 | constants |
| ApDur-4 | 1 | 375-500 | 60 | constants |
| ApDur-5 | 1 | 100-300 | 60 | constants |
| ApDur-6 | 1 | 100-300 | 60 | constants |
| ApDur-8 | 1 | 300-300 | 60 | constants |
| ApDur-9 | 1 | 100-300 | 60 | constants |
| ApDur-20 | 1 | 100-300 | 25 | Isothermes |

## 4.2. Calcite de faille et calcite d'un gisement MVT

Des expériences de dégazage d'hélium des échantillons de calcite de failles de Gondrecourt (3 échantillons avec de 2 à 4 réplicats) et d'un échantillon d'un remplissage calcitique hydrothermal (MVT) ont été réalisées. La planche photo de la figure IV.5 illustre les types de cristaux de calcite analysés.

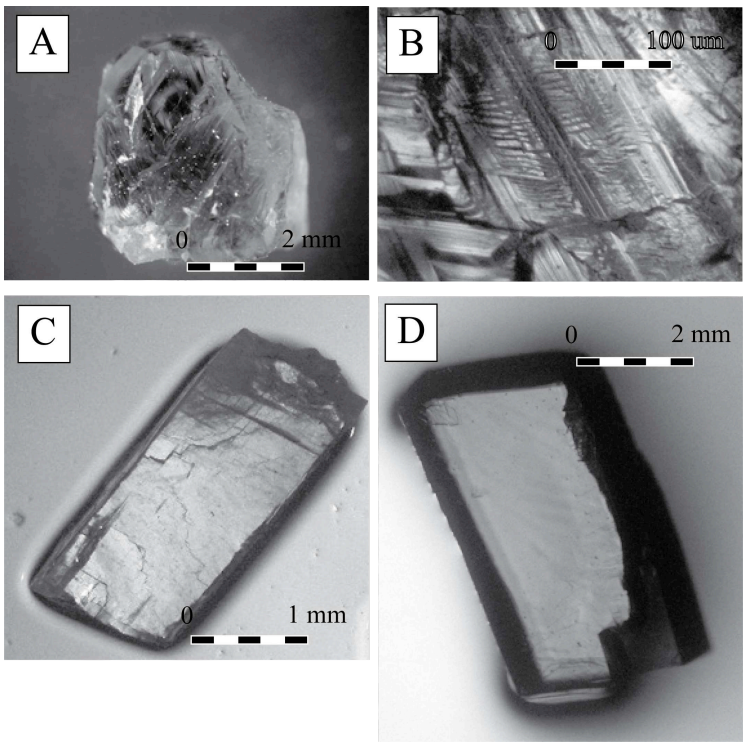


*Figure IV.5 : Echantillons de calcite utilisés pour les expériences de diffusion. A & B correspondent à l'échantillon B4a, A est la photo de l'échantillon global et B est un grossissement sur la surface où l'on peut observer une striation dans deux directions préférentielles. C & D sont des fragments représentatifs des échantillons C1b (calcite filonienne) et A2 (microfracture).*

Les paramètres caractéristiques (morphologie, taille, …) des échantillons de cristaux de calcite analysés dans le cadre des expériences de diffusion se trouvent dans le tableau IV.2.

*Tableau IV.2 : Tableau descriptif des caractéristiques physiques des cristaux de calcite analysés lors des expériences de diffusion (tableau II.1)*

| **Échantillon** | Masse (mg) | Forme | Longueur (mm) | Largeur (mm) | Épaisseur (mm) | Observation | Durée des paliers (minutes) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A2-2 | 9,9 | Rhomboédrique | 1,8 | 1 | 1,2 | Quelques clivages | 60 |
| (trois grains) | - | - | 2 | 1,5 | 1,2 | - | |
| - | - | - | 1,5 | 1 | 1 | - | |
| B4-a8 | 31,4 | Rhomboédrique | 2,2 | 2,2 | 2,0 | - | 60 |
| B4-a14 | 40,1 | Ellipsoïdale | 4,2 | 3,0 | 2,5 | - | 25 |
| C1b-12 | 47,4 | Rhomboédrique | 6 | 3,8 | 2 | - | 60 |
| MVT-16 | 56,0 | Rhomboédrique | 4,78 | 2,97 | 2,02 | Quelques clivages | 25 |

## 5. Stratégie analytique et résultats

Dans le cadre de ce travail, un protocole de diffusion pour des durées courtes a été développé. Les détails techniques expérimentaux de la cellule de diffusion et de l'analyse de l'hélium sont plus détaillés dans le chapitre I. La stratégie analytique a consisté à dégazer les échantillons en plusieurs paliers de 40°C et 701°C sans interruption du chauffage de l'échantillon, avec augmentation croissante ou cyclique de la température (Tableau IV.1 et IV.2). La durée totale des expériences est de l'ordre de 12h avec des paliers de chauffage de 25 ou 60 minutes. Cette stratégie présente l'intérêt que chaque palier de chauffage est de durée identique, et de courte durée ce qui permet de caractériser les différents mécanismes contrôlant la diffusion de l'hélium.

Le coefficient de diffusion *D* a été calculé selon les formules de Fechtig et Kalbitzer (1966) expliqué à la section 2 en considérant le modèle sphérique et le cas d'un seul domaine de diffusion. L'ensemble des résultats est reporté dans les tableaux IV.3 et IV.4.

### 5.1 Diffusion dans l'apatite

Les résultats des sept échantillons sont donnés dans le tableau IV.3. avec les énergies d'activation, les valeurs du facteur pré-exponentiel et leur température de fermeture.

*Tableau IV.3: Paramètres de diffusion obtenus lors des expériences sur des fragments d'un cristal d'apatite de Durango.*

| Échantillon | $E_a$ (kcal/mole) | $Ln(D_0/a^2)$ $(s^{-1})$ | Température de fermeture (°C) |
|---|---|---|---|
| ApDur-3 | 34,4 | 14,1 | 73,5 |
| ApDur-4 | 31,6 | 13,9 | 51,1 |
| ApDur-5 | 34,4 | 14,8 | 81,3 |
| ApDur-6 | 30,3 | 12,1 | 57,9 |
| ApDur-8 | 34,6 | 16,2 | 74,0 |
| ApDur-9 | 30,2 | 12 | 57,1 |
| ApDur-20 | 29,3 | 8 | 77 |

Les diagrammes arrhéniens montrent une même tendance diffusive pour l'ensemble des températures analysées (Figures IV.6). La gamme d'énergies d'activation obtenue varie de 29,3 à 34,6 kcal/mole, le facteur pré-exponentiel $ln(D_0/a^2)$ varie entre 8 et 16,2 $s^{-1}$ pour des températures comprises entre 200°C et 400°C. Les températures de fermeture varient de 51,1°C à 74°C.

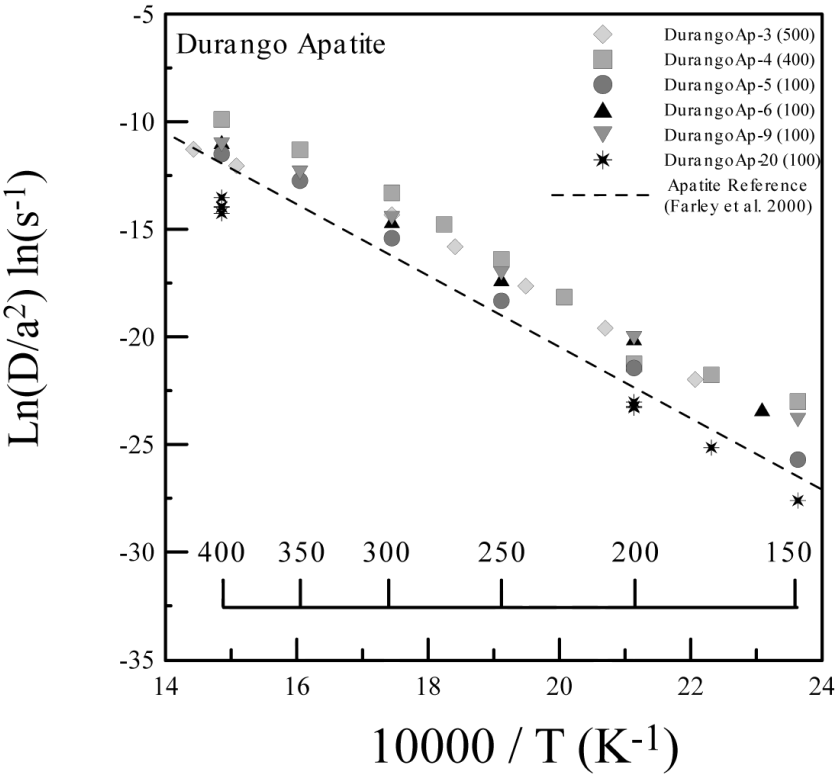


*Figure IV.6 : Diagramme d'Arrhenius des expériences de diffusion d'hélium sur des fragments d'un cristal d'apatite. La ligne en pointillé correspond à la valeur moyenne obtenue par Farley (2000) pour des grains de 100 microns. Une échelle en degré celsius est représentée.*

Pour l'échantillon ApDur-20, trois paliers à 200°C et quatre paliers à 400°C ont également été réalisés, et présentent, pour chaque gamme de température, des résultats similaires entre eux (Figure IV.7) et à ceux de la littérature (Cherniak et al., 2009). L'énergie d'activation est de 29,3 kcal/mole et $ln(D_0/a^2)$ est de 8 $s^{-1}$. La température de fermeture $T_c$ associée sur cette apatite est de 77°C, pour un taux de refroidissement de 10 °C/Ma.

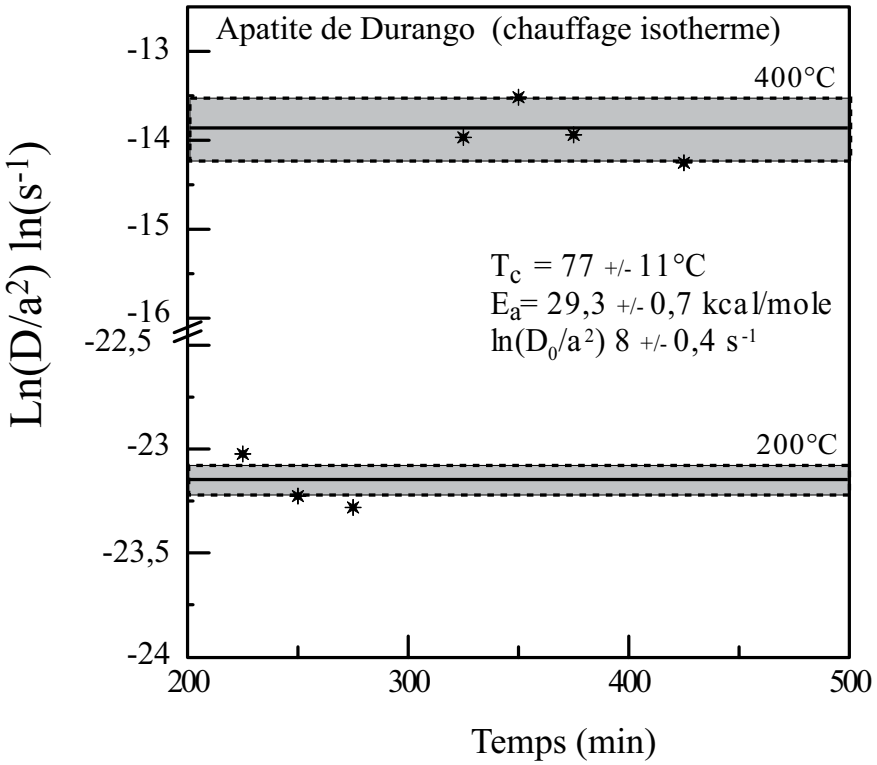


*Figure IV.7 : Valeurs de ln($D/a^2$) pour trois paliers à 200 °C et de 4 paliers à 400 °C en fonction du temps. L'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel ln($D_0/a^2$) sont de 29,3 kcal/mole et de 8 $s^{-1}$ pour une température de fermeture de 77 °C. Ces valeurs sont calculées avec les valeurs moyennes obtenues pour 200 °C et 400 °C. Les valeurs moyennes et les écart-types sont représentés par les encadrés gris.*

Les résultats obtenus sur les cristaux d'apatite de Durango sont similaires aux résultats de Farley (2000) avec, à haute température, une inflexion de la droite. Certains échantillons présentent des valeurs qui s'écartent de la droite de corrélation pour des basses températures. Farley (2000) considère que les valeurs anormalement supérieures sont l'effet d'un processus de dégazage de surface; les auteurs excluent ces points des diagrammes d'Arrhenius. Dans ce cas, la représentation arrhénienne de la diffusion de l'hélium dans l'apatite correspond aux dégazages d'un domaine de diffusion homogène. Les résultats s'alignent correctement sur les diagrammes d'Arrhenius. Comme pour l'étude de Farley (2000), il ressort l'effet de la taille des grains : plus les grains sont gros, plus le facteur pré-exponentiel est important et les températures de fermeture sont élevées (Figure IV.6). Toutefois ces effets n'affectent pas l'énergie d'activation. L'ensemble de ces données valide le protocole analytique de diffusion développé dans cette étude.

## 5.2 Diffusion dans la calcite

### 5.2.1 Comportement général

Les résultats des expériences de diffusion sur les cristaux de calcite sont présentés dans les tableaux IV.5 (cf. tableaux sur les résultats de diffusion en annexe) et dans les figures IV.8 à IV.11. Une tendance linéaire des diagrammes Arrhenius n'est pas retrouvée dans un premier temps, les points dessinent une inflexion qui tend à s'horizontaliser, dans certains cas, vers 200 °C. Les faibles relâchements d'hélium, inférieurs à 5 % provoquent des bombements à ces basses températures dans les diagrammes d'Arrhenius et ce comportement

se retrouve pour les paliers de 25 minutes ou de 60 minutes, indépendamment du type d'échantillon. Ce n'est qu'après ces relâchements que les points dans les diagrammes d'Arrhenius dessinent une tendance linéaire. Les points de basses températures (<140 °C) ne sont pas pris en compte dans le calcul des paramètres de diffusion. De la même façon, les paramètres de diffusion correspondant à des fractions d'hélium supérieures à 70 % sont exclus car la détermination du rapport $D/a^2$ n'est plus correctement modélisable avec les équations de Fechtig et Kalbitzer (1966). En effet, ces points deviennent dépendants des facteurs géométriques. Au-delà de ces fractions d'hélium, les calculs de détermination des énergies d'activation ne sont plus justes (cf. section 2). Le tableau IV.4. résume les résultats calculés pour les cristaux de calcite de failles et le cristal de calcite hydrothermal. $T_{inf}$ et $T_{sup}$ représentent les températures inférieures (Tinf) et supérieures (Tsup) des paliers utilisés pour le calcul des paramètres de diffusion. La colonne « temps total » est la durée de cet intervalle. Enfin, $f_{He}$ est la fraction d'He relâchée avant la température $T_{inf}$.

*Tableau IV.4: Résumé des valeurs de diffusion obtenues lors des expériences de diffusion sur les cristaux de calcite de faille du fossé de Gondrecourt et sur un échantillon de calcite hydrothermale type MVT.*

| Échantillon | $E_a$ (kcal/mole) | $Ln(D_0/a^2)$ ($s^{-1}$) | $T_c$ (°C) | *Tinf* (°C) | $T_{sup}$ (°C) | Temps total (min) | f*He* (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A2-2 | 23,3±0,2 | 6,6±0,1 | 10±2 | 160 | 250 | 480 | 0,02 |
| B4-8 | 26,7±0,7 | 12,4±0,3 | 13±5 | 160 | 260 | 300,0 | 0,0 |
| B4-14 | 17,3±0,5 | 4,2±0,1 | -48±5 | 140 | 300 | 375,0 | 0,1 |
| C1b-12 | 21±0,8 | 5,2±0,1 | -8±7 | 160 | 300 | 480 | 0,02 |

## 5.2.2 Diffusion dans les cristaux de calcite de Gondrecourt

### 5.2.2.1 Echantillons à diffusion arhénienne

Les paramètres de diffusion obtenus sur les échantillons A2-2, B4a-8, B4a14 et C1b-12 (tableau II.1) présentent des comportements arrhéniens à partir desquels il est possible de calculer l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel.

La sélection des paliers qui permettent de définir les paramètres de diffusion se font suivant la procédure suivante :

- Pour les températures les plus basses, les fractions d'hélium doivent être supérieures à 2% pour éviter les effets de surface et de dégazage des plus petits domaines de diffusion.

- Pour les températures les plus élevées, les paliers correspondant à plus de 70% d'hélium total ne sont pas pris en compte car ils ne respectent pas les prérequis nécessaires pour la bonne utilisation des modèles.

Les expériences de diffusion sur l'échantillon A2-2 se sont déroulées selon une évolution linéaire de la température avec une vitesse de chauffage d'environ 0,8°C/min (à partir du deuxième palier) (Figure IV.8). Une droite de corrélation a été établie à partir de quatre paliers, du troisième au sixième, de 200 à 350°C, de 180 minutes à 360 minutes. Dans cet intervalle, il y a 41 % d'hélium dégazé. Les paramètres de diffusion déduits de cette droite

de corrélation sont Ea=23,3±0,2 kcal/mole et $\ln(D_0/a^2)$= 6,6±0,1 $s^{-1}$, la température de fermeture associée est de 10±2°C.

Les expériences de diffusion sur l'échantillon B4a-8 ont été réalisées avec des paliers de 60 minutes et une vitesse de chauffage de 0,7 °C/min jusqu'à 300°C puis de 1,6 °C/min (Figure IV.9). La droite de corrélation intégre quatre paliers à partir du troisième palier de 160°C à 350°C, de 180 minutes à 360 minutes. Au cours de ces paliers, environ 70 % de la quantité totale d'hélium de l'échantillon a été dégazé. L'énergie d'activation associée est de 26,7±0,7 kcal/mole, la valeur du facteur pré-exponentiel $ln(D_0/a^2)$ de 12,4±0,3 $s^{-1}$ et la température de fermeture est de 13±5°C.

L'échantillon B4a-14, dont les paliers de chauffage étaient de 25 min et non plus de 60 min, présente un comportement non arrhénien à basse température (inférieure à 200°C) (Figure IV.10). L'hélium dégazé durant ces paliers est de 11 % de l'hélium total extrait. Par la suite, huit paliers présentent des paramètres de diffusion qui s'alignent du sixième palier au treizième palier, entre 140 °C et 280°C, de 175 minutes à 350 minutes. Dans cet intervalle, de petits dégazages d'hélium aux températures de 280°C, 300°C et 320°C sont notables. Cela permet de calculer une énergie d'activation de 17,3±0,5 kcal/mole et de $ln(D_0/a^2)$ de 4,2±0,1 $s^{-1}$. La température de fermeture est de -48±5°C.

Pour l'échantillon C1b-12 la vitesse de chauffage est d'environ 0,3 °C/min jusqu'à 1,3°C/min en passant par 0,6 °C/min (Figure IV.11). Entre le cinquième palier et le huitième, entre 160 et 300°C et à partir de 300 minutes, les paramètres de diffusion s'alignent sur une droite de corrélation avec 65 % d'hélium dégazé. L'énergie d'activation associée est de 21±0,8 kcal/mole et $\ln(D_0/a^2)$ de 5,1±0,1 $s^{-1}$. La température de fermeture est de -8°C.

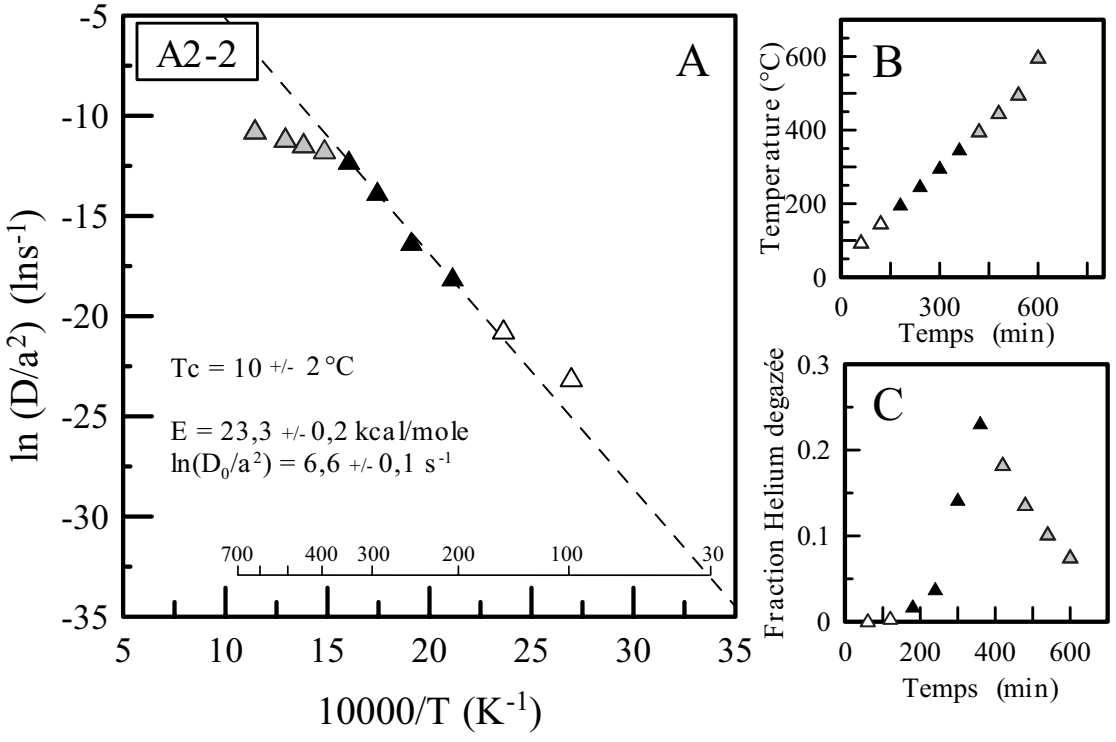


*Figure IV.8 : (A) Diagramme d'Arrhenius de l'échantillon A2-2 de calcite des microfractures A2. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

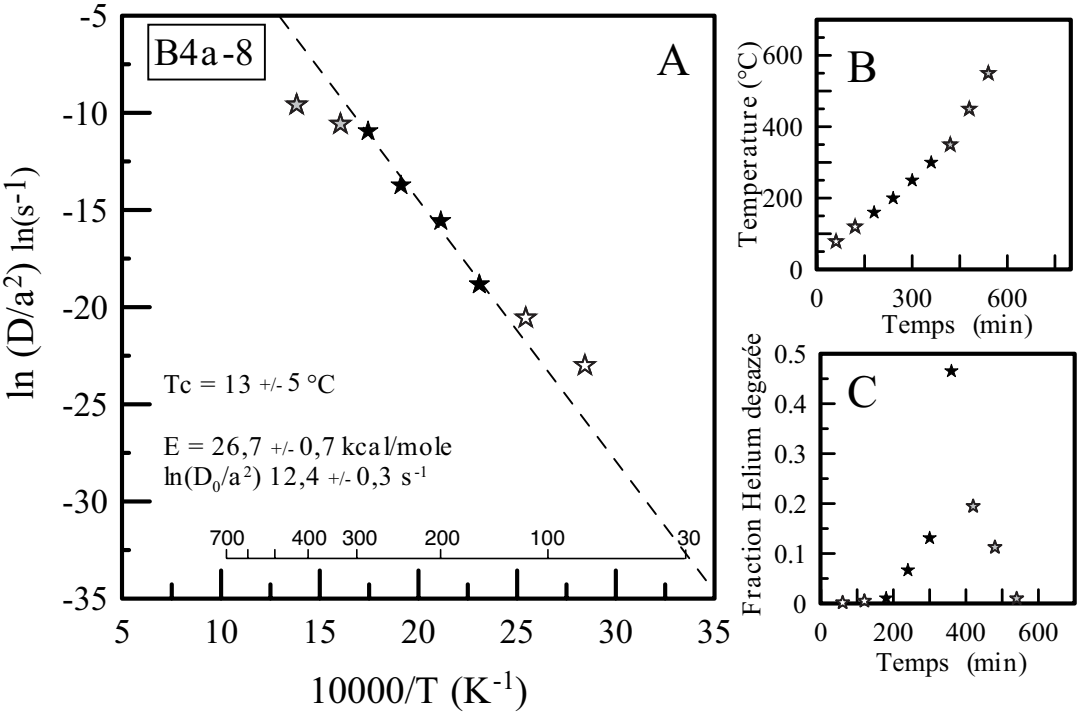


*Figure IV.9 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour l 'échantillon de calcite de remplissage bréchique B4a-8. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

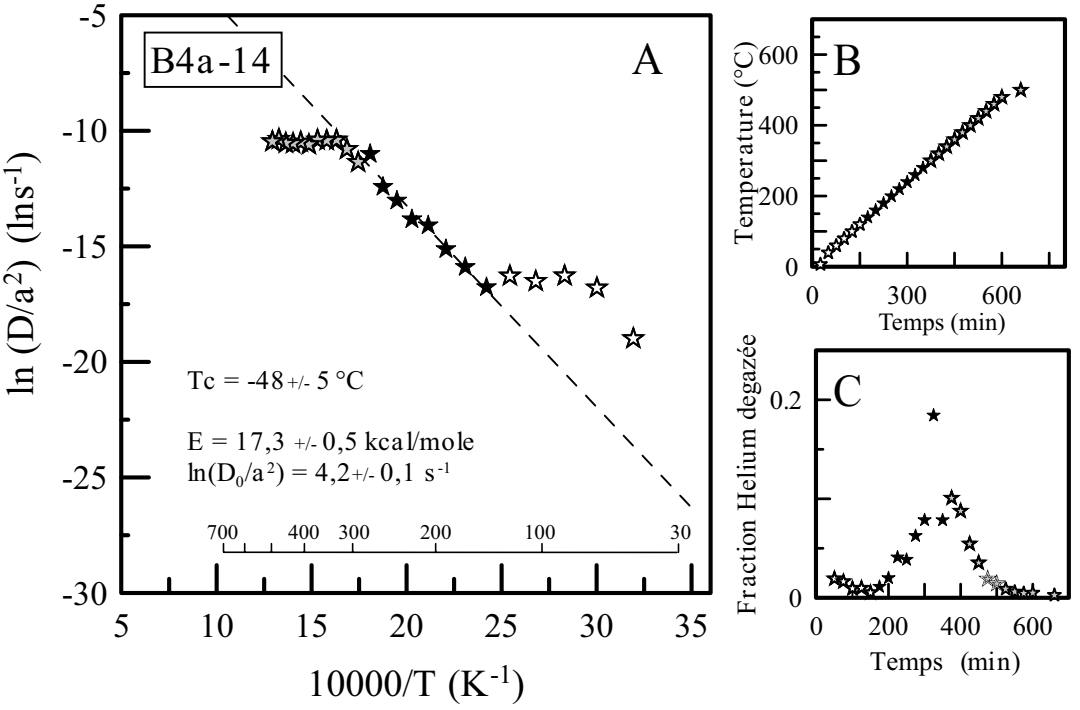


*Figure IV.10 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour l 'échantillon de calcite de remplissage bréchique B4a-14. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

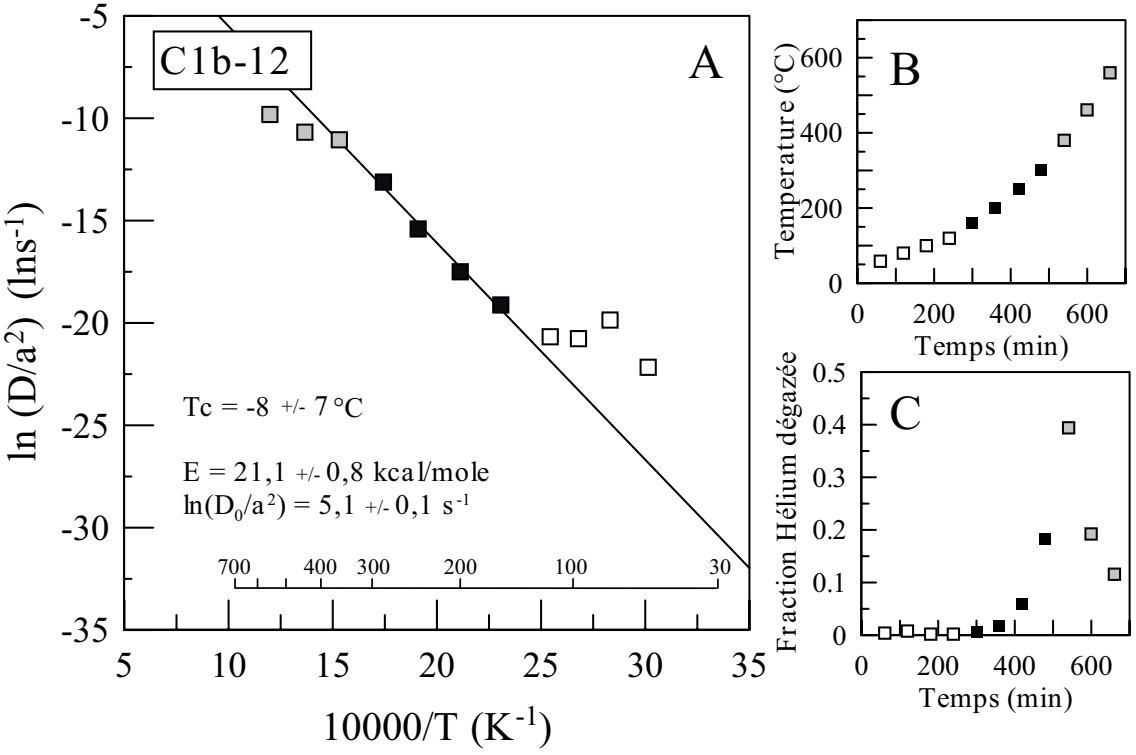


*Figure IV.11 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour l'échantillon de calcite filonienne C1. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

### 5.2.2.2 Autres expériences de diffusion à comportement non arhénien

Des expériences de diffusion ont également été réalisées sur les échantillons A2-4, A2-5, B4a-9, B4a-10, B4a-11 et C1b-13. Il n'a pas été possible de déterminer les énergies d'activation et le facteur préexponentiel car trop peu de paliers présentent des alignements satisfaisants. Les diagrammes pour ces échantillons sont disponibles en annexes.

### 5.2.3 Diffusion dans un cristal de calcite de hydrothermale

L'expérience de diffusion de l'échantillon de calcite (MVT 16) provenant d'un gisement hydrothermal type MVT a été réalisé avec une succession de paliers de dégazage de 25 minutes avec augmentation de 20 °C entre chaque palier (Figure IV.12). La diffusion sur cet échantillon présente, comme pour les autres échantillons, des dégazages d'hélium à basse température (<150°C). Des cristaux de calcite type MVT ont été analysés par Copeland et al., (2007), et les résultats présentent de fortes similitudes, comme illustrés dans la figure IV.13. Les auteurs observent également à basse température des inflexions ainsi que des bombements qui rendent impossible le calcul de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel.

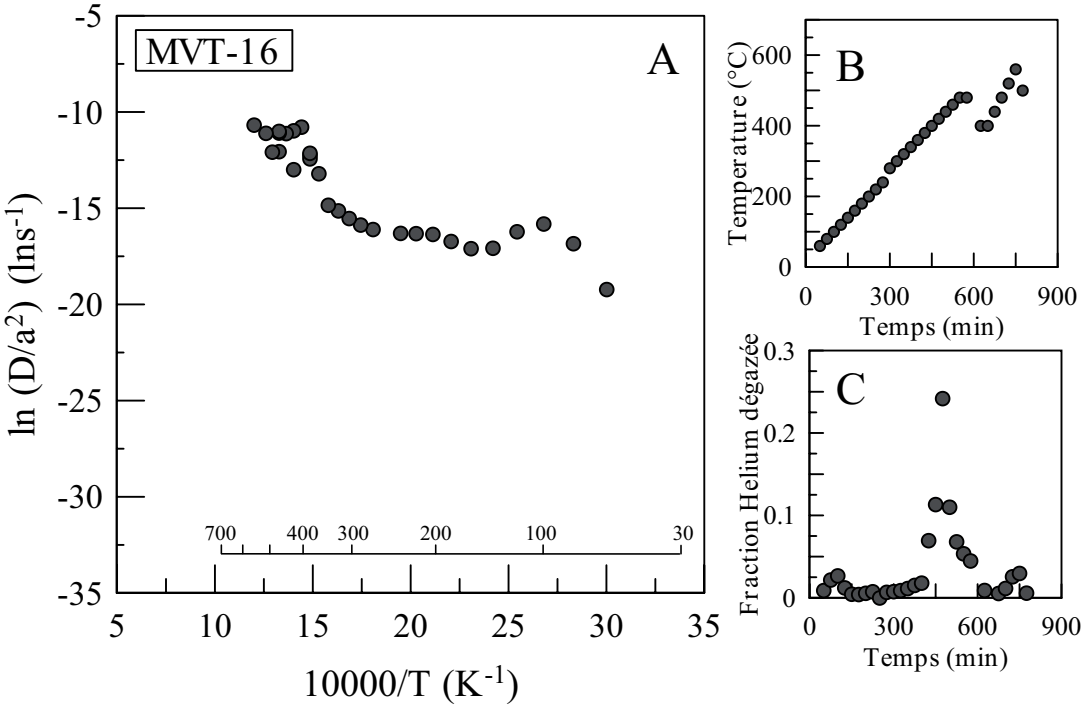


*Figure IV.12 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un échantillon de remplissage calcitique hydrothermal MVT-16. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

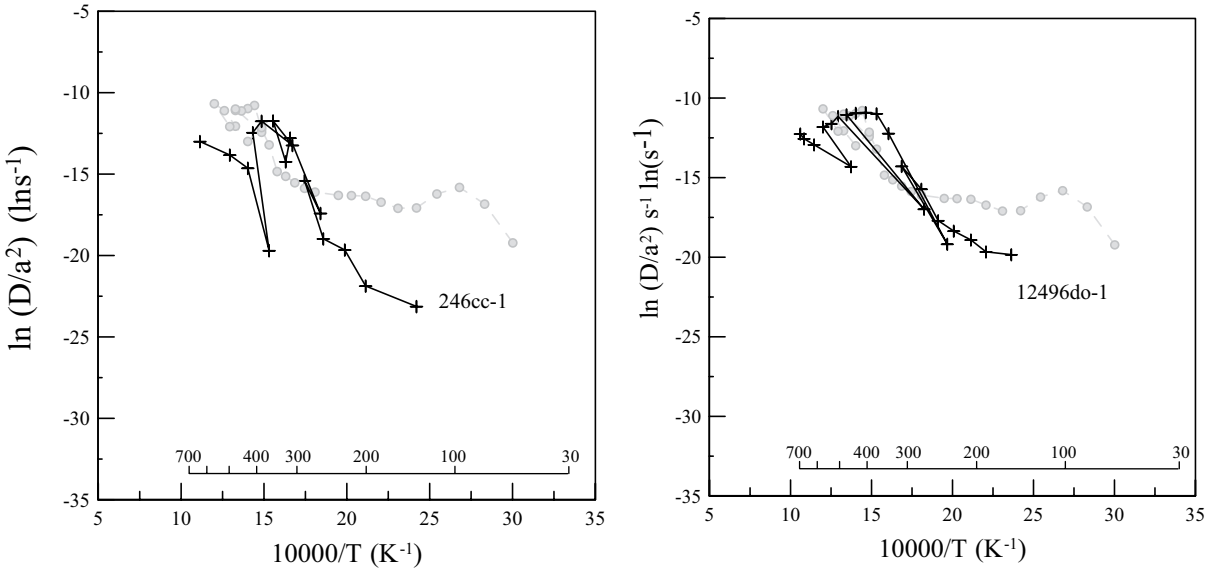


*Figure IV.13 : Diagramme d'Arrhenius pour des échantillons de remplissage calcitique hydrothermal type MVT obtenus par Copeland et al. (2007) en noir et en gris pour l'échantillon MVT-16.*

## 6. Diffusion de l'hélium dans la calcite de faille

Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs préexponentiels obtenues dans ce travail diffèrent de celles qui ont été publiées par Copeland et al. (2007) (Tableau IV.3 et Figure IV.8 à IV.13). Dans la figure IV.14, sont reportées toutes les données de cristaux de calcite A2, B4a et C1 ainsi que celle obtenues par Copeland et al. (2007).

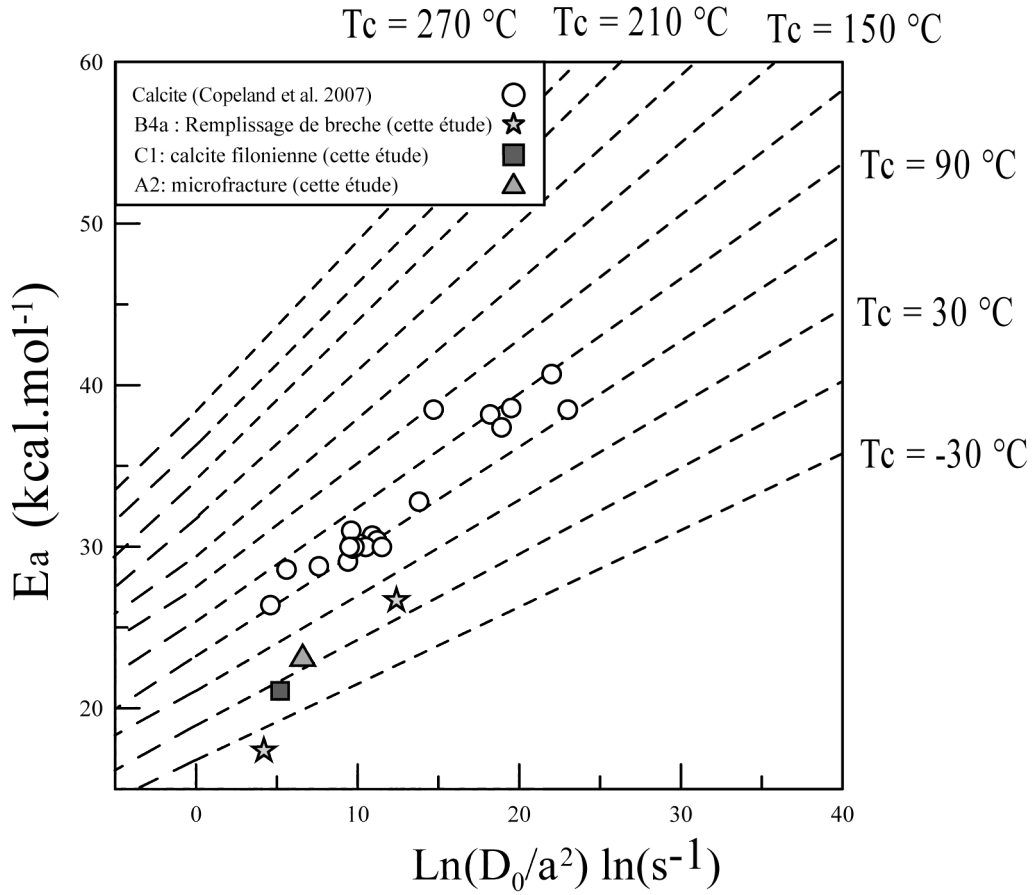


*Figure IV.14 : Energies d'activation en fonction du facteur pré-exponentiel $ln(D_0/a^2)$ obtenues dans ce travail pour les cristaux de calcite de faille et les données de Copeland et al. (2007) pour des cristaux d'origines diverse.*

Afin de proposer un modèle du comportement de diffusion de l'He dans les cristaux de calcite, les trois points suivants sont développés : (1) effet de la répartition de l'hélium dans le cristal (rôle des inclusions fluide ou des microfissures), (2) évolution microstructurelle des cristaux au cours de l'analyse sur le comportement de diffusion (i.e. évolution du réseau cristallin avec l'augmentation de la température lors des expériences de diffusion) et (3) des domaines multiples de diffusion.

### 6.1 Rôle potentiel des inclusions fluides

Dans le cas d'un processus de diffusion gouverné par un seul domaine de diffusion, à vitesse de chauffage constante, les fractions d'hélium relâchées doivent suivre une loi log-normal au cours du temps. Les résultats obtenus dans cette étude montrent des irrégularités de relâchement d'hélium au cours des étapes successives de chauffage. Par exemple dans le cas de l'échantillon B4a-14, la concentration d'He dégazée au palier à 200°C est supérieure à celle du palier à 220°C. Le dégazage d'hélium provenant des inclusions fluides peut

expliquer un tel phénomène. Des observations d'inclusions fluides ont été réalisées sur des grains de tailles équivalentes aux échantillons analysés lors des expériences de diffusion afin de documenter ce phénomène. Ces expériences ont été réalisées sur une surplatine chauffante montée sur un microscope et ont eu pour but de déterminer la gamme des températures de décrépitation des inclusions fluides. Les températures de décrépitation des inclusions fluides aqueuses monophasées surviennent de 350 à 450°C à pression externe atmosphérique (Figure IV.15).

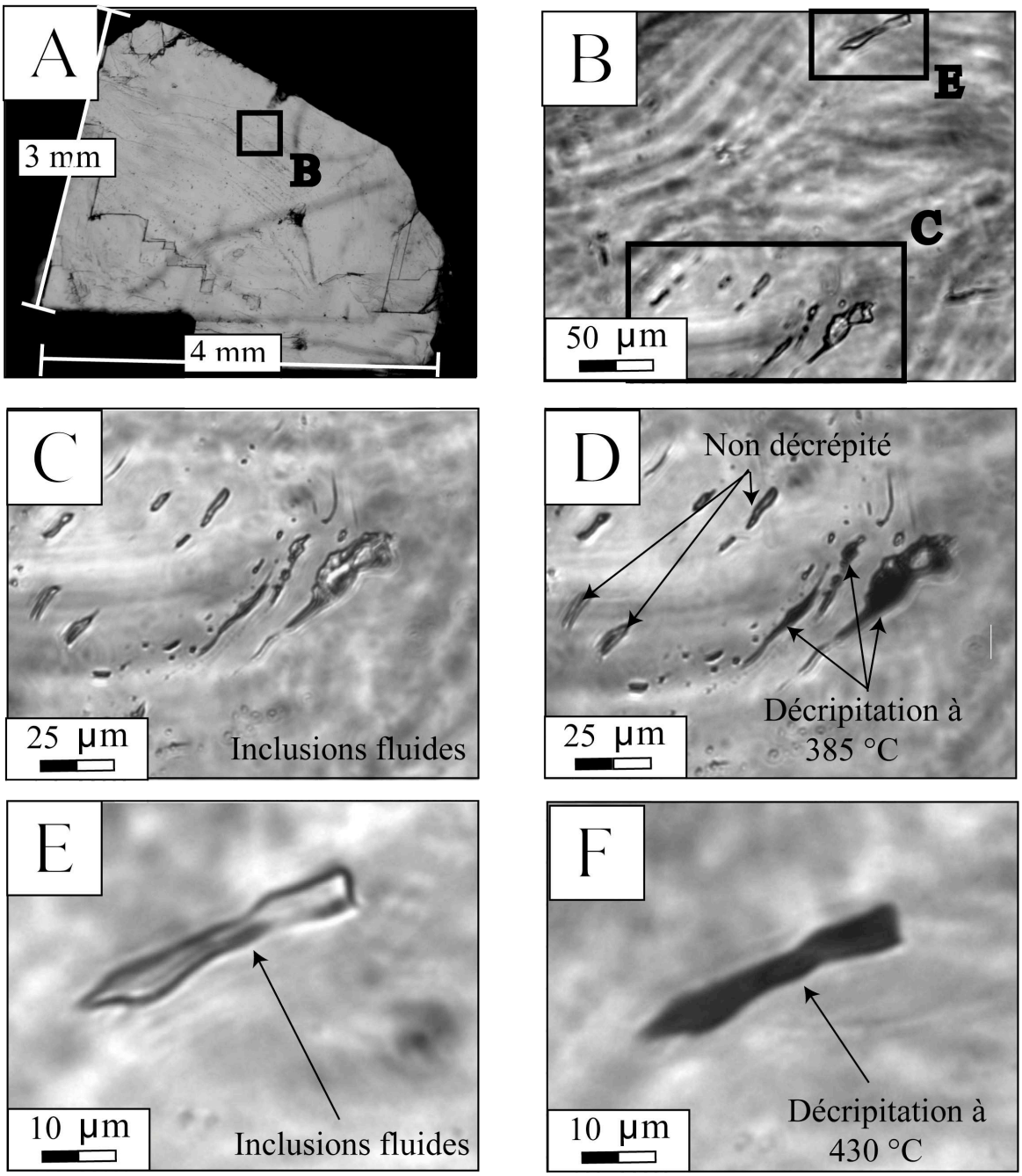


*Figure IV.15 : Planche photo présentant des inclusions décrépitées lors du chauffage. (A) Echantillon analysé et la localisation des inclusions fluides. (B) zone des inclusions fluides étudiées. (C) Photo avant décrépitation des inclusions. (D) Photo après décrépitation à 385°C. (E) Photo avant décrépitation (F) photo après décrépitation à 430°C.*

Dans les expériences de diffusion qui sont réalisées sous vide, la température de décrépitation sera plus basse car elle dépend de différence entre la pression interne dans l'inclusion et la pression externe. De tels relâchements ponctuels d'hélium peuvent modifier les résultats des expériences de diffusion et entraîner des anomalies dans les diagrammes d'Arrhenius pour les expériences de diffusion réalisées. Pour contraindre ces effets, des modélisations ont été réalisées afin de déterminer l'influence de tels événements ponctuels sur les diagrammes d'Arrhenius (Figure IV.16). Il s'agit de quatre modélisations réalisées sur l'échantillon B4a-14 à des températures de 160°C, 200°C et 300°C. Le principe a été d'introduire un épisode de dégazage supplémentaire d'hélium de 1%, 5%, 10% et 25% (Figure IV.16 B) calculé à partir des concentrations totales d'hélium extraites lors du dégazage de cet échantillon. Plus les ajouts d'hélium des inclusions fluides sont élevés, plus l'influence sur le diagramme d'Arrhenius est importante. Il en ressort une surrestimation de la valeur du coefficient de diffusion du palier analysé avec une légère sousestimation des paliers précédents de quelques pourcent et une surestimation pour les paliers suivants.

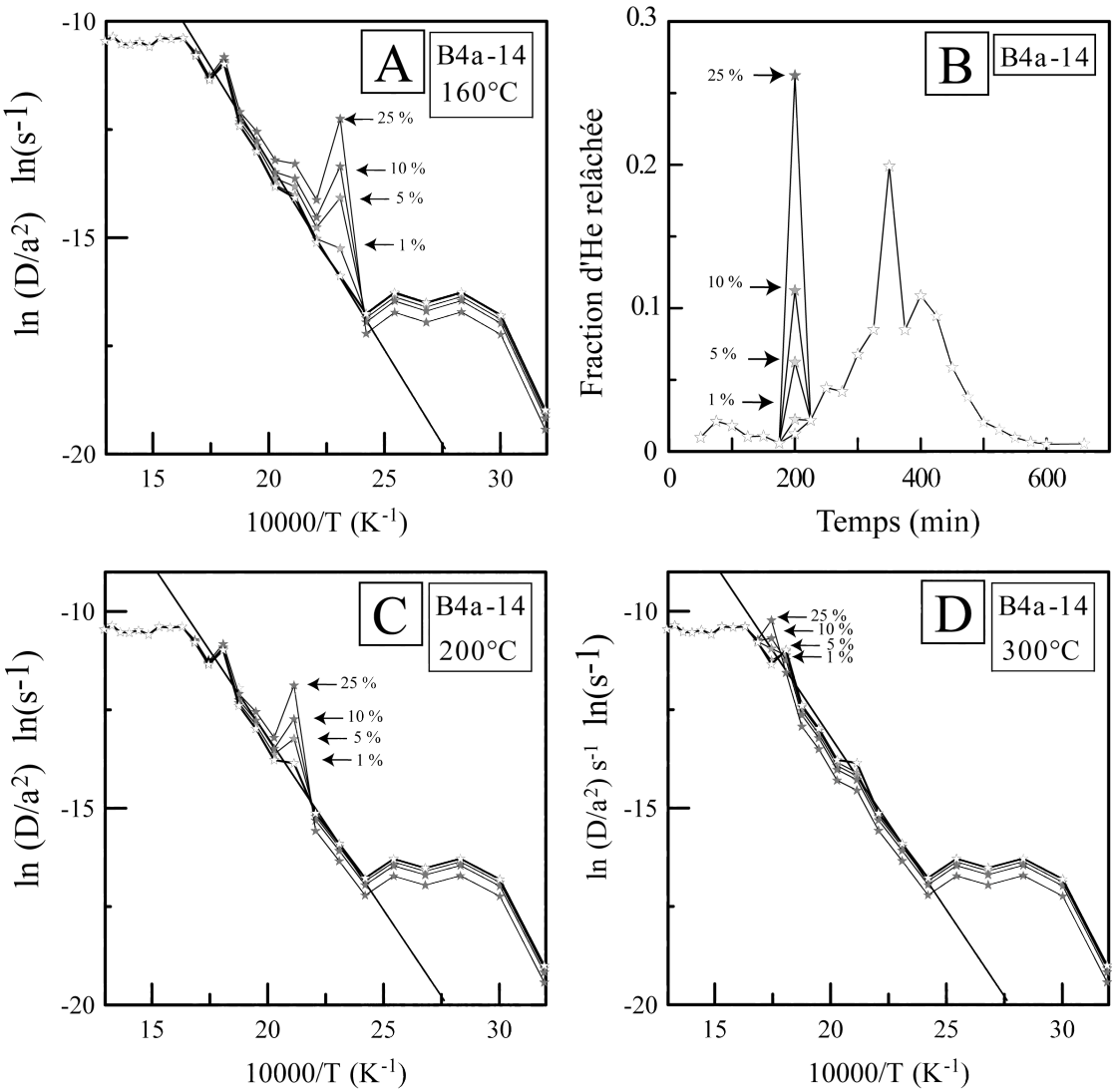


*Figure IV.16 : Modélisation de l'influence de la décrépitation d'inclusions fluides aux paliers de 160°C, 200°C et 300°C sur la représentation d'Arrhenius et sur le diagramme de la fraction d'hélium libérée en fonction du temps pour l'échantillon B4a-14. Les inclusions contiennent des fractions variables d'hélium. De 1% à 50% du volume total d'hélium de l'échantillon.*

Des modélisations ont été également réalisées à des températures de 200°C et 300°C (Figure IV.16 C et D). À plus haute température, les effets sont plus importants. Néanmoins les perturbations sur les paliers précédents ou suivants sont identiques quelque soit le palier de température « contaminé » pour une même quantité d'hélium introduite (Figure IV.16). Cet écart est illustré par le rapport au paramètre de diffusion mesuré $ln(D_0/a^2)_m$ sur celui simulé $ln(D_0/a^2)_{if}$ (Figure IV.17).

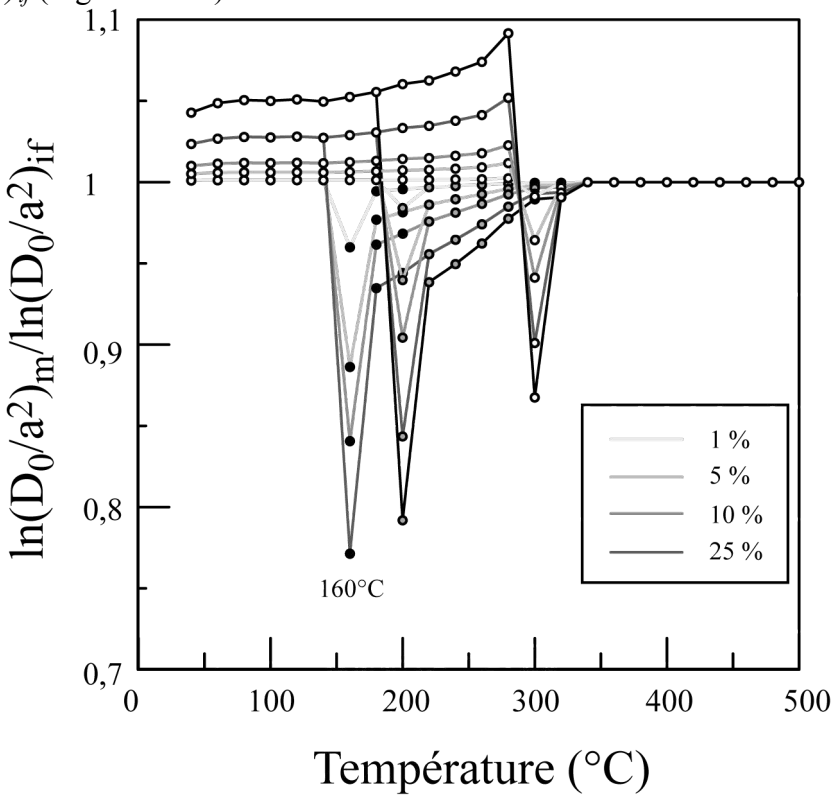


*Figure IV.17 : Diagramme présentant les rapports des valeurs mesurées de $ln(D/a^2)_m$ avec les valeurs de $ln(D/a^2)_{if}$. $ln(D/a^2)_{if}$ correspond à la contamination ponctuelle par la décrépitation d'une inclusion fluide contenant différentes fractions d'hélium. Ces fractions d'hélium varient de 1 à 50 % du contenu total en hélium de l'échantillon. L'effet diminue pour des températures élevées. Les écarts sont similaires pour les autres paliers que ce soit pour une décrépitation à 160°C, 200°C ou à 300°C.*

Il est possible de corriger cet effet sur les données mesurées, en lissant la courbe de dégazage. Pour cela, l'idéal est de réaliser des paliers de températures avec un gradient de température constant. La modélisation de cette correction a été réalisée sur l'échantillon B4a-14 (Figure IV.18). Cet échantillon présente des résultats qui pour certains paliers, peuvent être interprétés par un événement ponctuel de libération d'hélium, via la décrépitation d'inclusions fluides (paliers à 220, 300, 340 et 360 °C). Dans cette hypothèse, la quantité l'hélium provenant des inclusions fluides est de 17,7 % (somme des 4 paliers), soit 0,05 pmol/g de la quantité d'hélium de l'échantillon. Les valeurs de l'énergies d'activation résultantes sont plus faibles que les valeurs sans correction et passent de 17,3±0,5 à 14,7±0,5 kcal/mole, et de 4,2±0,1 à 1,4±0,1 $s^{-1}$. La température de fermeture, après correction est de -68 °C au lieu de -48°C.

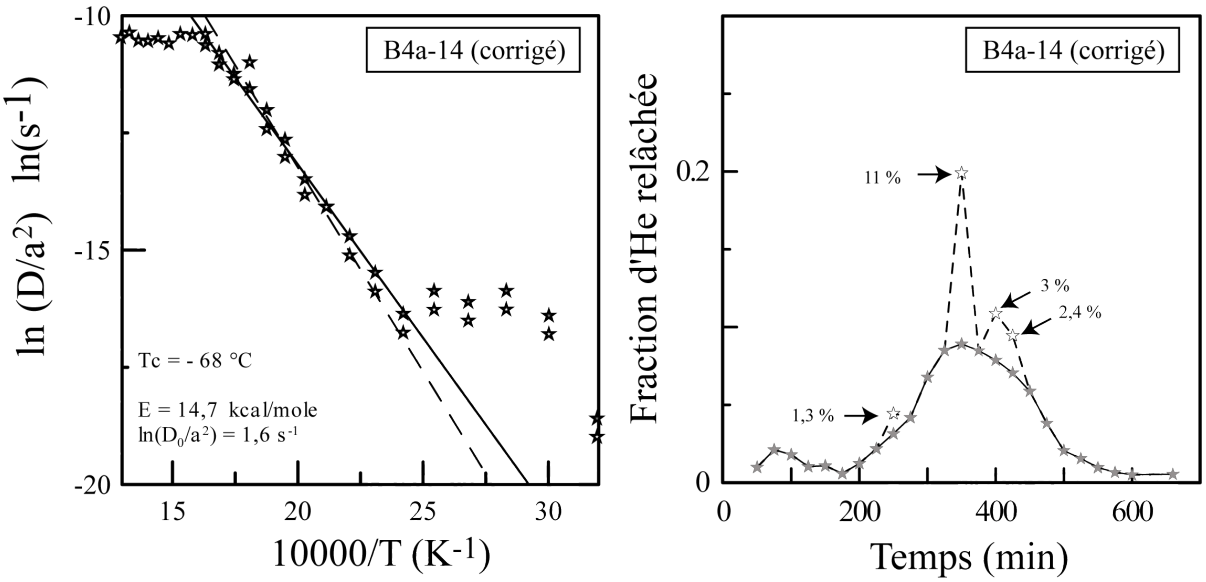


*Figure IV.18 : Modélisation des données de diffusion corrigées de possibles décrépitations d'inclusions fluides aux paliers 220, 300, 340 et 360 °C. La courbe d'hélium « relâchée » est la courbe avec des étoiles blanches la courbe « corrigée » est la courbe d'étoiles grises.*

Bien que les températures de décrépitation des inclusions fluides surviennent aux alentours de 400 °C à pression ambiante, sous ultra vide, où il existe un fort contraste entre la pression de l'inclusion dans le minéral et l'environnement la décrépitation peut survenir à plus basse température. Des études quantitatives seraient nécessaires pour déterminer la gamme de température où les inclusions décrépitent sous vide. En conclusion, la décrépitation d'inclusions fluides peut apporter une source ponctuelle d'hélium et avoir un effet sur les profils de diffusion, dépendante de cette quantité. Cependant, la décrépitation d'inclusions fluides n'est qu'un effet ponctuel, mais ne peut expliquer la forme générale des tendances obtenues dans le diagramme d'Arrhenius.

## 6.2 Influence des effets de surface sur la diffusion de l'He

L'hélium relâché dans les premiers paliers de chauffage des expériences de diffusion provient essentiellement de zones proches de la surface. La rugosité de cette dernière peut avoir une influence sur la fraction d'He pour chaque palier. La figure IV.19, illustre la notion de surface et de morphologie. Si les motifs de rugosité de surface sont très inférieurs aux distances de déplacement de l'hélium, ces effets seront négligeables et seront similaires à une surface plane (Figure IV.19). Dans le cas opposé, et pour un même temps et une même température, la concentration d'hélium relâchée est plus conséquente. L'effet de surface est important et augmente les $ln(D/a^2)$ des premiers paliers qui sont sujets à cet effet.

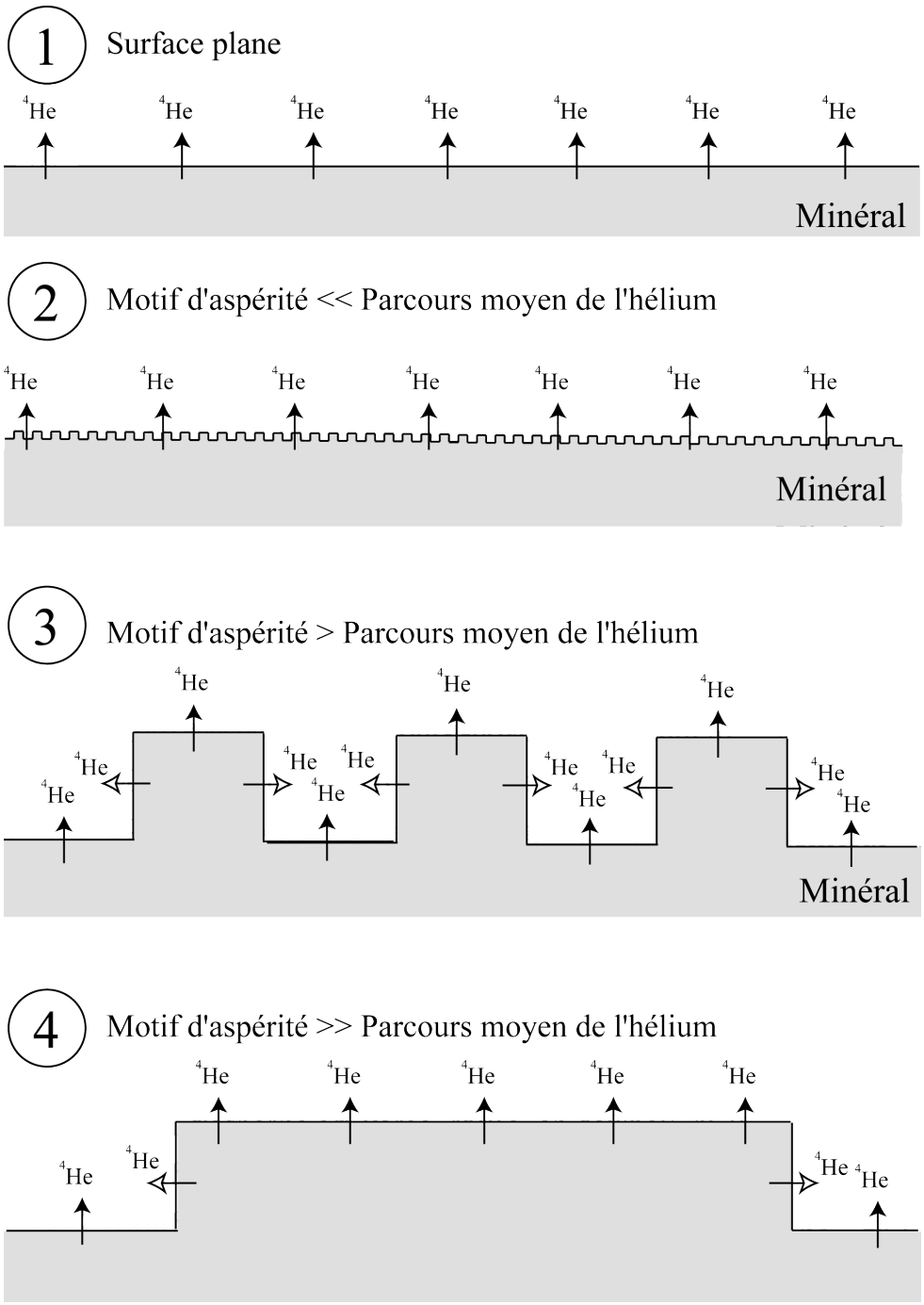


*Figure IV.19 : Schéma présentant l'influence de la morphologie de surface par rapport à la distance de déplacement de l'hélium sous l'effet de la température dans le cas d'une surface lisse jusqu'à des surfaces plus irrégulières.*

L'étude pétrographique menée sur les échantillons de calcite de cette étude (paragraphe 4.2), révèle l'irrégularité de la surface des grains. Cela va engendrer une fraction d'He plus élevée que dans le cas d'une surface lisse lors du dégazage des premiers paliers. Les premiers paliers de dégazage (<140 °C) pourraient correspondre en partie à cet effet (Fig. IV.8 à IV.13) mais il faut également envisager d'autres processus qui peuvent subvenir à plus grande échelle.

## 6.3 Effets des multiples domaines de diffusion

La présence de plusieurs domaines de diffusion dans un même cristal influe sur le dégazage de l'hélium (section IV.2.2 pour plus de détails). Cette notion a d'abord été formulée pour la thermochronologie Ar/Ar. afin d'expliquer les comportements non arrheniens des profils de diffusion de l'Ar (Lovera et al., 1989, McDougall et Harrison, 1999). La vitesse de diffusion des atomes d'hélium dépendra du domaine de diffusion. Ces différents domaines se modélisent comme des cristaux indépendants avec des paramètres de taille et/ou des paramètres de diffusion différents. Le gaz va diffuser dans l'ensemble de ces domaines simultanément (McDougall et Harrison, 1999; Fulda et Lippolt, 2000; Farley et al., 2010). Ainsi la fraction d'hélium mesurée intègre la contribution de chaque domaine pour un palier de température. Fulda et Lippolt (2000) modélisent le comportement de diffusion dans le cas de plusieurs tailles de domaine de diffusion présentant des énergies d'activation identiques, ainsi que des coefficients de diffusion *D* identiques. Les résultats dépendent de l'évolution de la température choisie par l'expérimentateur (Fulda et Lippolt, 2000). Graphiquement les valeurs des paramètres de diffusion mesurées correspondront à une valeur intermédiaire entre les valeurs des domaines. La figure IV.20 illustre la notion de taille de grain et l'influence des multiples domaines de diffusion.

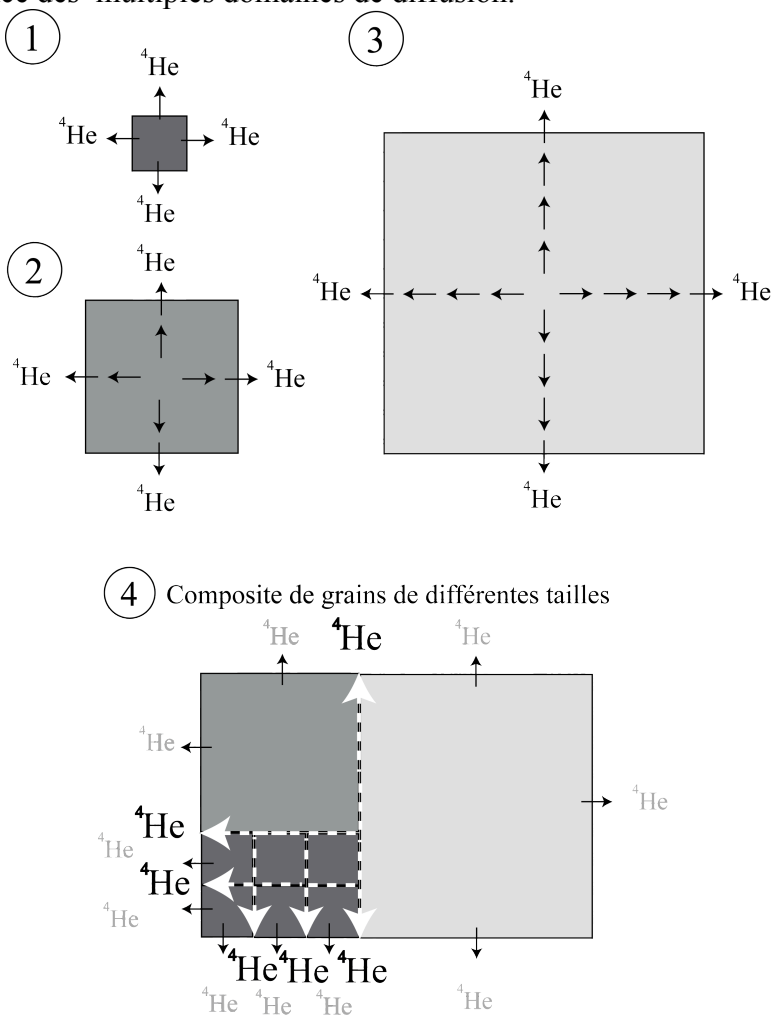


*Figure IV.20 : Schémas présentant l'influence de l'effet de la diffusion des domaines de diffusion de tailles différentes par rapport à un vecteur de déplacement constant. (1), (2) et (3). Les grains les plus petits relâchent plus rapidement leur hélium que les domaines les plus gros. (4) L'effet est présenté pour un grain composite.*

Dans le cas où l'énergie d'activation et le paramètre de diffusion D sont homogènes sur l'ensemble d'un cristal, la seule variable qui peut produire des comportements non arrhénien est la taille des domaines ($a^2$). La structure des cristaux de calcite est propice à la présence de multiples de domaines de diffusion (macles et clivages). Dans le modèle de multiples domaines de diffusion, les domaines les plus petits relâchent plus rapidement l'hélium que les domaines les plus larges et correspond à une fraction de 1 à 7 % de la fraction totale du minéral dans le cas de cette étude (Figure IV.20). Les premiers paliers à basse température correspondent à une faible énergie d'activation apparente. Cette énergie apparente est le résultat du dégazage simultané de plusieurs domaines de tailles différentes. (Figures IV.8 à IV.13). Cet effet est maximal par exemple sur l'échantillon B4a-14 et MVT-16 avec un maximum d'intensité sur l'expérience de dégazage d'hélium menée sur des cristaux de calcite de type MVT. L'ensemble des données de Copeland et al. (2007) présente des valeurs homogènes de diffusion pour les carbonates. Mais certains diagrammes montrent les mêmes tendances à multiples domaines de diffusion. Dans le cas de Copeland et al. (2007), les premiers paliers d'extraction de 100 à 200°C, durent de plusieurs jours à plusieurs semaines. La différence des comportements de diffusion pour les échantillons les plus linéaires (Copeland et al., 2007) et pour notre étude peuvent s'expliquer par ces différences expérimentales. Dans certaines expériences de Copeland et al. (2007), lors du chauffage des paliers à basses températures, les plus petits domaines de diffusion ont pu relâcher la majorité de leur hélium. Ce qui entraîne que le relâchement des paliers suivant reflète la diffusion des domaines les plus larges. D'autre part, toutes les expériences de Copeland et al. (2007) ont été réalisées sur des échantillons qui ont subi des histoires géologiques et thermiques complexes. Il se peut que ces échantillons possèdent des configurations microstructurales moins rétentives qui rendraient les plus petits domaines encore plus diffusifs. Ces domaines ne contiendraient que très peu d'hélium et ne seraient que très peu exprimés lors des expériences de diffusion.

## 6.4. Influence des microstructures héritées ou produites lors des expériences de diffusion sur les domaines de diffusion

Lors de l'étude cristallographique (chapitre III), il a été démontré que des évolutions microstructurales surviennent au cours du chauffage d'un échantillon de calcite. Cela implique que, lors du dégazage des cristaux de calcite, des microstructures sont apparues. Ainsi, les multiples chemins de diffusion évoluent en même temps que l'analyse. Étant donné que les microstructures sont dépendantes du traitement thermique de l'échantillon les relâchements irréguliers peuvent survenir à différents moments au cours des expériences de diffusion. La figure IV.21 illustre ce processus. Lorsqu'un atome d'He rencontre une microfissure, la diffusion de ce dernier se retrouve facilitée. Si les microfissures s'interconnectent, cela crée des chemins de diffusion plus rapides dans le grain. L'interconnexion des microfissures à terme génère de multiples domaines de diffusion.

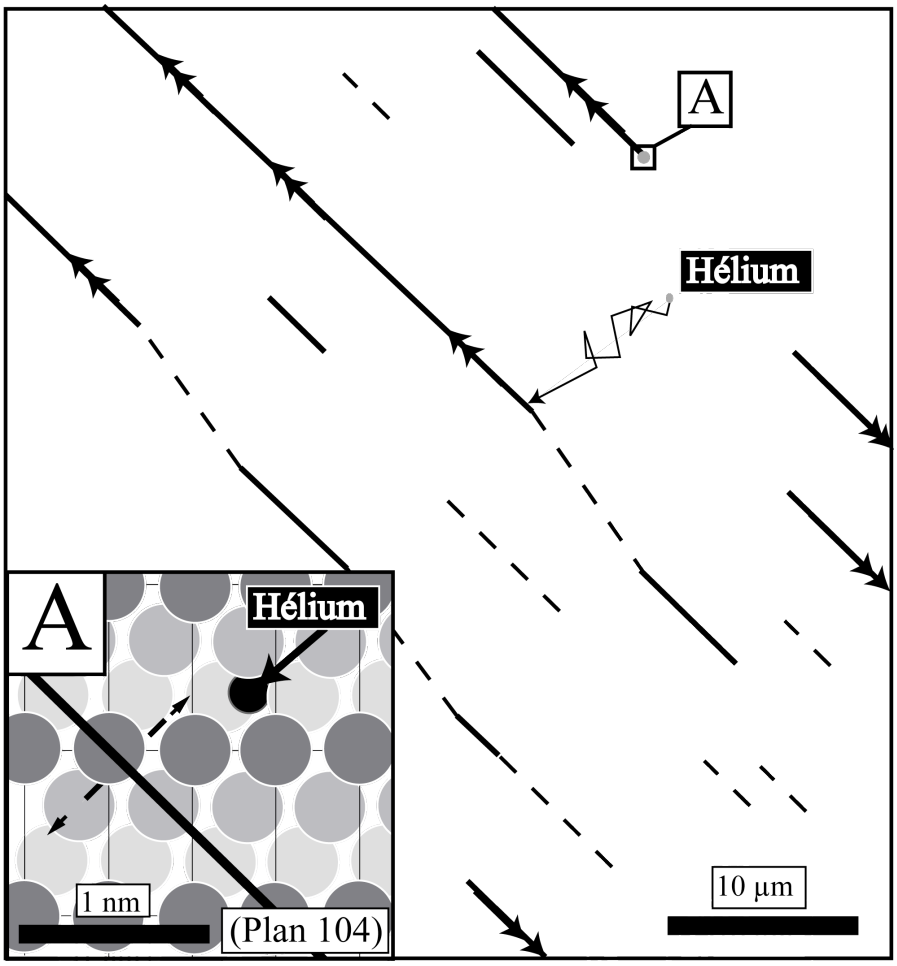


*Figure IV.21 : Schéma conceptuel sur les chemins de diffusion de l'hélium dans un cristal de calcite présentant des microfractures (trait noir). Le schéma est dans le plan (001) perpendiculaire au plan de clivage du réseau cristallin de la calcite. Lorsqu'un atome d'hélium rencontre une microfissure, il aura tendance à être extrait plus rapidement du minéral. Les pointillés représentent la formation de microfractures dans le cristal lors du chauffage d'un échantillon de calcite. Les microfractures vont s'interconnecter et favoriser des chemins de diffusion plus rapides.*

## 7. Modèle de diffusion de l'He dans la calcite

Le dégazage de l'hélium a été réalisé sur la calcite de faille de Gondrecourt et sur un échantillon de remplissage calcitique dans un gisement de type MVT, avec des paliers de chauffage courts (25 et 60 minutes) pour des temps totaux de dégazage de l'ordre 12 heures et sur une large gamme de température (40-700°C). Ce protocole expérimental est le meilleur compromis afin de limiter un effet de modification de la phase minérale au cours du temps et pour identifier les mécanismes de diffusion de l'He dans les cristaux de calcite. Malgré cela, les résultats présentent une grande variabilité dans la cinétique de dégazage de l'hélium. Ces résultats ne permettent pas de déterminer des paramètres généraux de diffusion de l'hélium dans la calcite de faille mais ils permettent de comprendre les mécanismes qui la gouvernent.

La calcite de faille présente plusieurs domaines de diffusion. Ces domaines dépendent de l'état microstructural du cristal. Les tendances linéaires dans les diagrammes d'Arrhenius

sont représentatives des domaines les plus rétentifs (taille des domaines les plus importants). L'expression des petits domaines (en taille) entraine une augmentation du paramètre de diffusion à basse température.

La décrépitation des inclusions fluide, l'irrégularité de la surface, la présence de clivage, de micro-fissures, l'évolution microstructurale des cristaux de calcite au cours des expériences expliquent l'hétérogénéité des paramètres de diffusion de l'He. Ces hypothèses ne permettent pas de proposer des valeurs générales de coefficients de diffusion dans les cristaux de calcite de faille.

Un modèle du comportement de diffusion de l'He dans des cristaux de calcite est établi et la figure IV.22 illustre et commente les évolutions du coefficient de diffusion $ln(D/a^2)$ sur le diagramme d'Arrhenius.

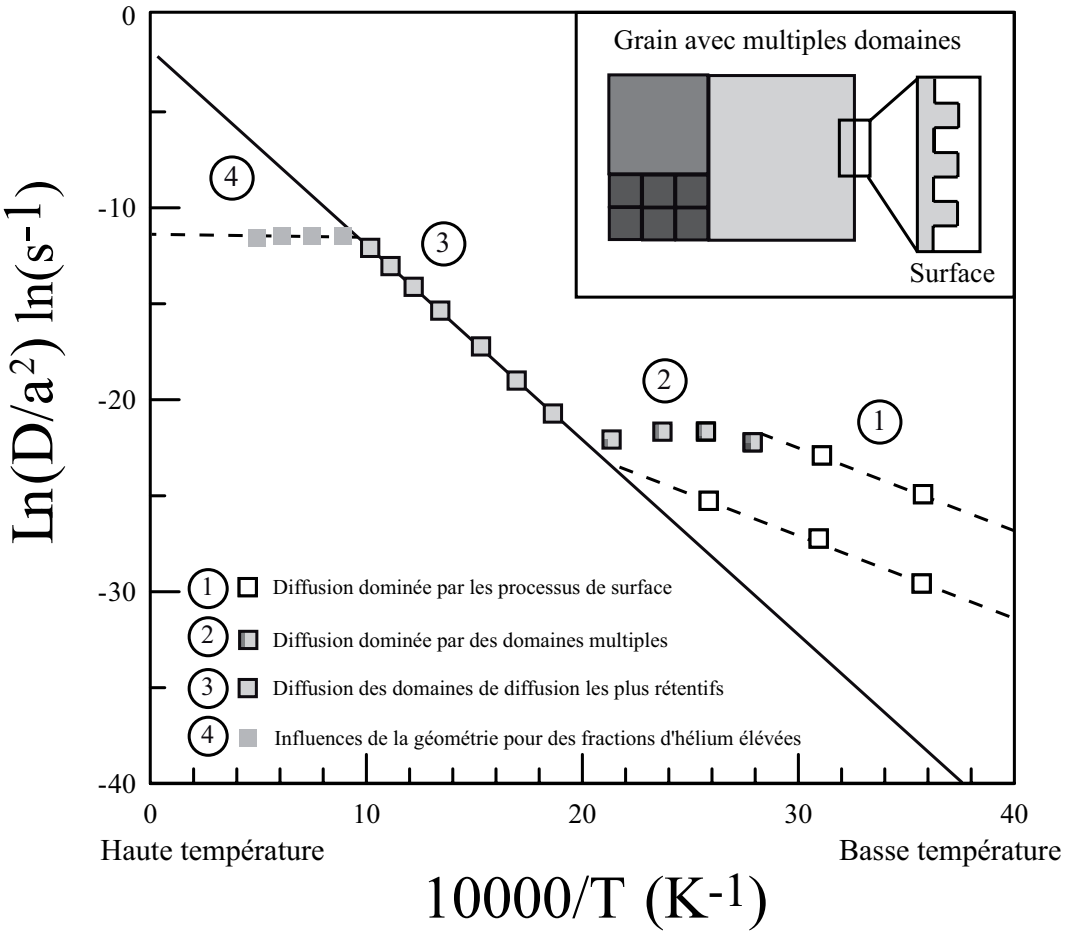


*Figure IV.22 : Diagramme d'Arrhenius conceptuel présentant les différents mécanismes de diffusion dans les cristaux de calcite de faille.*

La connaissance de ces mécanismes de diffusion de l'hélium pour le cristaux de calcite de faille est primordiale pour discuter de la pertinence de l'utilisation de ce minéral en tant que chronomètre ou thermochronomètre, ce qui est l'objet du chapitre suivant.

# Chapitre V

# Datation des cristaux de calcite issus de circulations de fluides dans les zones de déformation

## 1. Introduction

Ce chapitre traite du développement de la méthode (U-Th-Sm)/He comme possible nouvel outil chronométrique de datation de cristaux de calcite de remplissage de fractures, de brèches et de failles. Les caractéristiques des zones de Gondrecourt et de Tournemire sont les suivantes :

(1) elles ont une histoire thermique simple (<30°C depuis leur précipitation),

(2) les phases de remplissage sont bien distinctes les unes des autres,

(3) les remplissages se trouvent dans des structures tectoniques tertiaires,

(4) les cristaux de calcite ont une taille pluri-millimétrique.

Les échantillons de Gondrecourt sont présentés plus en détail dans le chapitre II. A cela s'ajoute les échantillons (AB7), déjà datés en U-Pb et interprétés comme des âges centrés sur la période oligocène (Deschamps et Hamelin, 2006). Les échantillons de Tournemire sont des remplissages de calcite géodique dans des argilite du bassin des Causses (Peyaud et al., 2006).

## 2. Histoire thermique des zones étudiées et validité des cas d'étude

La description de la zone de faille de Gondrecourt et de son histoire thermique est détaillée dans le chapitre II ; les échantillons n'ont pas connu de température supérieure à 30°C depuis leur formation. Le deuxième site d'étude à Tournemire est localisé dans le sud de la France, sur la bordure ouest du bassin des Causses. Les cristaux de calcite ont été prélevés sur une géode de calcite contenue dans des argilites. Celle-ci a été prélevée dans une zone de failles senestre dans la galerie Est du site de Tournemire. Dans les argilite du Toarcien (Lias) se trouvent deux générations de remplissages calcitiques. Les prélèvements ont été réalisés dans la seconde génération qui constitue l'essentiel du filon. D'après Peyaud et al. (2006), les remplissages calcitiques sont issus d'une circulation de fluides dans les fracturations associées à la phase tectonique pyrénéenne (~ 50-60 Ma). Le site de Tournemire a subi une érosion de l'ordre de 600 m, ainsi la température maximale que les échantillons ont pu enregistrer est de ~18°C supérieure à la température actuelle de surface pour un gradient thermique de 30°C/km.

Ainsi, pour les deux cas d'étude, l'évolution de l'âge (U-Th-Sm)/He a été simulée pour un cristal de calcite ayant précipité entre 50 et 0 Ma, et est restée à une température

constante. (Figure V.1). Les coefficients de diffusion obtenus par Copeland et al. (2007) pour les carbonates ont été utilisés. La figure V.1. illustre l'évolution de l'âge He apparent en fonction des différentes températures. Dans le cas de Gondrecourt et de Tournemire, la température maximale ayant affecté les échantillons est de 30°C, et dans ce cas, l'âge He mesuré est très voisin à celui de précipitation (Figure. V.1).

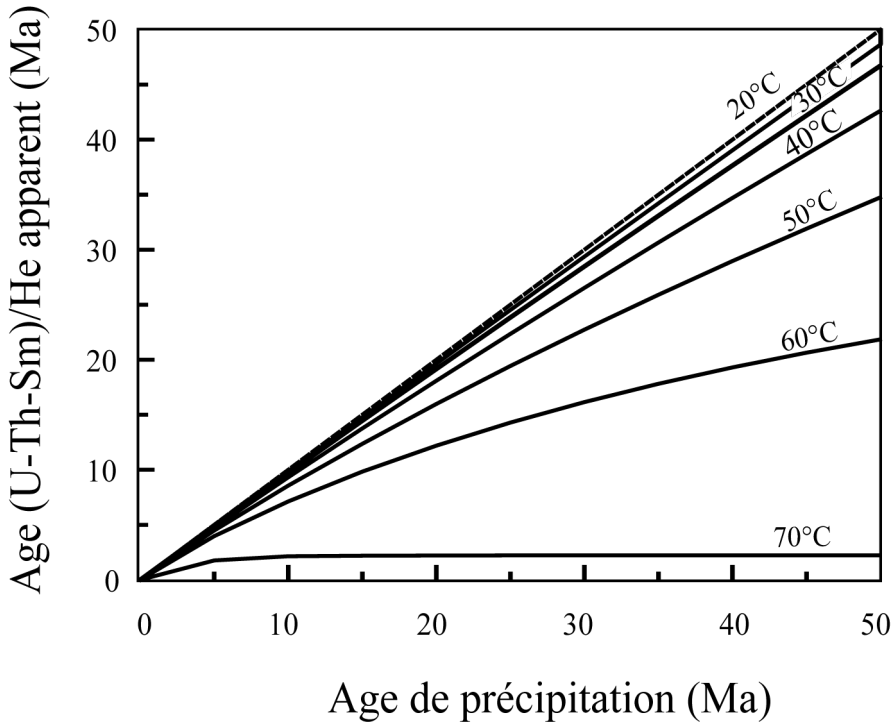


*Figure V.1 : Age (U-Th-Sm)/He en fonction de l'âge de précipitation des cristaux de calcite. Les âges He ont été simulés pour un échantillon resté à température de 20, 30, 40, 50, 60 et 70°C depuis sa précipitation.*

## 3. Sélection des échantillons et analyses

Les grains ont été prélevés soit par fragmentation à l'aide d'un tournevis et d'un marteau, soit simplement par prélévement à la main. Par la suite les échantillons ont été fragmentés par pression avec un pilon dans un mortier en agate afin d'obtenir des grains de taille millimétrique. Les plus gros grains ont été fragmentés en plusieurs sous grains. L'ensemble des échantillons présente des formes rhomboédriques, pseudo rhomboédriques, ou irrégulières et, dans la plupart des cas, les cristaux sont translucides à l'exception des cristaux de calcite brèchiques.

Les cristaux analysés ont été sélectionnés sous une loupe binoculaire suivant plusieurs critères 1) de pureté minérale (sans traces visibles d'inclusions solides ou de traces d'oxydes en surface), 2) de forme et 3) de présence minimale de clivages visibles. Les cristaux ont été pesés puis emballés dans une feuille de platine ultra pure (0,01 mm, 99,95%). Le tableau V.1 présente les caractéristiques cristallographiques : taille, masse et présence de clivages des échantillons. Dans les tableaux V.1 et V.2, les masses et les caractéristiques morphologiques des échantillons sont répertoriées. Pour le site de Gondrecourt, plusieurs cristaux des échantillons AB7#1 et AB7#3 ont été séparés en plusieurs sous échantillons. Pour AB7#1, il s'agit de AB7#1(Pa), AB7#1(10). Les échantillons AB7#3 sont divisés en deux sous séries, AB7#3(Pa) et AB7#3(11). Des répliquats de chaque échantillon ont été réalisés et notés 1, 2,

3 pour les échantillons AB7 et a, b, c pour les échantillons provenant de la tranchée d'Augeville (tableaux II.1). Les échantillons de la tranchée correspondent à ceux présents dans le chapitre II. Concernant Tournemire, des cristaux de calcite de la géode GE2930 de trois zones différentes ont été prélevés To-1 (ou Tournemire-1), To-2 et To-3. Les échantillons To-2A, To-2B sont des sous-familles de la zone 2, To-3A et To-3C de la zone 3.

Les datations (U-Th-Sm)/He et les analyses chimiques ont été réalisées en suivant les différents protocoles présentés dans le chapitre I. Les résultats des âges He et des compositions chimiques pour certains éléments majeurs et la somme des éléments traces se trouvent dans les tableaux V.3 et V.4. Cependant les concentrations brutes de tous les éléments analysés se trouvent dans le chapitre II et en annexe.

*Tableau V.1 : Récapitulatif des caractéristiques des cristaux de calcite de Gondrecourt analysés.*

| Échantillon | Masse (mg) | a (mm) | b (mm) | c (mm) | Volume ($mm^3$) | Forme | Commentaires |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AB7#1-Pa | | | | | | | |
| AB7#1-Pa1 | 6,9 | 3 | 2 | 2 | 14,6 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-Pa3 | 1,3 | 3 | 2 | 1 | 6,8 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-Pa7 | 6,5 | 3 | 2 | 2 | 12,3 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-Pa9 | 2,4 | 2 | 2 | 1 | 5,9 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-Pa10 | 3,7 | - | - | - | - | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-Pa11 | 4,3 | - | - | - | - | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-10 | | | | | | | |
| AB7#1-10-a | 4,4 | 3 | 2 | 1 | 5,3 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-10-b | 3,4 | 5 | 2 | 1 | 7,8 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#1-10-d | 1,5 | 2 | 1 | 1 | 4,2 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#3-Pa | | | | | | | |
| AB7#3-Pa3 | 2,72 | 3 | 3 | 1 | 9,9 | Rhomboédrique | Légèrement opaque |
| AB7#3-Pa4 | 5,28 | 3 | 3 | 1 | 8,2 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#3-Pa5 | 3,16 | 4 | 2 | 2 | 13,2 | Rhomboédrique | Légèrement opaque |
| AB7#3-Pa6 | 5,23 | 4 | 3 | 2 | 21,4 | Rhomboédrique | Légèrement opaque |
| AB7#3-Pa8 | 5,23 | 3 | 3 | 1 | 11,0 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#3-Pa9 | 1,07 | 2 | 1 | 1 | 4,2 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#3-11 | | | | | | | |
| AB7#3-11-a | 2,31 | 3 | 1 | 1 | 5,5 | Rhomboédrique | Translucide |
| AB7#3-11-c | 3,27 | 3 | 3 | 1 | 8,0 | Rhomboédrique | Opaque en partie |
| AB7#3-11-d | 2,44 | 3 | 3 | 2 | 19,7 | Rhomboédrique | Légèrement opaque |
| AB7#3-11-f | 3,17 | 3 | 2 | 2 | 15,8 | Irrégulier | Opaque |
| Ciment calcitique de microfracture | | | | | | | |
| A3-2 | 2,0 | 2 | 2 | 1 | 3,0 | Irrégulier | Opaque |
| A9-2 | 9,4 | 3 | 3 | 2 | 12,5 | Irrégulier | Translucide |
| Ciment calcitique de brèche | | | | | | | |
| A6a-1 | 44,0 | 3 | 4 | 1 | 10,5 | Irrégulier | Opaque |
| A6a-2 | 39,1 | 3 | 4 | 1 | 10,5 | Irrégulier | Opaque |
| A6a-3 | 24,2 | 2 | 3 | 3 | 12,5 | Irrégulier | Opaque |
| A7-1 | 5,9 | 2 | 2 | 2 | 8,0 | Irrégulier | Opaque |
| A7-2 | 7,5 | 2 | 2 | 2 | 8,0 | Irrégulier | Opaque |
| A7-3 | 7,8 | 3 | 3 | 3 | 15,6 | Irrégulier | Opaque |
| B4a-1 | 6,5 | 2 | 1 | 1 | 2,9 | Irrégulier | - |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B4a-2 | 10,4 | 4 | 1 | 1 | 5,0 | Irrégulier | - |
| B7a-1 | 4,3 | 1 | 2 | 1 | 1,8 | Rhomboédrique | Opaque |
| B7a-2 | 4,7 | 1 | 2 | 1 | 1,8 | Irrégulier | Opaque |
| B7a-3 | 7,0 | 2 | 2 | 2 | 4,5 | Irrégulier | Opaque |
| B7b-1 | 3,3 | 2 | 1 | 1 | 2,0 | Rhomboédrique | Translucide |
| B7b-2 | 4,2 | 3 | 1 | 1 | 2,5 | Rhomboédrique | Opaque |
| B7b-3 | 1,6 | 1 | 1 | 2 | 0,8 | Rhomboédrique | Opaque |
| B6a-1 | 3,1 | 2 | 2 | 1 | 2,3 | Irrégulier | Translucide |
| B6a-2 | 8,7 | 3 | 3 | 2 | 12,5 | Irrégulier | Translucide/Zone de croissance |
| Cristaux grisâtres de calcite filonienne | | | | | | | |
| A1a-2 | 8,2 | 4 | 1 | 1 | 4,0 | Pseudo-Rhomboédrique | Translucide/Zone de croissance |
| A6Bb-1 | 9,8 | 3 | 2 | 2 | 6,8 | Pseudo-Rhomboédrique | Translucide |
| A6Bb-2 | 7,5 | 2 | 1 | 1 | 2,0 | Pseudo-Rhomboédrique | Translucide |
| A6Bb-3 | 7,1 | 2 | 2 | 2 | 5,4 | Pseudo-Rhomboédrique | Translucide |
| C3b1-1 | 38,0 | - | - | - | - | Rhomboédrique | Translucide |
| C3b1-2 | 20,6 | 2 | 2 | 2 | 5,8 | Rhomboédrique | Translucide |
| C3b1-3 | 45,9 | - | - | - | - | Rhomboédrique | Translucide |
| Cristaux jaunâtres de calcite | | | | | | | |
| A1b-2 | 4,9 | 3 | 3 | 2 | 15,0 | Irrégulier | - |
| B1a-1 | 13,7 | 2 | 2 | 2 | 8,0 | Pseudo-Rhomboedrique | - |
| B1a-2 | 5,7 | 2 | 2 | 2 | 6,0 | Pseudo-Rhomboedrique | - |
| Calcite géodique | | | | | | | |
| B7c-1 | 6,1 | 2 | 1 | 1 | 2,0 | Irrégulier | - |
| B7c-2 | 5,4 | 2 | 2 | 2 | 4,5 | Pseudo-Rhomboedrique | - |
| B7c-3 | 15,1 | 2 | 2 | 2 | 8,0 | Irrégulier | - |

*Tableau V.2 : Récapitulatif des caractéristiques des cristaux de calcite de Tournemire analysés.*

| Échantillon | Masse (mg) | a (mm) | b (mm) | c (mm) | Volume ($mm^3$) | Forme | Commentaires |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Tournemire* | | | | | | | |
| To-1A-1 | 6,5 | - | - | - | - | - | - |
| To-1A-2 | 4,8 | 2 | 2 | 1 | 7 | Rhomboèdre cassé | - |
| To-1A-4 | 3,7 | 3 | 2 | 2 | 16 | Rhomboédrique | - |
| To-1A-5 | 1,9 | 2 | 2 | 2 | 5 | Rhomboédrique | - |
| To-2A-1 | 31,3 | 7 | 5 | 5 | 169 | Rhomboédrique | Opaque |
| To-2A-2 | 5,8 | 3 | 3 | 2 | 22 | Rhomboédrique | Opaque |
| To-2B-1 | 6,0 | 4 | 3 | 2 | 22 | Rhomboèdre cassé | |
| To-2B-2 | 9,8 | 6 | 3 | 2 | 33 | Irrégulier | - |
| To-2B-3 | 9,9 | 7 | 4 | 2 | 75 | Rhomboédrique | - |
| To-3A-1 | 23,4 | 5 | 4 | 3 | 54 | Irrégulier | Opaque |
| To-3A-2 | 6,4 | 5 | 3 | 3 | 38 | Rhomboédrique | Opaque |
| To-3A-3 | 21,0 | 5 | 4 | 4 | 87 | Irrégulière | Opaque |
| To-3A-5 | 5,2 | 6 | 3 | 3 | 68 | Rhomboèdre cassé | Opaque |
| To-3A-7 | 2,8 | | | | | Rhomboédrique | - |
| To-3C-1 | 6,4 | - | - | - | - | Irrégulier | - |
| To-3C-2 | 53,0 | 6 | 5 | 3 | 92 | Irrégulière | Opaque |
| To-3C-5 | 10,8 | 8 | 2 | 2 | 49 | Irrégulière | Opaque |
| To-3C-6 | 9,9 | 3 | 3 | 3 | 33 | Rhomboédrique | Opaque |
| To-3C-7 | 9,2 | 4 | 2 | 2 | 19 | Irrégulière | Opaque |

# 4. Résultats

## 4.1 Datation (U-Th-Sm)/He

### - Calcite de Gondrecourt

Les âges (U-Th-Sm)/He des échantillons de Gondrecourt varient de 0,4±0,2 Ma à 205±27 Ma et ne présentent pas de corrélation avec la concentration d'uranium effectif (eU=U+0,24xTh) comme illustré dans la figure V.2. De plus, au sein d'un même échantillon, les répliquats montrent de fortes dispersions des âges autant que des concentrations en eU (Tableau V.3).

Les concentrations d'hélium pour l'ensemble des échantillons varient de 0,32 pmol/g à 64,3 pmol/g avec une valeur plus élevée à 143,7 pmol/g. Les concentrations en uranium varient de 8 à 2917 ppb pour l'ensemble des échantillons. Il ressort que les échantillons de remplissage brèchique et de microfratures présentent de façon générale des concentrations en uranium plus élevées que les autres phases calcitiques, avec des valeurs qui peuvent être comprises entre 1000 et 2000 ppb. Les cristaux de calcite filonienne grisâtre ou jaunâtre ainsi que les cristaux de calcite géodique présentent des concentrations inférieures à 1000 ppb. Les concentrations en thorium sont, pour la plupart des échantillons, très faibles, inférieures à 50 ppb, exceptés pour l'échantillon AB7#1(Pa) qui présente des valeurs élevées atteignant 1148 ppb.

*Tableau V.3. : Résultat (U-Th-Sm)/He et les compositions chimiques associées pour des éléments sélectionnés pour les échantillons de Gondrecourt (AB#7 et Augeville).*

| Échantillon | Mg (ppm) | Mn (ppm) | Sr (ppm) | $(Ce)_N$ | $(La/Yb)_N$ | ΣREE (ppb) | U (ppb) | Th (ppb) | Sm (ppb) | P (pmol/g) | P(Th)/P (%) | $^4$He (pmol/g) | Ages (Ma) | σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AB7#1-Pa | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#1-Pa1 | 1218 | 16 | 407 | 0,5 | 0,5 | 656 | 106 | 27 | 27 | 0,61 | 5,7 | 0,34 | 0,6 | 0,1 |
| AB7#1-Pa3 | 1146 | 17 | 421 | 0,4 | 0,6 | 1102 | 122 | 17 | 39 | 0,68 | 3,2 | 0,91 | 1,3 | 0,2 |
| AB7#1-Pa7 | 1450 | 18 | 402 | 0,4 | 0,8 | 1745 | 40 | 318 | 64 | 0,62 | 65,1 | 1,43 | 2,3 | 0,4 |
| AB7#1-Pa9 | 1616 | 20 | 402 | 0,6 | 0,4 | 923 | 264 | 1148 | 46 | 2,89 | 50,6 | 1,06 | 0,4 | 0,2 |
| AB7#1-Pa10 | 1561 | 17 | 437 | 0,6 | 0,6 | 1277 | 26 | 437 | 60 | 0,70 | 79,6 | 0,32 | 0,5 | 0,4 |
| AB7#1-Pa11 | 1605 | 19 | 327 | 0,5 | 0,4 | 758 | 90 | 159 | 32 | 0,69 | 29,5 | 1,21 | 1,7 | 0,5 |
| AB7#1-10 | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#1-10-a | 1214 | 22 | 475 | 0,5 | 0,9 | 2704 | 21 | 7 | 94 | 0,12 | 7,6 | 4,21 | 35,1 | 2,0 |
| AB7#1-10-b | 1041 | 18 | 506 | 0,4 | 1,2 | 5033 | 8 | 22 | 137 | 0,07 | 38,3 | 0,94 | 12,9 | 4,8 |
| AB7#1-10-d | - | - | - | - | - | - | 114 | 6 | 122 | 0,63 | 1,2 | 9,33 | 14,8 | 1,4 |
| AB7#3-Pa | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#3-Pa3 | 1309 | 21 | 787 | 0,5 | 0,6 | 5317 | 227 | 27 | 208 | 1,27 | 2,7 | 33,84 | 26,6 | 2,6 |
| AB7#3-Pa4 | 1169 | 18 | 817 | 0,4 | 1,0 | 9290 | 178 | 7 | 275 | 0,98 | 0,9 | 28,15 | 28,7 | 1,2 |
| AB7#3-Pa5 | 1389 | 19 | 792 | 0,4 | 0,8 | 7887 | 238 | 8 | 276 | 1,30 | 0,7 | 23,72 | 18,2 | 0,9 |
| AB7#3-Pa6 | 2062 | 25 | 454 | 0,4 | 0,7 | 4213 | 396 | 10 | 170 | 2,16 | 0,6 | 22,54 | 10,4 | 1,0 |
| AB7#3-Pa8 | 2321 | 16 | 404 | 0,3 | 0,7 | 1424 | 47 | 2 | 63 | 0,26 | 1,1 | 5,01 | 19,3 | 1,2 |
| AB7#3-Pa9 | - | - | - | - | - | - | 25 | 15 | 117 | 0,16 | 12,0 | 23,88 | 151,2 | 7,2 |
| AB7#3-11 | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#3-11-a | 1441 | 18 | 730 | 0,4 | 0,9 | 7718 | 152 | 16 | 243 | 0,84 | 2,4 | 15,76 | 18,8 | 1,7 |
| AB7#3-11-c | 1570 | 19 | 685 | 0,4 | 0,7 | 7465 | 120 | 39 | 297 | 0,70 | 7,0 | 9,99 | 14,2 | 0,7 |
| AB7#3-11-d | 1663 | 19 | 670 | 0,4 | 0,7 | 6177 | 244 | 27 | 271 | 1,36 | 2,5 | 26,10 | 19,2 | 0,8 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AB7#3-11-f | 1280 | 17 | 811 | 0,4 | 0,8 | 7128 | 78 | 8 | 244 | 0,43 | 2,2 | 14,24 | 33,1 | 2,2 |
| Ciment calcitique de microfracture | | | | | | | | | | | | | | |
| A3-2 | 2194 | 26 | 257 | 1,0 | 0,6 | 621 | 2144 | 28 | 26 | 11,22 | 0,32 | 11,21 | 1,0 | 0,01 |
| A9-2 | 3037 | 28 | 430 | 0,5 | 0,7 | 2693 | 946 | 19 | 130 | 4,96 | 0,48 | 28,64 | 5,8 | 0,1 |
| Ciment calcitique de brèche | | | | | | | | | | | | | | |
| A6a-1 | 2385 | 24 | 385 | 0,8 | 0,3 | 308 | 281 | 5 | 15 | 1,47 | 0,39 | 3,46 | 2,3 | 0,2 |
| A6a-2 | 2372 | 23 | 451 | 0,4 | 0,7 | 1312 | 611 | 3 | 59 | 3,19 | 0,13 | 11,17 | 3,5 | 0,2 |
| A6a-3 | 2086 | 20 | 337 | 1,3 | 0,3 | 287 | 408 | 15 | 11 | 2,15 | 0,92 | 6,90 | 3,2 | 0,2 |
| A7-1 | 1918 | 18 | 636 | 0,7 | 0,3 | 1023 | 1109 | 25 | 45 | 5,82 | 0,55 | 7,51 | 1,3 | 0,1 |
| A7-2 | 2534 | 25 | 413 | 1,0 | 0,4 | 698 | 1091 | 13 | 31 | 5,70 | 0,30 | 19,02 | 3,3 | 1,7 |
| A7-3 | - | - | - | - | - | - | 303 | 14 | 37 | 1,60 | 1,12 | 3,92 | 2,4 | 0,1 |
| B4a-1 | 1987 | 21 | 904 | 0,6 | 0,2 | 1509 | 123 | 9 | 80 | 0,66 | 1,72 | 3,15 | 4,8 | 0,3 |
| B4a-2 | 2363 | 23 | 405 | 0,6 | 0,6 | 1289 | 1142 | 22 | 53 | 5,99 | 0,47 | 16,66 | 2,8 | 0,2 |
| B7a-1 | 1816 | 22 | 422 | 1,1 | 0,4 | 617 | 1458 | 21 | 25 | 7,63 | 0,36 | 9,90 | 1,3 | 0,1 |
| B7a-2 | 2340 | 24 | 874 | 0,4 | 1,1 | 5426 | 627 | 10 | 210 | 3,29 | 0,37 | 63,40 | 19,3 | 1,3 |
| B7a-3 | 1888 | 22 | 464 | 0,8 | 0,5 | 1025 | 2365 | 19 | 45 | 12,35 | 0,20 | 10,63 | 0,9 | 0,1 |
| B7b-1 | 2371 | 31 | 1092 | 0,4 | 0,7 | 4824 | 189 | 23 | 220 | 1,02 | 2,89 | 15,86 | 15,6 | 1,1 |
| B7b-2 | 2123 | 22 | 896 | 0,4 | 1,0 | 5295 | 577 | 20 | 211 | 3,04 | 0,83 | 64,34 | 21,2 | 1,3 |
| B7b-3 | 2470 | 24 | 848 | 0,5 | 1,0 | 5969 | 1243 | 38 | 235 | 6,54 | 0,73 | 143,69 | 22,0 | 1,7 |
| B6a-1 | | | | | | | 2917 | 25 | - | 15,24 | 0,21 | 36,62 | 2,4 | 0,1 |
| B6a-2 | 2230 | 22 | 240 | 1,0 | 0,6 | 595 | 1952 | 12 | 23 | 10,19 | 0,15 | 50,46 | 5,0 | 0,2 |
| Cristaux grisâtres de calcite filonienne | | | | | | | | | | | | | | |
| A1a-2 | 1687 | 19 | 566 | 0,4 | 0,9 | 3932 | 583 | 30 | 169 | 3,08 | 1,23 | 46,74 | 15,2 | 0,4 |
| A6Bb-1 | 1836 | 20 | 485 | 0,4 | 0,8 | 4459 | 211 | 12 | 178 | 1,12 | 1,42 | 7,82 | 7,0 | 0,2 |
| A6Bb-2 | 1345 | 16 | 662 | 0,4 | 0,9 | 6609 | 153 | 19 | 217 | 0,83 | 3,01 | 8,63 | 10,5 | 0,3 |
| A6Bb-3 | 1598 | 18 | 654 | 0,4 | 0,6 | 4421 | 129 | 20 | 189 | 0,70 | 3,64 | 3,58 | 5,1 | 0,2 |
| C3b1-1 | 1402 | 17 | 789 | 0,4 | 0,7 | 5029 | 69 | 8 | 208 | 0,37 | 2,63 | 11,83 | 31,7 | 1,8 |
| C3b1-2 | 1285 | 13 | 819 | 0,4 | 0,6 | 4065 | 47 | 4 | 184 | 0,25 | 2,28 | 7,99 | 31,7 | 2,0 |
| C3b1-3 | - | - | - | - | - | - | 124 | 6 | - | 0,65 | 1,09 | 17,10 | 26,2 | 1,7 |
| Cristaux jaunâtres de calcite | | | | | | | | | | | | | | |
| A1b-2 | 1430 | 18 | 797 | 0,7 | 0,1 | 811 | 28 | 12 | 55 | 0,17 | 9,57 | 33,96 | 204,5 | 27,3 |
| B1a-1 | | | | - | - | - | 206 | 9 | - | 1,09 | 1,11 | 8,16 | 7,5 | 0,2 |
| B1a-2 | 2371 | 22 | 189 | 1,3 | 0,2 | 533 | 209 | 19 | 30 | 1,12 | 2,14 | 3,79 | 3,4 | 0,4 |
| Calcite géodique | | | | | | | | | | | | | | |
| B7c-1 | 2617 | 25 | 457 | 4,2 | 0,2 | 239 | 428 | 15 | 6 | 2,26 | 0,85 | 7,50 | 3,3 | 0,2 |
| B7c-2 | 2041 | 22 | 383 | 2,8 | 0,5 | 471 | 497 | 24 | 11 | 2,63 | 1,15 | 5,52 | 2,1 | 0,1 |
| B7c-3 | 774 | 14 | 190 | 2,0 | 0,5 | 812 | 112 | 30 | 26 | 0,63 | 6,09 | 2,19 | 3,5 | 0,2 |

*L'erreur sur les âges He est donnée à 1 sigma.*

*Tableau V.4. : Résultats (U-Th-Sm)/He et leurs compositions chimiques associées pour des éléments sélectionnés d'échantillons de Tournemire.*

| Échantillon | Mg (ppm) | Mn (ppm) | Sr (ppm) | $(Ce)_N$ | $(La/Yb)_N$ | ΣREE (ppb) | U (ppb) | Th (ppb) | Sm (ppb) | P (pmol/g) | P(Th)/P (%) | $^4$He (pmol/g) | Ages (Ma) | σ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| To-1A-1 | 936 | 1003 | 230 | 1,0 | 0,5 | 879 | 43 | 6 | 28 | 0,23 | 3,27 | 4,69 | 20,2 | 0,2 |
| To-1A-2 | 1315 | 635 | 505 | 1,0 | 0,5 | 606 | 87 | 16 | 20 | 0,48 | 4,19 | 0,61 | 1,3 | 0,2 |
| To-1A-4 | 575 | 1288 | 167 | 1,1 | 0,4 | 736 | 124 | 14 | 24 | 0,67 | 2,69 | 0,65 | 1,0 | 0,3 |
| To-1A-5 | 987 | 835 | 305 | 1,0 | 0,4 | 980 | 121 | 23 | 32 | 0,66 | 4,39 | 1,23 | 1,9 | 0,6 |
| To-2A-1 | 1717 | 1224 | 340 | 1,0 | 0,3 | 2789 | 23 | 15 | 117 | 0,14 | 13,67 | 1,87 | 13,0 | 1,2 |
| To-2A-2 | 776 | 1072 | 239 | - | - | 1024 | 27 | 6 | 30 | 0,15 | 4,69 | 0,40 | 2,7 | 0,4 |
| To-2B-1 | 873 | 925 | 260 | 1,0 | 0,3 | 805 | 38 | 10 | 28 | 0,21 | 5,76 | 0,61 | 2,9 | 0,3 |
| To-2B-2 | 1477 | 1136 | 384 | 1,0 | 0,3 | 3889 | 102 | 22 | 166 | 0,56 | 4,87 | 0,72 | 1,3 | 0,1 |
| To-2B-3 | 720 | 1188 | 222 | 1,0 | 0,2 | 897 | 57 | 7 | 38 | 0,31 | 2,91 | 0,18 | 0,6 | 0,1 |
| To-3A-1 | 1229 | 853 | 336 | 0,9 | 0,4 | 634 | 47 | 4 | 23 | 0,25 | 1,83 | 0,68 | 2,7 | 0,3 |
| To-3A-2 | 1957 | 897 | 568 | 1,0 | 0,5 | 917 | 80 | 19 | 37 | 0,45 | 5,46 | 0,40 | 0,9 | 0,2 |
| To-3A-3 | 984 | 575 | 414 | 0,9 | 0,4 | 514 | 11 | 2 | 20 | 0,06 | 5,27 | 1,11 | 18,8 | 0,8 |
| To-3A-5 | 1589 | 365 | 596 | - | - | 163 | 39 | 8 | 4 | 0,22 | 4,49 | 0,65 | 3,0 | 0,5 |
| To-3A-7 | 1816 | 1228 | 287 | 1,0 | 0,6 | 1559 | 121 | 13 | 50 | 0,65 | 2,59 | 6,01 | 9,2 | 0,6 |
| To-3C-1 | 605 | 1091 | 213 | 0,9 | 0,3 | 943 | 380 | 15 | 40 | 2,00 | 0,93 | 0,71 | 0,4 | 0,0 |
| To-3C-2 | 1215 | 725 | 319 | 0,9 | 0,4 | 563 | 5 | 1 | 22 | 0,03 | 3,62 | 0,16 | 6,1 | 1,3 |
| To-3C-5 | 1350 | 331 | 589 | 0,9 | 0,4 | 531 | 19 | 5 | 20 | 0,11 | 6,60 | 0,32 | 3,0 | 0,0 |
| To-3C-6 | 816 | 958 | 284 | 1,0 | 0,2 | 729 | 25 | 4 | 33 | 0,14 | 3,63 | 0,24 | 1,8 | 0,4 |
| To-3C-7 | 1114 | 1011 | 244 | 1,0 | 0,3 | 692 | 16 | 4 | 24 | 0,09 | 5,66 | 0,26 | 2,9 | 0,7 |

*L'erreur sur les âges He est donnée à 1sigma.*

Pour l'ensemble des échantillons, excepté AB7#1, il n'y a pas de corrélation entre la concentration en thorium et les âges (Figure V.3). AB7#1 présente optiquement des traces de lichens et d'oxydation. Il n'est pas à exclure que, sur cet échantillon des dépôts d'oxyde sur les surfaces ou dans les clivages se soient produits. Pour l'ensemble des échantillons, les rapports Th/U sont inférieurs à 1, sauf pour les échantillons AB7#1 où les rapports sont compris entre 1 et 20 (Figure V.3). Une corrélation positive est notable avec les âges (U-Th-Sm)/He avec le rapport Th/U. Cette corrélation est liée au fait que les âges les plus vieux sont ceux associés aux faibles concentrations d'uranium.

Les deux datations qui présentent des âges élevés, de 204,5±27,3 Ma et de 151,2±7,2 Ma, sont des âges incohérents avec des structures géologiques d'âge tertiaire. Ces deux âges ne seront pas considérés dans la discussion. L'hypothèse la plus probable est une contamination en U et Th sur les surfaces ou les clivages. Dans ce cas, l'hélium s'implante lors de la décroissance radioactive.

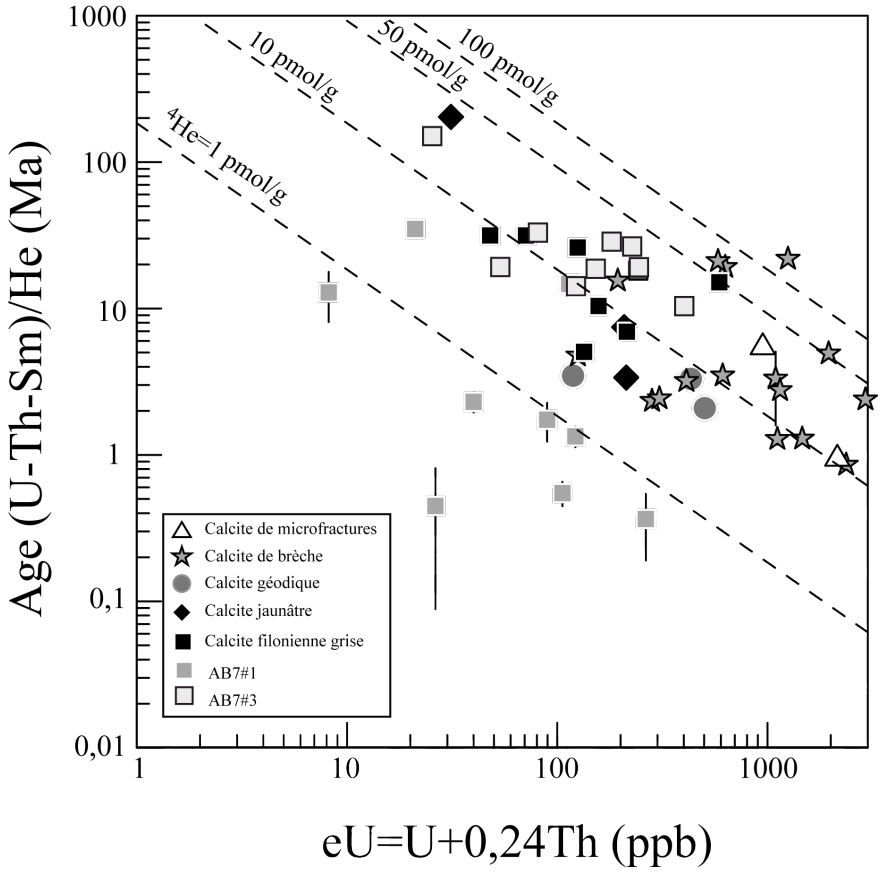


*Figure V.2 : Age (U-Th-Sm)/He en fonction de la concentration d'uranium effectif des échantillons d'Augeville. Les droites de concentration d'He de 1, 10, 50 et 100 pmol/g figurent en pointillés*

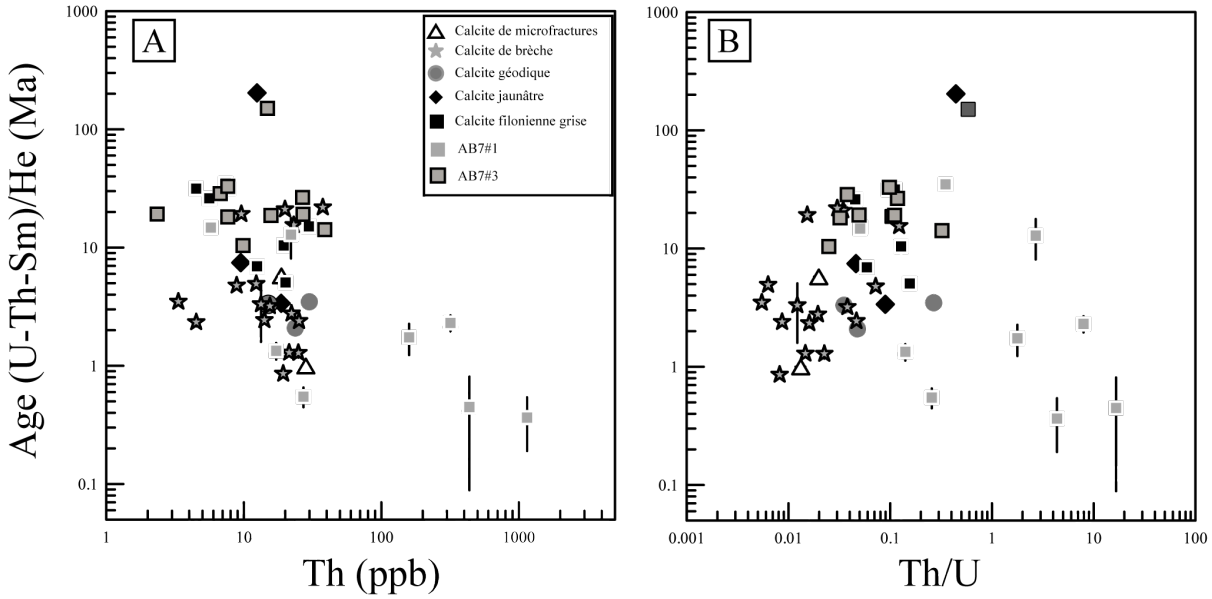


*Figure V.3 : Diagrammes du rapport Th/U (A) et des concentrations en thorium (B) en fonction des âges (U-Th-Sm)/He pour les échantillons d'Augeville.*

- **Calcite de Tournemire**

Les concentrations en hélium des cristaux de calcite de Tournemire sont, pour la plupart, inférieures à 1,29 pmol/g d'hélium avec deux valeurs plus élevées à 4,7 pmol/g et 6 pmol/g. Les âges (U-Th-Sm)/He résultant sont, pour la plupart, très jeunes et peu reproductibles (Figure V.4). Sur les dix-neuf âges obtenus, 15 sont inférieurs à 5 Ma et quatre sont compris entre 9 et 20 Ma. Les deux âges les plus élevés sont 18,8±0,8 Ma et 20,2±0,2 Ma. Les quatre âges les plus vieux proviennent du groupe d'échantillons qui présente les plus fortes concentrations d'hélium, de 1,1 à 6 pmol/g. Il n'y a pas de corrélation entre les âges et les concentrations en U et Th de ces échantillons.

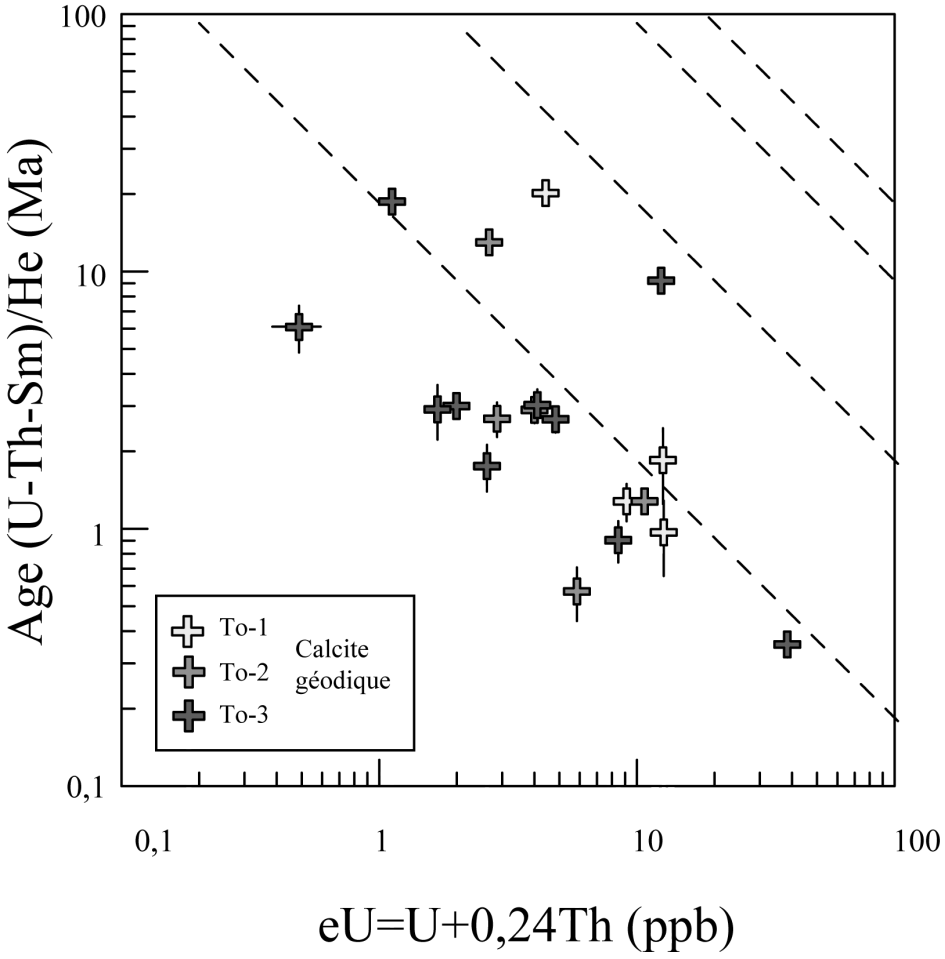


*Figure V.4 : Diagramme des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des concentrations d'uranium effectif (eU) pour l'ensemble des échantillons de Tournemire.*

Les concentrations en thorium sont très faibles, comprises entre 1 et 23 ppb et sont très peu variables (Figure V.5). Les variations du rapport Th/U dépendent donc de la variabilité des concentrations en uranium.

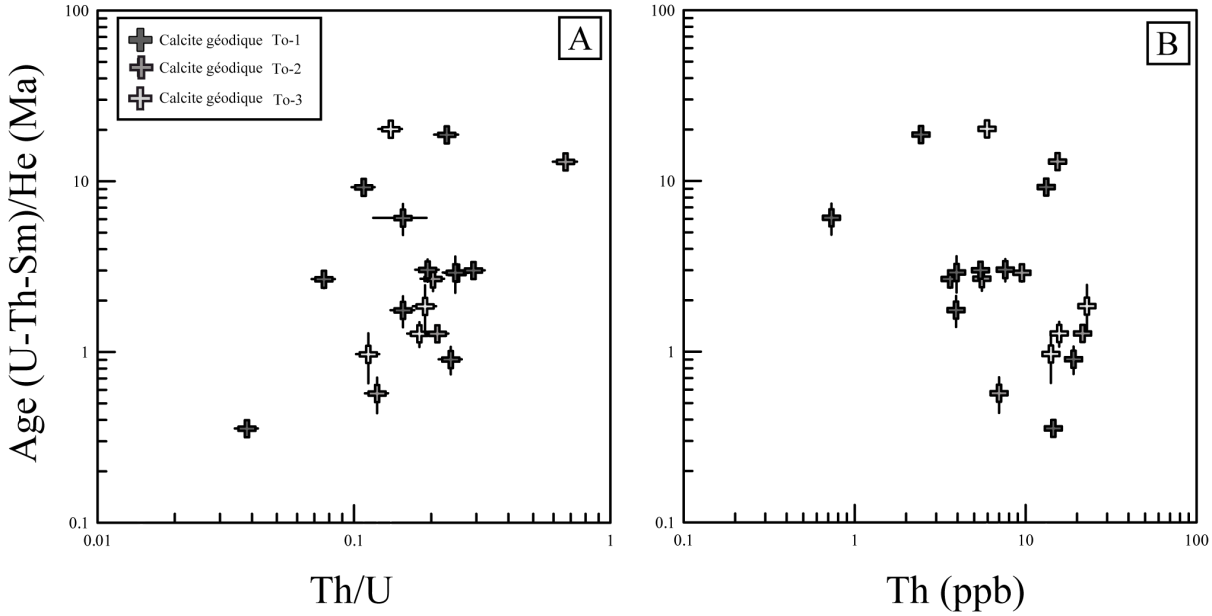


*Figure V.5 : Diagramme des concentrations en thorium (A) et du rapport Th/U (B) en fonction des âges (U-Th-Sm)/He pour les échantillons de Tournemire.*

## 4.2 Composition chimique des cristaux de calcite

- **Calcite de Gondrecourt**

Les compositions chimiques des échantillons de Gondrecourt sont présentées dans le chapitre II. Les relations entre les âges He et la chimie sont présentées par la suite.

- **Calcite de Tournemire**

Les compositions chimiques sont en accord avec les données déjà publiées dans la littérature (Peyaud et al., 2006) (Figure V.6). Les concentrations en éléments majeurs sont variables de 720 à 1957 ppm pour le magnésium, de 331 à 1228 ppm pour le manganèse et de 167 à 596 ppm pour le strontium.

Concernant les éléments des terres rares, leurs spectres normalisés présentent des profils avec enrichissement en terres rares lourdes et sans anomalie en cérium. Les spectres sont comparables à ceux publiés par Peyaud et al. (2006) et Mathieu et al. (2001) sur les échantillons de Tournemire aux alentours de 1000 ppb. Les profils des spectres en terres rares des cristaux de calcite de Tournemire suggèrent que ces cristaux de calcite géodique proviennent d'un fluide minéralisateur équilibré avec la roche encaissante argileuse et non avec la calcite marine synsédimentaire qui possède une anomalie négative en Ce.

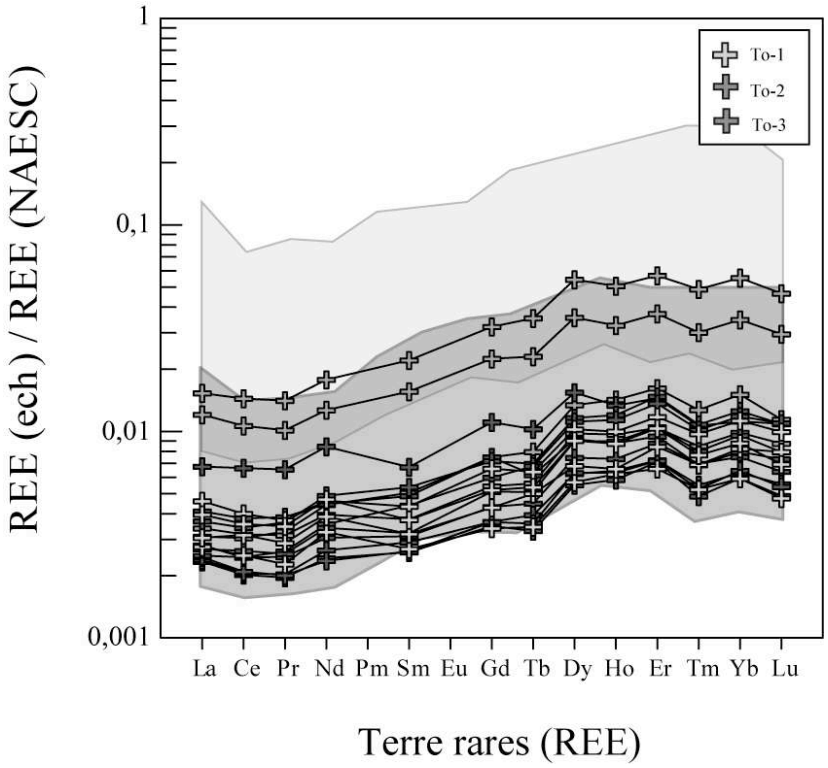


*Figure V.6 : Distribution des éléments des terres rares normalisés aux argiles, pour les échantillons de Tournemire de cette étude (To1, To2 et To3), ainsi celle de Peyaud et al. (2006) (gris foncé) et Mathieu et al., 2001 (gris clair).*

Il n'existe pas de corrélation entre les concentrations en uranium et thorium et les concentrations en éléments des terres rares (Figure V.7).

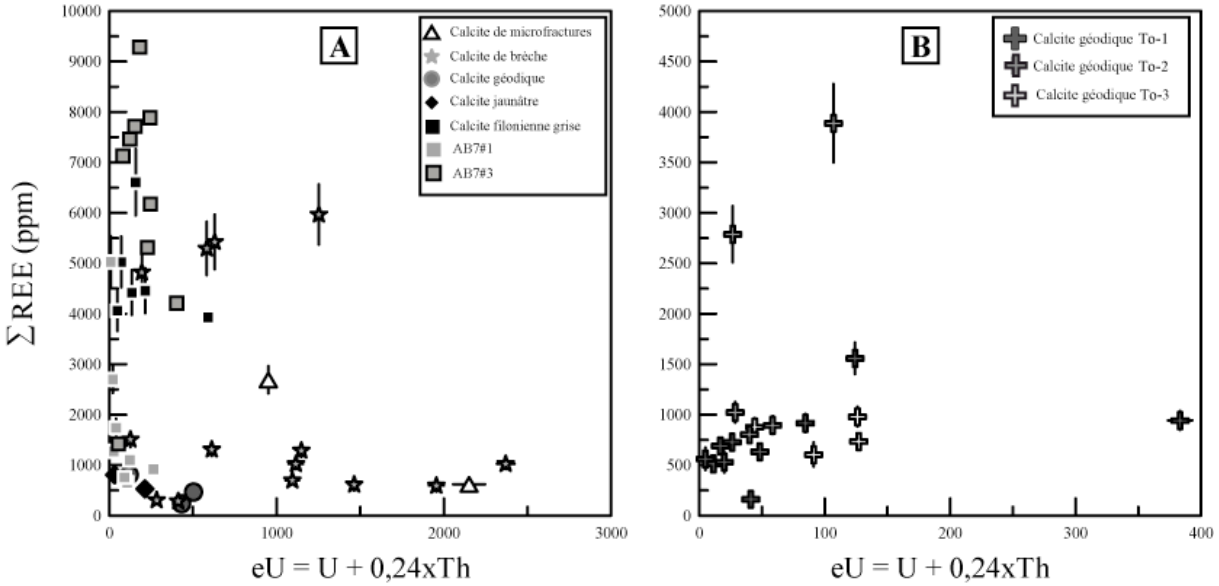


*Figure V.7 : Diagrammes des concentrations en éléments des terres rares en fonction de l'uranium effectif pour les échantillons d'Augeville (A) et pour les échantillons de Tournemire (B).*

## 5. Discussion

Les datations (U-Th-Sm)/He sur les échantillons de Gondrecourt et de Tournemire présentent des valeurs dispersées. Des simulations de l'âge He ont été réalisées en considérant un âge de précipitation de 35 Ma avec une histoire thermique isotherme à 20°C depuis leur formation jusqu'à leur exhumation à l'affleurement. Les âges obtenus ne sont pas en accord avec les âges modélisés en prenant en compte les paramètres de diffusion présentés dans le chapitre IV. Selon les paramètres de diffusion obtenus, les âges apparents seraient inférieurs à 1 Ma. En utilisant les paramètres de Copeland et al. (2007), les âges les plus vieux mesurés (32 à 35 Ma) atteignent les âges modélisés. L'ensemble des résultats des simulations et des paramètres utilisés se trouvent dans le tableau V.5.

*Tableau V.5. : Modélisation des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des paramètres de diffusion.*

| Ech | Ea kcal/mol | Ln(D0/a2) | Tc °C | Age (Ma) |
|---|---|---|---|---|
| Copeland, valeur min. | 30,0±5,2 | 11,5±4,5 | 54 | 30 |
| Copeland Valeur moyenne | 28,8 | 7,6 | 68 | 33,2 |
| Copeland, valeur max. | 38,2±8,5 | 18,2±7,4 | 90 | 35 |
| A2-2 | 23,3±0,2 | 6,6±0,1 | 10±2 | 1 |
| B4a-8 | 26,7±0,7 | 12,4±0,3 | 13±5 | 1 |
| B4a-14 | 17,3±0,5 | 4,2±0,1 | -48±5 | 0 |
| C1b-12 | 21,0±0,8 | 5,2±0,1 | -8±7 | 0 |

Toutefois, les paramètres de diffusion de l'He obtenus dans cette étude (Chapitre IV) ou celle de Copeland et al. (2007) ne permettent pas de reproduire l'ensemble des âges obtenus. Les âges obtenus se trouvent entre ces deux valeurs. L'origine de la disparité des âges He peut être liée à la méthodologie de sélection de l'échantillon (masse, taille), cependant, aucune corrélation n'est notable concernant ces paramètres. Les concentrations d'uranium sont très variables d'un prélèvement à l'autre. L'implantation d'hélium de zones plus concentrées en uranium vers des zones moins concentrées peut générer des surestimations des âges (U-Th-Sm)/He. Avec une distance moyenne d'implantation de 23 µm, la taille des échantillons supérieure au millimètre est suffisante pour limiter les effets de zonation de l'uranium. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'il n'existe pas de corrélation entre les masses et les âges (U-Th-Sm)/He (figure V.8).

La discussion porte sur les relations entre les compositions cristallo-chimiques des échantillons et l'évolution des microstuctures dans la zone de déformation.

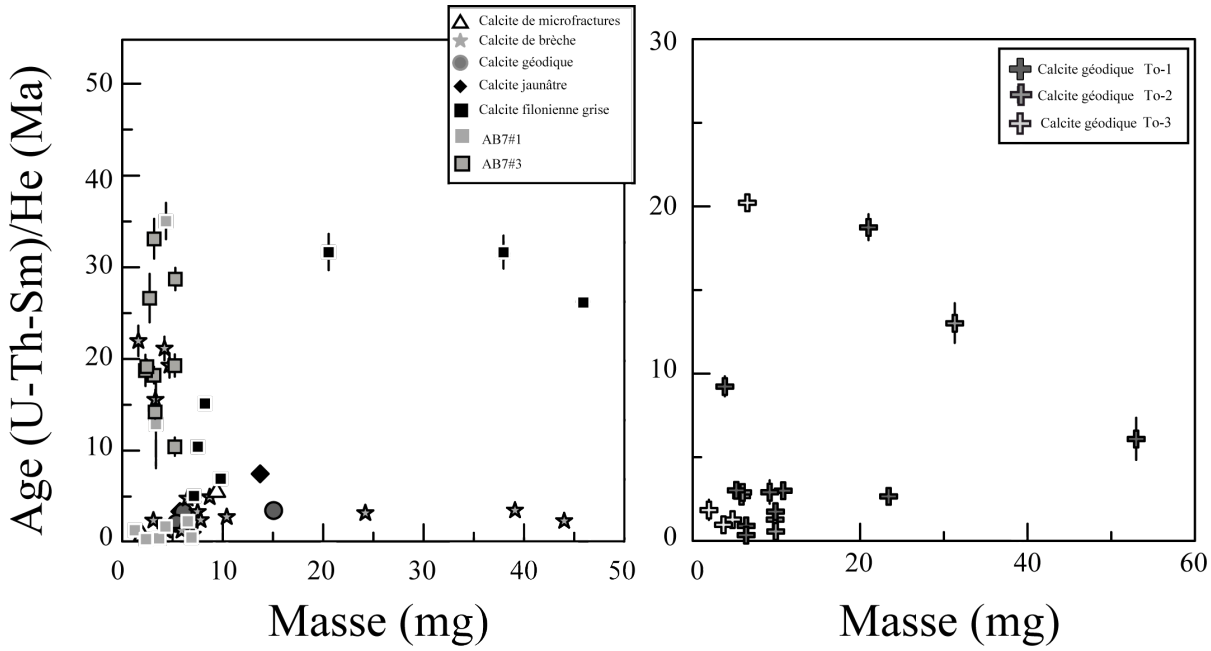


*Figure V.8 : Age hélium des échantillons analysés en fonction de la masse, à gauche pour les échantillons d'Augeville et à droite pour les échantillons de Tournemire.*

### 5.1 Influence de l'hélium commun

Lors de la précipitation des cristaux de calcite, de l'hélium commun peut se trouver piégé dans le réseau cristallin et s'ajouter à l'hélium radiogénique qui sera produit après la précipitation. Cet hélium commun peut donc modifier les âges (U-Th-Sm)/He et être à l'origine de la dispersion des données mesurées dans cette étude. L'hélium commun peut se localiser dans les inclusions fluides ou se trouver piégé dans le réseau cristallin.

L'estimation des quantités d'hélium commun est difficile à établir car il dépend des concentrations en He de la solution minéralisatrice et des vitesses de précipitation. Le tableau V.5 regroupe des gammes de concentration d'He mesurées dans des aquifères et cristaux de calcite de faille pour comparaison. La quantité d'hélium contenue dans les inclusions fluides peut être suffisamment importante pour compromettre la fiabilité de la datation hélium (Pik et Marty, 2009).

Pour déterminer les concentrations d'hélium dans des inclusions fluides des échantillons, il est nécessaire de faire deux hypothèses : 1- la proportion d'inclusions fluides est homogène et de l'ordre 0,01 % de la masse de l'échantillon et 2- les eaux de la nappe oxfordienne sont représentatives des eaux tertiaires responsables de la minéralisation des cristaux étudiés (tableau V.6). Les concentrations d'He supposées provenant des inclusions fluides varient de 0,0002 à 2,8 pmol/g en fonction du nombre d'inclusions piégées et des concentrations du fluide minéralisateur. Les cristaux de calcite précipités récemment (<1 Ma) dans la zone de déformation associée au rift de Corinthe présentent une gamme de concentration d'He égale ou supérieure à celle déduite précédemment par le piégeage (Pik et Marty, 2009). Les concentrations mesurées sont de l'ordre de 0,48 à 6,38 pmol/g.

Cependant, les cristaux étudiés dans cette étude (Gondrecourt et Tournemire) présentent des concentrations en hélium supérieures à celles qui ont été calculées en prenant

en compte un certain pourcentage d'inclusions fluides. Les inclusions fluides ne jouent pas de rôle significatif dans le budget d'hélium ce que confirment d'autres observations.

Tout d'abord les expériences de diffusion (chapitre III) ne présentent pas de relâchement ponctuel important d'hélium et cela pour l'ensemble des expériences de diffusion réalisé. Or, il est probable que le processus de décrépitation d'inclusions survienne au cours des paliers de chauffage.

*Tableau V.6. : Concentration d'hélium dans différents milieux (aquifères, lac, calcite de faille).*

| Type | Location | Origine | $^4$He (pmol/g) eau aquifère | $^4$He (pmol/g) Calcite (0,01 % d'eau) |
|---|---|---|---|---|
| Weiss (1971) | | | | |
| Eau de surface (10°C) | - | - | 2,10 | 0,0002 |
| Battani et al. (2011) | | | | |
| Aquifère | Bassin de Paris | Nappe Oxfordien | 1401 | 0,14 |
| Aquifère | '' | Nappe Dogger | 2802 | 0,28 |
| Lavastre et al. (2010) | | | | |
| Aquifère | Bassin de Paris | Oxfordien | 549 | 0,06 |
| Aquifère | '' | Callovo oxfodien | 2338 | 0,23 |
| Pik et Marty (2009) | | | | |
| Calcite de fracturation(V. max.) | Corinthe | - | - | 6,38 |
| Calcite de fracturation(V. min.) | '' | - | - | 0,48 |
| Calcite de fracturation(V. moy.) | '' | - | - | 3,00 |

## 5.2 Relation entre la chimie et les âges (U-Th-Sm)/He

Il existe des relations entre les âges (U-Th-Sm)/ He et les compositions chimiques des échantillons d'Augeville. Les échantillons de Tournemire ne présentent pas de telles corrélations. Les échantillons d'Augeville qui présentent les âges hélium les plus vieux sont ceux qui présentent les concentrations en éléments des terres rares les plus élevées (supérieures à 3000 ppm). Ces échantillons ont également des anomalies en cérium très prononcées ainsi que des rapports $(La/Yb)_N$ voisins de 1. À l'inverse, les échantillons qui présentent des âges He jeunes sont ceux qui présentent des concentrations totales en éléments des terres rares les plus faibles, entre 500 et 3000 ppm. Ils présentent également des similitudes concernant les rapports $(La/Yb)_N$, rapport souvent inférieur à 1, et des anomalies en cérium moins marquées, voire voisines ou supérieures à 1 (Figure V.9). Les échantillons à faibles concentrations de magnésium ou à fortes concentrations en strontium sont ceux qui présentent les âges les plus vieux (Figure V.10).

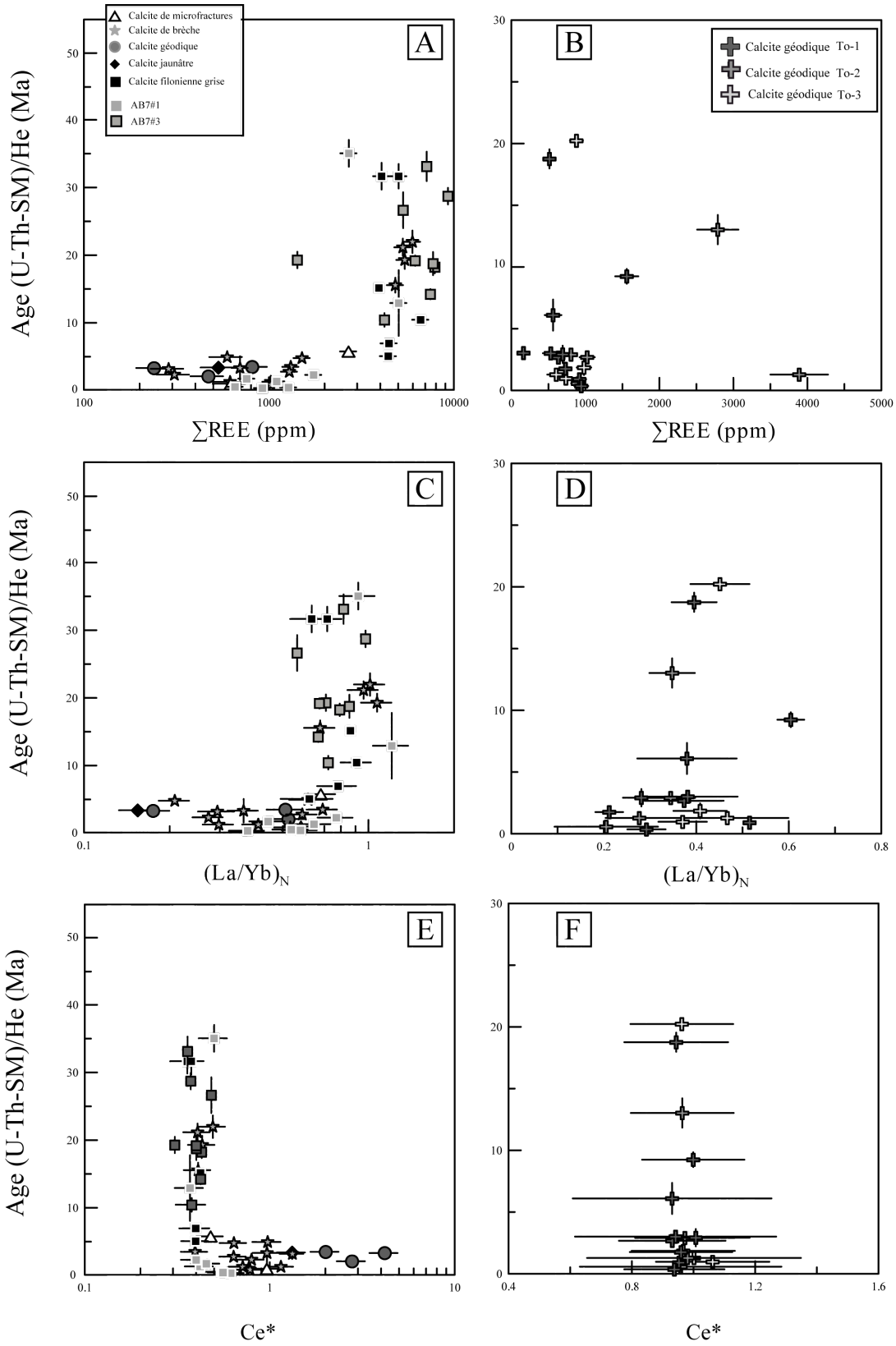


*Figure V.9 : Diagrammes de l'âge (U-Th-Sm)/He des échantillons en fonction de la somme des éléments des terres rares, du rapport $(La/Yb)_N$ et de Ce*. Les diagrammes (A, C et E) présentent les résultats obtenus pour les échantillons d'Augeville (Gondrecourt) et les diagrammes (B, D et F) présentent les résultats des échantillons de Tournemire.*

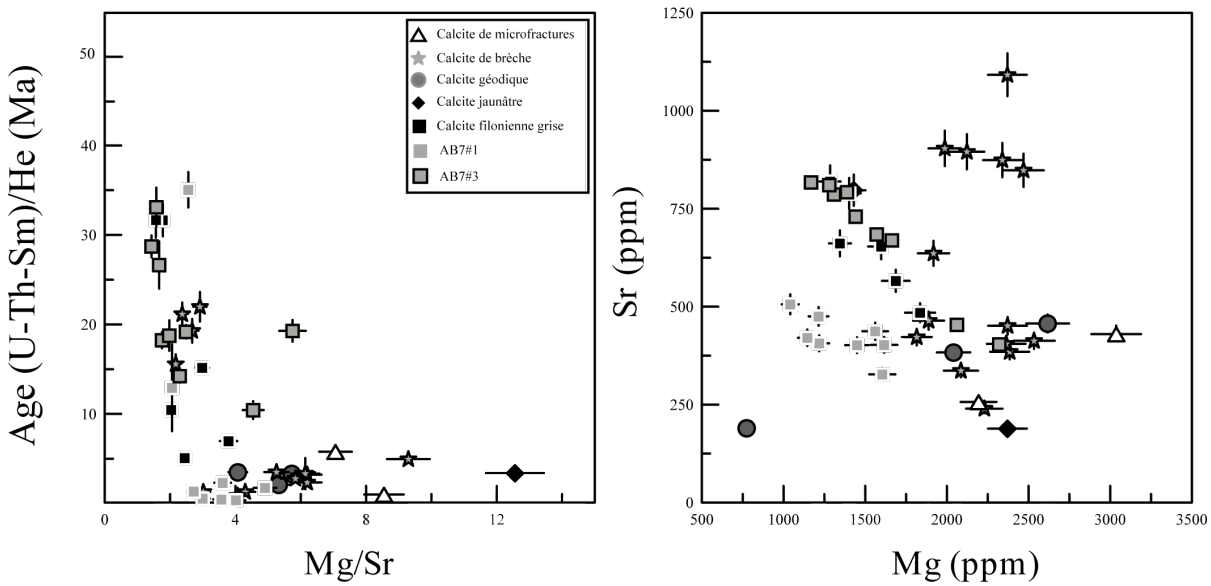


*Figure V.10 : Diagrammes de l'évolution des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des rapports Mg/Sr (à gauche). Evolution du strontium en fonction du magnésium (à droite) pour les échantillons d'Augeville.*

De telles variations pourraient être le résultat de l'influence des teneurs en éléments dans les cristaux de calcite. A ces quantités, les substitutions de magnésium et de strontium à la place du calcium ne sont que très ponctuelles dans le réseau et la densité d'atomes d'hélium dans le réseau est également très faible. Pour que la chimie influence de façon significative la diffusion, il faut que les variations chimiques soient plus importantes. Or, dans le cas des échantillons d'Augeville, les variations des éléments mineurs sont très faibles et varient de 1000 à 3000 ppm de magnésium et de 250 à 900 ppm pour le strontium.

La rétentivité de l'hélium dépend de l'origine des cristaux de calcite dont il a été démontré dans le chapitre II qu'ils possèdent une chimie différente. Les remplissages bréchiques et les cristaux géodiques sont moins rétentifs que les cristaux de calcite filonienne. Les cristaux bréchiques présentant des âges vieux présentent des signatures géochimiques proches des filons. Les phases avec les âges les plus élevés, ou les phases les plus rétentives, correspondent aux dernières phases de circulations de fluide.

### 5.3 Comportement mécanique des échantillons

Rybacki et al. (2011) proposent que la concentration en dislocations et que les nanostructures des cristaux de calcite augmentent au cours de l'activité d'une zone de faille. Ainsi la concentration de défauts pourrait augmenter au cours des étapes d'ouvertures successives de la zone de déformation de Gondrecourt. Selon les résultats obtenus dans les chapitres I et IV, la densité des nanostructures dans un cristal forme des hétérogénéités de diffusion dans celui-ci en créant de multiples domaines de diffusion. Ainsi, les cristaux les plus préservés sont les derniers cristaux de la séquence paragénétique. Les âges (U-Th-Sm)/He et leurs hétérogénéités seraient liés à l'état de déformation du réseau cristallin. La figure V.11 présente les stades de croissance d'une calcite filonienne (échantillon C3). Il est observable que le nombre de macles diminue des premiers aux derniers stades de croissance.

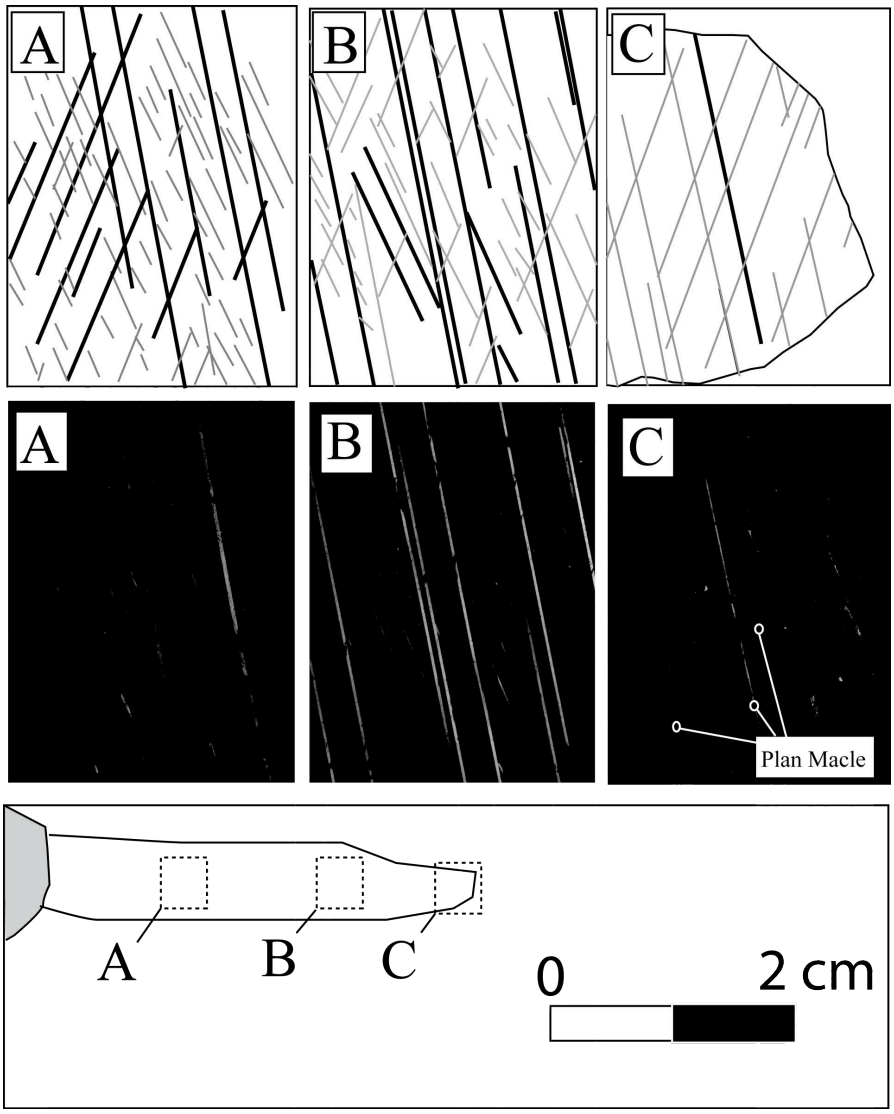


*Figure V.11 : Photos et schémas de l'évolution des macles le long d'un cristal de calcite filonienne en LPA. De l'éponte vers l'extérieur du grain, de A à C, le nombre de macle diminue. Les macles mineures (gris) et les majeures (noir) sont représentées sur le schéma.*

Cette déformation peut générer au cours des différents épisodes tectoniques des domaines de diffusion de plus en plus petits et par conséquent des hétérogénéités de la rétention de l'hélium et cela explique la dispersion des âges obtenus. Dans les expériences de diffusion, dans un premier temps, les domaines de plus petite taille se vident de l'He alors que les domaines les plus gros conservent mieux l'hélium. De fait, les cristaux de calcite dans une zone de déformation ne sont pas les meilleurs candidats pour réaliser une étude chronologique basée sur l'hélium.

Toutefois, ces hypothèses ne sont pas suffisantes car elles n'intègrent pas le fait que les cristaux de calcite géodique de Tournemire ne soient pas rétentifs, alors que ces cristaux sont théoriquement moins concentrés en dislocations, ou clivages et nanostructures. Toutefois, leur concentration en uranium est relativement faible, de plus ces prélèvements se situaient proches des bordures des cristaux sur l'échantillon macroscopique. Les bordures présentaient des surfaces de dissolution par observation au MEB. Les processus d'altération superficielle, qui pourraient éventuellement perturber le signal chronologique, ne sont pas

maîtrisés pour ces échantillons. L'He situé proche des bordures avec l'atmosphère diffusera plus rapidement à l'extérieur du cristal alors que celui se trouvant dans un cristal situé au cœur d'un remplissage calcitique sera plus difficilement libéré.

Cette dernière hypothèse explique pourquoi les cristaux de géode de Tournemire, ou de la zone de déformation, et les cristaux échantillonnés à l'affleurement (AB7) présentant des traces de lichens et d'oxydation sont très pauvres en hélium et présentent des âges anormalement faibles. AB7#3 est également un échantillon qui provient de la surface mais il ne semble pas affecté par ces processus.

## 6. Conclusion

Des datations (U-Th-Sm)/He réalisées sur des remplissages de calcite de la zone de déformation de Gondrecourt (Augeville), ainsi que sur des cristaux de calcite géodique dans des argilites du tunnel de Tournemire sont extrêmement variables.

Dans le cas de Gondrecourt, l'âge est compris entre 35 et 0,1 Ma. L'âge le plus vieux peut avoir une signification géologique car la formation du fossé d'effondrement est considérée comme fin Eocène-Oligocène.

Les âges des cristaux de calcite de Tournemire sont beaucoup plus jeunes (20 Ma à 0,4 Ma) et ne correspondent pas à l'époque de formation des fractures. Par contre, comme les cristaux de calcite sont géodiques, leur formation lors de circulation à une époque plus récente ne peut être totalement exclue. Toutefois, les prélèvements ont été réalisés sur le même échantillon.

Il est montré que la variation des âges des cristaux de calcite de Gondrecourt est en partie liée à leur position dans la succession paragénétique ou, pour le cas des zones bréchiques, à la superposition d'une fracturation et d'une déformation tardives. Ce résultat est très important car il montre que la diffusion de l'hélium dépend du degré de déformation du minéral (dislocations, microfissures, nanostructures, clivages, etc…) ce qui rejoint les données obtenues dans les expériences de diffusion.

# Synthèse

Le développement de la méthode (U-Th-Sm)/He comme outil chronométrique dans les cristaux de calcite de faille nécessitent une approche pluridisciplinaire et à multi-échelles de l'évolution cristallographique de ces cristaux dans les zones de déformation. Cette étude fait le lien entre les propriétés cristallochimiques des cristaux de calcite de failles et les processus de diffusion. Ces propriétés sont essentielles car elles peuvent influer sur l'efficacité de la méthode (U-Th-Sm)/He dans ces types de remplissages.

Les axes de travail de cette étude ont été définis à partir des premiers résultats de datation (U-Th-Sm)/He qui présentent des âges fortement dispersés. Le premier axe est basé sur une approche descriptive de la zone de faille et une approche géochimique isotopique ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) et quantitative élémentaire du fossé de Gondrecourt. Des phases majeures de remplissages, bréchiques et filoniennes, ont été identifiées et ont permis de réaliser un modèle pétrogénétique complet de la zone de déformation étudiée. Le deuxième axe est une étude des comportements diffusifs de l'hélium à partir d'expériences de diffusion associées à une étude cristallochimique centrée sur l'évolution microstructurale des cristaux de calcite. L'ensemble des résultats montre un lien entre les microstructures et la diffusion de l'hélium dans le minéral.

Des mesures d'âges (U-Th-Sm)/He sur l'ensemble de ces phases de remplissages et sur d'autres cristaux de calcite géodique provenant de Tournemire (Aveyron) permettent de tester la faisabilité de la datation (U-Th-Sm)/He sur des cristaux de calcite de failles à la lumière de leurs caractéristiques minéralogiques, géologiques et géochimiques.

## 1. Caractérisation et histoire paragénétique des phases de remplissage de la zone de déformation d'Augeville

Les remplissages des fractures de la zone de déformation de Gondrecourt sont des cristaux de calcite précipités dans différentes conditions en relation avec l'évolution tectonique de cette zone. La déformation étudiée est attribuée à la période Eocène-Oligocène. Ces remplissages s'inscrivent dans la dernière phase de cimentation du bassin parisien identifié par Brigaud et al. (2009). Elle est le témoin de la mise en place du fossé d'effondrement de Gondrecourt. L'étude haute résolution de ces remplissages a permis d'inventorier géochimiquement les phases de remplissage de cette zone à travers une étude pétrographique de terrain et de laboratoire couplée à des analyses géochimiques des éléments traces et des isotopes stables $\delta^{18}O$ et $\delta^{13}C$. L'histoire paragénétique de ces remplissages calcitiques a été construite à partir des observations texturales entre les différents cristaux et les phénomènes diagénétiques identifiés.

Chronologiquement, trois stades majeurs se succèdent :

Le premier stade correspond à une hydrofracturation qui se développe dans l'encaissant carbonaté, surmontée par un couche imperméable marneuse qui provoque des surpressions locales. La seconde étape correspond à l'ouverture des zones de faiblesse préférentielle où vient se localiser la fracturation lors de chaque extension. Ces ouvertures successives tendent à isoler des clastes de roche encaissante par des étapes de minéralisation. Cet épisode conduit au développement d'une brèche chaotique. Plus tardivement les

extensions conduisent à la formation de larges filons de calcite à croissance syntaxiale avec également des remplissages au niveau des brèches chaotiques.

Chacune de ces étapes de remplissage présente des caractéristiques géochimiques bien distinctes. Le continuum de l'évolution de la zone de déformation est marqué par une évolution régulière des concentrations chimiques. Cette étude permet de contraindre l'évolution mécanique des cristaux de calcite dans une zone de déformation de failles. Les cristaux les plus déformés sont les plus précoces associés aux brèches hydrauliques et aux remplissages chaotiques alors que les cristaux plus préservés du développement de microfissures sont les cristaux de calcite filonienne et certains cristaux du remplissage bréchique. Ces informations sont très importantes pour la discussion des âges (U-Th-Sm)/He obtenus sur ces phases de remplissage.

## 2. Evolution cristalline à basse température de la calcite

L'étude de l'évolution structurale de la calcite à basse température est un préalable indispensable à toute étude de comportement diffusif de gaz rare dans un minéral. L'évolution cristalline au cours d'expériences de chauffage peut perturber les phénomènes premiers recherchés. Pour les carbonates, des évolutions minérales ont déjà été mises en évidence comme un recuit, une cicatrisation des défauts (e.g Rodriguez et al. 2009) ou bien le traitement thermique d'un échantillon de calcite influe sur la vitesse d'onde acoustique dans les cristaux de calcite. Les résultats ATG et DRX obtenus dans cette étude présentent une évolution cristallochimique depuis la température ambiante jusqu'à la température de décarbonatation à 560°C, sans perte de masse. Cette évolution est assistée par la dilatation anisotrope de la calcite sous l'effet de la température. Les coefficients de dilatation sont positifs dans la direction de l'axe (c) et négatifs dans les directions des axes (a) et (b). L'accommodation de cette déformation sous l'effet de la température génère une rééquilibration mécanique de la calcite qui conduit à la contraction du réseau sur lui même, assisté par la composante compressive de dilatation. Ces déplacements se traduisent par la formation de microfissures dans la structure cristalline. Lorsque ces dernières augmentent au cours du temps, elles s'interconnectent les unes aux autres pour former, à terme, des plans de faiblesse ou des plans de clivage de dilatations. Ces processus sont observables pour des températures inférieures aux températures de décarbonatation (environ 560°C). Le phénomène de décarbonatation quant à lui est le paroxysme de l'étirement cristallin qui aboutit à la libération de molécule de $CO_2$. Aux échelles de temps expérimentales, ces microfissures ne sont pas réversibles et altèrent la stabilité nécessaire à la bonne conduite de détermination des paramètres de diffusion.

## 3. Mécanismes de diffusion de l'hélium

La compréhension de la diffusion des gaz rares dans les minéraux doit être phénoménologique et quantitative. Par rapport aux travaux de Copeland et al. (2007), ce travail apporte une connaissance des mécanismes de diffusion de l'hélium dans les cristaux de calcite. Les expériences de diffusion conduites dans ce travail se sont appuyées sur les observations des évolutions cristallographiques à basse température sur les échantillons de Gondrecourt. Les expériences de diffusion sur les échantillons de la zone de déformation de Gondrecourt présentent une hétérogénéité concernant les paramètres de diffusion (E ou

l'énergie d'activation, $\ln(D_0/a^2)$ et le facteur pré-exponentiel). Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Copeland et al. (2007) qui obtiennent globalement des valeurs reproductibles des énergies d'activation de l'ordre de 30 kcal/mole et de $\ln(D_0/a^2)$ de 10 $s^{-1}$. Toutefois, il ressort de ce travail que la calcite de faille présente plusieurs domaines de diffusion.

Les domaines de diffusion jouent un rôle majeur dans les cinétiques de diffusion de l'hélium. Les domaines de diffusion sont des subdivisions en plusieurs volumes de l'espace de diffusion de l'hélium dans un échantillon. Ces domaines de diffusion peuvent être assimilés à l'état microstructural de la calcite où l'interconnexion de microstructures définit des domaines géométriquement isolés. L'hélium est relâché plus rapidement dans les domaines les plus petits. Les domaines de diffusion et l'hétérogénéité des comportements diffusifs dépendent des différences d'état structural entre chaque cristal. L'état structural dépend lui de l'histoire géologique du minéral mais également de ses conditions de prélèvement et de sa préparation. La présence de ces domaines est également observée dans les travaux de Copeland et al. (2007). Ces résultats mettent en évidence les liens étroits qu'ont les coefficients de diffusion dans un minéral avec leur microstructure, et leurs évolutions microstructurales. Autrement dit, les minéraux n'auront pas les mêmes propriétés diffusives en fonction de leur degré de déformation. La calcite étant un minéral fragile, elle est propice au développement de ce types de structures, ce qui en fait un bon minéral pour étudier ce type de phénomène mais n'en est pas un pour obtenir des âges chronométriques fiables. L'évolution mécanique des cristaux dans les zones de déformation est un frein à la bonne conduite de l'utilisation des carbonates comme outil thermochronométrique (Figure S.1).

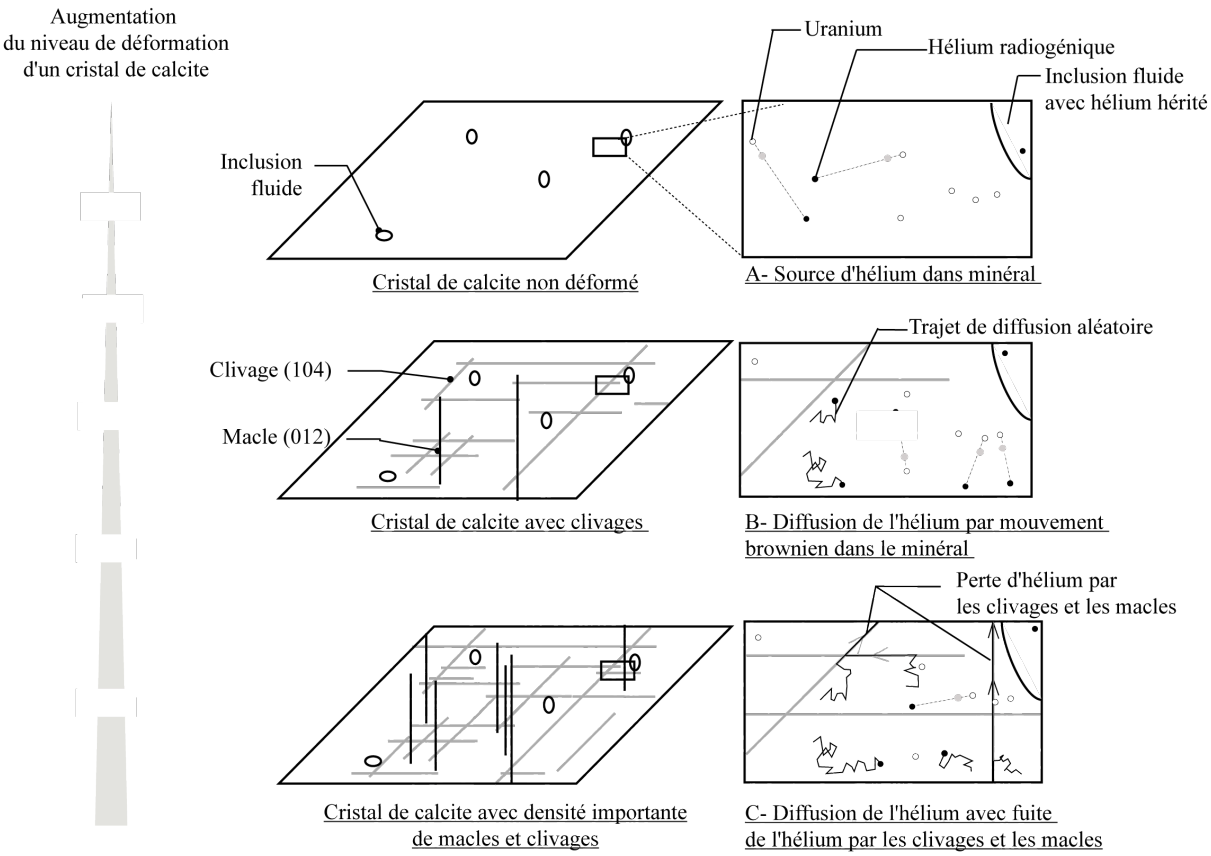


*Figure S.1 : Schéma conceptuel de diffusion de l'hélium en fonction de l'évolution des microstructures (macles, clivages) dans la calcite.*

## 4. Essai de datation (U-Th-Sm)/He

Les datations (U-Th-Sm)/He d'échantillons de la zone de déformation d'Augeville et de la zone de fracturation dans les argilites de Touremire présentent une forte dispersion. Dans le cas de la zone de déformation d'Augeville, les âges varient de 0 Ma à 32 Ma, et dans le cas des échantillons de Tournemire, les résultats varient de 0,4 Ma à 18 Ma. Cette grande dispersion n'est pas acceptable pour pouvoir proposer une datation de ces remplissages.

Toutefois, les datations (U-Th-Sm)/He de la zone de déformation de Gondrecourt couplées aux informations géochimiques permettent de noter que les âges les plus vieux correspondent aux phases de minéralisation les plus tardives. Ces phases présentent des âges maximum de l'ordre de 35 Ma correspondant à une période fini Eocène-Oligocène (Figure S.2).

L'hétérogénéité des âges des cristaux de calcite de Gondrecourt est attribuée à leur degré de déformation, hérité de la succession d'événements tectoniques dans la zone de déformation. Ce résultat est très important pour la thermochronologie car il montre que le degré de déformation est un paramètre majeur pour discuter des problèmes de diffusion dans les minéraux.

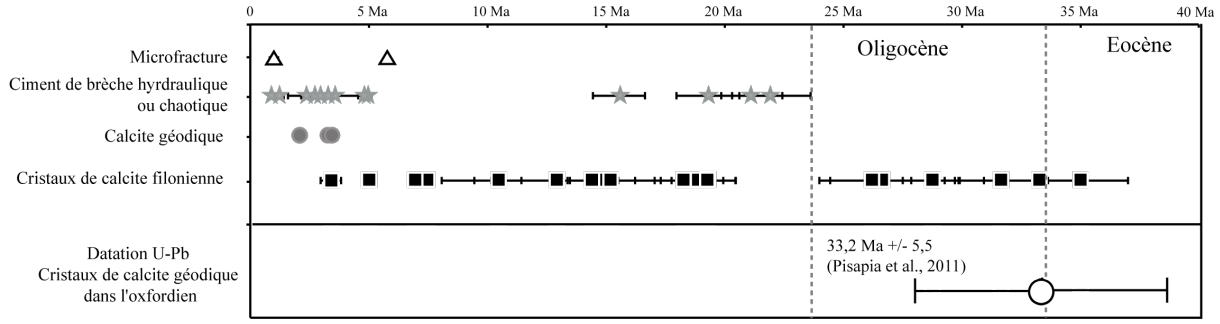


*Figure S.2 : Ages (U-Th-Sm)/He dans les différents remplissages calcitiques de la zone de déformation d'Augeville.*

# Bibliographie

Al-Aasm, I. S., Taylor B. E., South B., 1990, Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. Chemical Geology, v. 80, p. 119-125.

Albarède, F., 1995, Introduction to Geochemical Modeling, 543 pp., Cambridge University Press.

Albarède F., 2003, The thermal history of leaky chronometers above their closure temperature, Geophysical Research Letters, v. 30(1), p. 1015.Andra (2005b), Dossier 2005 Argile – Référentiel du site de Meuse / Haute-Marne – Tome 1 : Le site de Meuse / Haute-Marne : histoire géologique et état actuel. Andra Ed. n° 284 B, 713 p.

André G., Hibsch C., Fourcade S., Cathelineau M., Buschaert S., 2010, Chronology of fracture sealing under a meteoric fluid environment: Microtectonic and isotopic evidence of major Cainozoic events in the eastern Paris Basin (France), Tectonophysics, v. 490, p. 214–228.

Astilleros J. M., Fernández-Díaz L., Putnis A., 2010, The role of magnesium in the growth of calcite: an AFM study, Chemical Geology., vol. 271, p. 52–58.

Battani A., Smith T., Robinet J.C., Brulhet J., Lavielle B., Coelho D., 2011, Contribution of logging tools to understanding helium porewater data across the mesozoic sequenc of the East of the Paris Basin, Geochimica et Cosmochimica Acta, v.75, p. 7566-7584.

Bähr R, Lippolt H. J., Wernicke R.S., 1994, Temperature-induced $^{4}$He degassing of specularite and botryoidal hematite: A $^{4}$He retentivity study. Journal of Geophysical Research, v. 99, p 17695–17707.

Bender M. L., 1973, Helium–uranium dating of corals, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 37, p. 1229–1247.

Bender M. L., Taylor F. T. and Matthews R. K., 1973, Helium–uranium dating of corals from Middle Pleistocene Barbados reef tracts, Quaternary Research, v. 3, p. 142–146.

Beruto, D., Searcy, A.W., and Kim, M.G., 2004 Microstructure, kinetic, structure, thermodynamic analysis for calcite decomposition: Free-surface and powder bed experiments. Thermochimica Acta, v. 424, p. 99–109.

Beruto D. T., Botter R., Cabella R., Lagazzo A., 2010, A consecutive decomposition–sintering dilatometer method to study the effect of limestone impurities on lime microstructure and its water reactivity, Journal of the European Ceramic Society, v. 30, p. 1277–1286.

Blackburn T. J., Stockli D. F. and Walker J. D., 2007, Magnetite (U–Th)/He dating and its application to the geochronology of intermediate to mafic volcanic rocks, Earth Planetary Science Letters, v. 259, p. 360–371.

Boles J. R. and Grivetti M., 2000, Calcite cementation along the Refugio/Carneros fault, Coastal California: a link between deformation, fluid movement and fluid–rock interaction at a basin margin. Journal of Geochemical Exploration, v. 69–70, p. 313–316

Bourdin C., Douville E., Genty D., 2011, Alkaline-earth metal and rare-earth element incorporation control by ionic radius and growth rate on a stalagmite from the Chauvet Cave, Southeastern France, Chemical Geology, v. 290, p. 1–11.

Boyce J. W., Hodges K. V., Olszewski W. J., Jercinovic, M. J., 2005, He diffusion in monazite: implications for (U–Th)/He thermochronometry, Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 6 (Q12004).

Brannon J. C., Cole S.C., Podosek F. A., Ragan V. M., Coveney R. M., Wallace M. W., and Bradley A. J., 1996a, Th-Pb and U-Pb dating of ore-stage calcite and Paleozoic fluid flow, Science, v. 271, p. 491–493.

Brannon J. C., Cole S. C., and Podosek F. A., 1996b, Radiometric dating of Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits, in Carbonate Hosted Lead-Zinc, Deposits, Special Publication, Society of Economic Geology, p. 536-545.

Brigaud B., Durlet C., Deconink J.-F., Vincent B., Thierry J. and Trouiller A., 2009, The origin and timing of multiphase cementation in carbonates: impact of regional scale geodynamic events on the Middle Jurassic limestones diagenesis (Paris basin France), Sedimentary Geology, v. 222, p. 161–180.

Buschaert S., 2001, Origine, âge et processus physico-chimique circulations de fluides dans les fractures : exemple de socle sous couverture (Vienne) et de formations riches en argiles (Gard Est), Thèse Andra, 268 p.

Buschaert S., Fourcade S., Cathelineau M., Deloule E., Martineau F., Ayt Ougougdal M., Trouiller A., 2004, Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris Basin: O and C isotopic study of carbonate cements, Applied Geochemistry, v. 19, p. 1201–1215.

Carlson W. D., 1980, The calcite-aragonite equilibrium: effects of Sr substitution and anion orientational disorder. American Mineralogist, v. 65, p. 1252-1262.

Carslaw H. J., and Jäeger J. C., 1959, Conduction of heat in solids (2nd ed.), Oxford University Press, London, 510 p.

Cassata W. S., Renne, P. R., Shuster D. L., 2009, Argon diffusion in plagioclase and implications for thermochronometry: A case study from the Bushveld Complex, South Africa, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 73, p. 6600-6612.

Chaix-Pluchery O., Bouillot J., Ciosmak D., Niepce J.C., Freund F., 1983, Calcium-hydroxide dehydration early precursor states, Journal of Solid State Chemistry, v. 50, p. 247–255.

Cherniak D. J., Watson E. B., Thomas J. B., 2009, Diffusion of helium in zircon and apatite, Chemical Geology, v. 268, p. 155–166.

Copeland P., Watson E. B., Urizar S. C., Patterson D., Lapen T. J., 2007, Alpha thermochronology of carbonates, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 71, p. 4488–4511.

Coveney, R. M., Ragan V. M., Brannon J. C., 2000, Temporal benchmarks for modeling Phanerozoic flow of basinal brines and hydrocarbons in the southern Midcontinent based on radiometrically dated calcite, Geology, v. 28, p. 795–798.

Craig H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters, Science, v. 133, p. 1702-1703.

Crank J., 1975, The Mathematics of Diffusion (2nd ed.), Clarendon Press, Oxford, 414 p.

Damon P. E., Kulp J. L., 1957, Determination of radiogenic helium in zircon by stable isotope dilution technique, Trans. Royal Society of Edinburgh, v. 38, p. 945-953.

Damon P. E., Green W. D., 1963, Investigations of the helium age dating method by stable isotope dilution technique, In Radioactive Dating, Vienna, IAEA, p. 55-69.

De Baars H. J. W., Brewer, P. G., Bacon, M. P., 1985, Anomalies in rare earth distribution in seawater: Gd and Tb, Geochimica Cosmochimica et Acta, v. 49, p. 1961–1969.

Deschamps P., Hamelin B., 2006, Apports de contraintes chronologiques sur les phases de circulations fluides dans l'Est du Bassin parisien (site de Meuse / Haute-Marne) : Datation par les méthodes U-Th et U-Pb des minéraux secondaires carbonatés, rapport de post-doctorat, FORPRO 2006/05 Rf.

Dezès P., Schmid S. M., Ziegler P. A., 2004, Evolution of the European Cenozoic Rift System: interaction of the Alpine and Pyrenean orogens with their foreland lithosphere, Tectonophysics, v. 389, p. 1–33.

Dodson M. H., 1973, Closure temperatures in cooling geological and petrological systems. Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 40, p. 259-274.

Dodson M. H., 1986, Closure profiles in cooling systems, Materials Sciences Forum, v. 7, 145–154.

Downs R. T., Hall-Wallace M., 1993, The American Mineralogist crystal structure database, American Mineralogist, v. 88, p. 247–250.

Dublyansky Y. 2005, Examen critique du programme de recherche de l'ANDRA pour déterminer l'aptitude du site de Bure au confinement géologique des déchets à haute activité et à vie longue, Rapport de l'Institut pour la recherche sur l'énergie et l'environnement (IEER), 308 p.

Ehlers K., Powell R., 1994, An empirical modification of Dodson's equation for closure temperature in binary systems, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, p. 241–248.

Evans N. J., Byrne J. P., Keegan J. T., Dotter L. E., 2005, Determination of uranium and thorium in zircon, apatite, and fluorite: Application to laser (U-Th)/He thermochronology, Journal of Analytical Chemistry, v. 60, p. 1159-1165.

Fanale F. P. and Kulp J. L., 1961, Helium in limestone and marble, American Mineralogist, v. 46, p. 155–167.

Fanale F. P. and Shaeffer O. A., 1965, Helium–uranium ratios for Pleistocene and Tertiary fossil aragonites, Science, v. 149, p. 312–317.

Farley K. A., Reiners P. W., Nenow V., 1999, An apparatus for measurement of noble gas diffusivities from minerals, Analytical Chemistry, v. 71, p. 2059–2061.

Farley K. A., 2000, Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite, Journal of Geophysical Research, v. 105, p. 2903-2914.

Farley K. A., Shuster D. L., Watson E. B., Wanser K. H., Balco G., 2010, Numerical investigations of apatite $^{4}He/^{3}He$ thermochronometry, Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 11, (Q10001).

Ferreira M. P., Macedo R., Reynolds J. H., Riley J. E., Rowe M. W., 1975, Rare gas dating, II. Attempted U-He dating of young volcanic rocks from the Madeira Archipelago, Earth Planetary Science Letters, v. 25, p. 142-150.

Fechtig, H., and S. Kalbitzer, 1966, The diffusion of argon in potassium - bearing solids in Potassium Argon Dating compiled by O. A. Schaeffer and J. Zahringer, pp. 68–107, Springer, New York.

Flotte N., Plagnes V., Sorel D., Benedicto A., 2001, Attempt to date Pleistocene normal faults of the Corinth-Patras Rift (Greece) by U/Th method, and tectonic implications, Geophysical Research Letters, v. 28, p. 3769–3772.

Flügge, S., and Zimen, K., 1938, Die Bestimmung von Korngrö $\beta$ en und von Diffusions konstanten aus dem Emaniervermögen (Die Theorie der Emaniermethode) : Zeitschrift für Physikalische Chemie, Abt. B, v. 42, p. 179–220.

Flynn J.H, Wall L. A., 1966, A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, Journal of Polymer Science Part B : Polymer Letters, v. 4, p. 323-328.

Foland K. A., 1974, $^{40}Ar$ diffusion in homogenous orthoclase and an interpretation of Ar diffusion in K-feldspars, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 38, p. 151–166.

Fulda C. and Lippolt H. J., 2000, Diffusion coefficients of noble gases in natural minerals: An apparent experimental time dependence caused by domain size spectra, Math. Geol., v. 32, p. 31–47.

Ganguly J. and Tirone M., 1999, Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoritical formulation and applications, Earth Planetary Science Letters, v. 170, p. 131–140.

Gardès E., Montel J.-M., 2009, Opening and resetting temperatures in heating geochronological systems, Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 158, p. 185-195.

Grandia F., Asmerom Y., Getty S., Cardellach E., Canals A., 2000, U-Pb dating of MVT ore-stage calcite: Implications for fluid flow in a Mesozoic extensional basin from Iberian Peninsula, Journal of Geochemical Exploration, v. 69–70, p. 377–380.

Harding D. J., Arden J. W., Rickaby R. E. M., 2006, A method for precise analysis of trace element/calcium ratios in carbonate samples using quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry. Geochemistry Geophysics Geosystems, v. 7, (Q06003)

Harrison T. M. and McDougall I., 1981, Excess $^{40}$Ar in metamorphic rocks from broken hill, New-South-Wales: implications for $^{40}$Ar/$^{39}$Ar age spectra and the thermal history of the region. Earth Planetary Science Letters, v. 55, p. 123–149.

Harrison T. M., Lovera O. M., Heizler M. T., 1991, $^{40}$Ar/$^{39}$Ar results for alkali feldspars containing diffusion domains with differing activation energy, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 55, p. 1435–1448.

Harrison T.M., Célérier J., Aikman A.B., Hermann J., Heizler M.T., 2009, Diffusion of $^{40}$Ar in muscovite, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 73, 1039–1051.

Holland T. J. B. and Redfern S. A. T., 1997, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, Mineralogical Magazine, v. 61, p. 65-77.

Ivanovich M., Harmon R. S., 1992, Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences, Oxford science publications, 910p.

Jebrák M., 1997, Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits: a review of mechanisms, morphology and size distribution, Ore Geology Review, v. 12, p. 111–134.

Jenkin G. R. T., Rogers G., Fallick A. E., Farrow C. M., 1995, Rb–Sr closure temperatures in bi-mineralic rocks: a mode effect and test for different diffusion models, Chemical Geology, v. 122, p. 227–240.

Kraml M., Pik R., Rahn M., Selbekk R., Carignan J., Keller J., 2006, A New Multi-Mineral Age Reference Material for $^{40}$Ar/$^{39}$Ar, (U-Th)/He and Fission Track Dating Methods: The Limberg t3 Tuff, Geostandards and Geoanalytical Research, v. 30, p. 73-86.

Labaume P., Carrio-Schaffhauser E., Gamond J.-F., Renard F., 2004, Deformation mechanisms and fluid-driven mass transfers in the recent fault zones of the Corinth Rift (Greece), Comptes Rendus Geosciences, v. 336, p. 375–383.

Lagerwall, T., and Zimen, K. E., 1963, The kinetics of rare gas diffusion in solids (Rare-gas diffusion in solids 10): Bericht des Hahn-Meitner-Instituts für Kernchemie, Berlin, HMI-B 25, 30 p.

Landrein P., Vigneron G., Delay J., Lebon P., Pagel M., 2012, Lithostratigraphy, hydrodynamism and thermicity in the multi-layer sedimentary system intersected by the Andra deep borehole of Montiers-sur-Saulx (Meuse, France), Bulletin de la Société Géologique de France.

Lavastre V., Le Gal La Salle C., Michelot J-L., Giannesini S., Benedetti L., Lancelot J., Lavielle B., Massault M., Thomas B., Gilabert E., Bourlès D., Clauer N., Agrinier P., 2010, Establishing constraints on groundwater ages with $^{36}$Cl, $^{14}$C, $^{3}$H, and noble gases: A case study in the eastern Paris basin, France, Applied Geochemistry, v. 25, p.123-142

Lea D. W., Martin P. A., 1996, A rapid mass spectrometric method for the simultaneous analysis of barium, cadmium, and strontium in foraminifera shells, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 3143–3149.

Leventhal J. S., 1975, An evaluation of the U-Th-He method for dating young basalts, Jounral of Geophysical Research, v. 80, p. 1911-1914

Lippolt H. J., Leitz M., Wernicke R. S., Hagedorn B., 1994, (U-Th)/He dating of apatite: Experience with samples from different geochemical environments. Chemical Geology, v. 112, p. 179-191.Lovera O. M., Grove M., Harrison T. M., Mahon K. I., 1997, Systematic analysis of K-feldspar 40Ar/39Ar step heating results. 1. Significance of activation energy determinations. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 61, p. 3171–3192.

Lovera O. M., Richter F. M., Harrison T. M., 1989, The $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochronometry for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes, Journal of Geophysical Research, v. 94, 17917–17935.

Lovera O. M., Richter F. M., Harrison T. M., 1991, Diffusion domains determined by $^{39}Ar$ released during step heating, Journal of Geophysical Research, v. 96, p. 2057–2069.

Lovera O. M., Grove M., and Harrison T. M., 2002, Systematic analysis of K-feldspar $^{40}Ar/^{39}Ar$ step heating results II: Relevance of laboratory argon diffusion properties to nature. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 66, p.1237–1255.

L'vov B. V., Polzik L. K., Ugolkov V. L., 2002, Decomposition kinetics of calcite: a new approach to the old problem, Thermochimica Acta, v. 390, p. 5–19.

MacCrea J.M., 1950, On the isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale, Journal of Chemical Physics, v. 18, p. 849-857

Mason R.A., 1994, Effects of heating and prolonged electron bombardment on cathodoluminescence emission from syn- thetic calcite, Chemical Geology, v. 111, p. 245–260. Markgraf S. A., Reeder R. J., 1985, High temperature structure refinements of calcite and magnesite, American Mineralogist, v. 70, p. 590- 600.

Mathieu R., Pagel M., Clauer N., De Windt L., Cabrera J., Boisson J.Y., 2000, Paleocirculations in shales: a mineralogical and geochemical study of calcite veins from the Tournemire tunnel site (Aveyron, France), European Journal Mineralogy, v. 12, p. 377–390.

Matsuda, T., Omura, K., Ryuji I., Takashi A., Kobayashi K, Shimada K., Tanaka H., Tomita T., Hirano S., 2004, Fracture-zone conditions on a recently active fault: insights from mineralogical and geochemical analyses of the Hirabayashi NIED drill core on the Nojima fault, southwest Japan, which ruptured in the 1995 Kobe earthquake, Tectonophysics, v. 378, p. 143–163.

McDougall, I., and T. M. Harrison, 1999, Geochronology and Thermochronology by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ method, Oxford University Press, Oxford, 269 p.

McDowell, F. W., McIntosh W.C., Farley K.A., 2005, A precise $^{40}Ar/^{39}Ar$ reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard, Chemical Geology, v. 214, p. 249–263.

Merle O., Michon L., 2001, The formation of the West European Rift: a new model as exemplified by the Massif Central area, Bulletin de la Société Géologique de France, v. 172, p. 213 – 221.

Peyaud J. B., Pagel M., Cabrera J., Pitsch H., 2006, Mineralogical, chemical and isotopic perturbations induced in shale by fluid circulation in a fault at the Tournemire experimental site (Aveyron, France), Journal of Geochemical Exploration, v. 90, p. 9-23.

Phillips R., 1972, Hydraulic fracturing and mineralization, Jounral of Geological Society of London, v. 128, p. 337–359.

Pik R. and Marty B., 2009, Helium isotopic signature of modern and fossil fluids associated with the Corinth rift fault zone (Greece): Implication for fault connectivity in the lower crust, Chemical Geology, v. 266, p. 67-75.

Pisapia C., Deschamps P., Hamelin B., Battani A., Buschaert S., David J., 2011, U/Pb dating of geodic calcites: A tool for paleohydrological reconstructions, mineralogical Magazine, goldschmidt conference abstracts.

Rao K. Y. K., Naidu S. Y. N., Murthy K. S., 1968, Precision lattice parameters and thermal expansion of calcite, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 29, p. 245-248.

Rasbury E. T. and J. M. Cole, 2009, Directly dating geologic events: U-Pb dating of carbonates, Reviews of Geophysics, v. 47, (RG3001).

Rode S., Oyabu N., Kobayashi K., Yamada H., Kuhnle A., 2009, True Atomic-Resolution Imaging of (1 0 $\bar{1}$ 4) Calcite in Aqueous Solution by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy, Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids, v. 25, p. 2850-2853.

Rodriguez-Navarro C., Ruiz-Agudo E., Luque A., Rodriguez-Navarro A. B., Ortega-Huertas M., 2009, Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals, American Mineralogist, v. 94, p. 578–593.

Roedder E., 1987, Fluid inclusions, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, v. 12, 644 p.

Rosenthal Y., Field M.P., Sherrell R.M., 1999, Precise determination of element/calcium ratios in calcareous samples using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, Analytical Chemistry, v. 71, p. 3248-3253.

Rutherford E., 1905, Lecture at Yale University.

Rybacki E., Janssen C., Wirth R., Chen K., Wenk, H.R., Dresen, G., 2011, Low-temperature deformation of calcite veins of SAFOD core samples (San Andreas fault) – microstructural analysis and implications for fault rheology, Tectonophysics, v. 509, p. 107–119.

Scheidegger Y., Baur H., Brennwald M. S., Fleitmann D., Wieler R., Kipfer R., 2010, Accurate analysis of noble gas concentrations in small water samples and its application to fluid inclusions in stalagmites, Chemical Geology, 272, 31-39.

Sholkovitz E.R., Elderfield H., Szymczak R., Casey K., 1999, Island weathering: river sources of Rare Earth Elements to the Western Pacific Ocean, Marine Chemistry, v. 68, p. 39-57.

Shuster D. L., Farley K. A., Sisterson J. M., Burnett D. S., 2004, Quantifying the diffusion kinetics and spatial distributions of radiogenic $^{4}$He in minerals containing proton induced $^{3}$He, Earth Planetary Science Letters, v. 217, p. 19–32.

Shuster D. L., Flowers R. M., Farley K. A., 2006, The influence of natural radiation damage on helium diffusion kinetics in apatite. Earth and Planetary Science Letters, v. 249, p. 148-161.

Shuster D. L. and Farley, K. A., 2009, The influence of artificial radiation damage and thermal annealing on helium diffusion kinetics in apatite, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 73, p. 6183-196.

Shuster D. L., Vasconcelos P. M., Heim J. A. Farley K. A., 2005, Weathering geochronology by (U–Th)/He dating of goethite. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 659–673.

Sissingh W., 2003, Tertiary paleogeographic and tectonostratigraphic evolution of the Rhenish Triple Junction, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 196, p. 229-263.

Steiger, R.H., and Jäger, E., 1977, Subcommission on geochronology: Convention on use of decay constants in geo- and cosmochronology, Earth and Planetary Science Letters,v. 126, p. 359–362.

Strutt R., 1905, On the radio-active minerals, Proceedings of the Royal Society of London, v. 76, p. 88-101.

Sturchio N. C., Antonio M. R., Soderholm L., Sutton S. R., Brannon J. C., 1998, Tetravalent uranium in calcite, Science, v. 281, p. 971–973.

Szabo B. J. and Rosholt J. N., 1989, Uranium-series nuclides in the Golden fault, Colorado, U.S.A.: dating latest fault displacement and measuring recent uptake of radionuclides by fault-zone materials, Applied Geochemistry, v. 4, p. 177–182.

Turekian K., Kharkar D., Funkhouser J., Schaeffer O.A., 1970, An evaluation of the U-He method of dating bone, Earth Planetary Science Letters, v. 7, p. 420-424.

Todor D. N., 1976, Thermal analysis of minerals, Abacus Press, England, 256 p.

Trull T. W., Kurz M. D., Jenkins W. J., 1991, Diffusion of cosmogenic $^{3}$He in olivine and quartz: implications for surface exposure dating, Earth Planetary Science Letters, v. 103, p. 241-256.

Urey H., 1947, The thermodynamic properties of isotopic substances, Journal of Chemica Society, p. 562- 581.

Uysal I. T., Feng, Y.-X, Zhao J.-X., Altunel E., Weatherley D., Karabacak V., Cengiz O., Golding S. D., Lawrence G., Collerson K. D. , 2007. U-series dating and geochemical tracing of late Quaternary travertine in co-seismic fissures, Earth and Planetary Science Letters, v.257, p. 450–462.

Uysal I. T., Feng Y.-X., Zhao J.-X., Isik V., Nuriel P., Golding S. D., 2009, Hydrothermal $CO_2$ degassing in seismically active zones during the late Quaternary, Chemical Geology, v. 265, p. 442–454.

Uysal I. T., Feng Y.-X., Zhao J.-X., Bolhar R., Isik V., Baudlys K. A., Yago A., Golding S. D., 2011, Seismic cycles recorded in late Quaternary calcite veins: geochronological, geochemical and microstructural evidence. Earth and Planetary Science Letter, 303, 84–96.

Verhaert, G., Muchez, P., Sintubin M., Similox-Tohon D., Vandycke S. Keppens E., Hodge E. J., Richards D. A., 2004, Origin of palaeofluids in a normal fault setting in the Aegean region, Geofluids, v. 4, p. 300–314.

Verhaert G., Muchez, P., Sintubin M., Similox-Tohon D., Vandycke S., Waelkens M., 2003, Reconstruction of neotectonic activity using carbonate precipitates: a case study from the northwestern extremity of the Isparta Angle (SW Turkey), Journal of Geochemical Exploration, v. 78–79, p. 197–201.

Villemin, T., 1986, La chronologie des événements tectoniques dans le Nord-Est delaFrance et le Sud-Ouest de l'Allemagne du Permien à l'Acuel. Compte Rendu Académie des Sciences Paris, v. 303, p. 1685-1690.

Vincent B., Emmanuel L., Houel P., Loreau J.-P., 2007, Geodynamic control on carbonate diagenesis: petrographic and isotopic investigation of the upper jurassic formations of the Paris Basin (France). Sedimentary Geology, v. 197, p. 267–289.

Warnock A. C., Zeitler P. K., Wolf R. A., Bergman S. C., 1997, An evaluation of low-temperature apatite U-Th/He thermochronometry, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 61, p. 5371-5377.

Weiss R. F. 1971, Solubility of helium and neon in water and seawater, Journal of Chemical Engineering Data, v. 16, p. 235-241.

Winter B. L. and C. M. Johnson, 1995, U-Pb dating of a carbonate subaerial exposure event, Earth Planetary Science Letters, v. 131, p. 177 – 187.

Wolf R. A., Farley K. A., Silver L. T., 1996b, Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 4231-4240.

Wolf R. A., Farley K. A., Kass D. M., 1998, A sensitivity analysis of the apatite (U-Th)/He thermochronometer, Chemical Geology, v. 148, p. 105-114.

Wu T. C., Shen A. H., Weathers M. S., Bassett W. A., Chou I. M., 1995, Anisotropic thermal expansion of calcite at high pressures: an in situ X-ray diffraction study in a hydrothermal diamond-anvil cell, American Mineralogist, v. 80, p. 941–946.

Yavuz H., Dermirdag S., Caran S., 2010, Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks, v. 47, p. 94–103.

Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U., 1985, The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon, New York.

Zeitler P. K., Herczig A. L., McDougall I., Honda M., 1987, U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 2865-2868.

# LISTE DES FIGURES

## INTRODUCTION

Figure 1 : (A) Energie des alphas (MeV) émise lors des chaînes de décroissance U-Th et du Sm et sa distance d'arrêt associée (Ziegler et al., 1985). (B) Schéma (non à l'échelle) d'un cristal de calcite massif (plusieurs millimètres) et de la zone où un échantillon peut être prélevé.

Figure 2 : Diagrammes d'Arrhenius obtenus à partir d'expériences de diffusion sur des cristaux de calcite par Copeland et al. (2007).

## CHAPITRE I

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

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).

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

Figure I.4 : Protocole de préparation des échantillons par dissolution pour le dosage des éléments mineurs et traces par l'ICP-QMS.

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

Figure I.6 : Diagramme de spectres des élements des terre rares (ETR) normalisé aux argiles (Sholkovitz et al. 1999) avec les incertitudes (±1σ).

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.

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.

## CHAPITRE II

Figure II.1 : (A) Carte structurale de l'Europe de l'Ouest avec les principaux accidents tectoniques.

Figure II.2 : Carte géologique (1 :50 000) de la zone d'Augeville-Pautaine (Source BRGM).

Figure II.3 : Log lithologique et stratigraphique reconstitué à partir des forages GAY013, GAY018, GAY023, GAY026.

Figure II.4 : Photo de la tranchée d'Augeville avec le schéma synthétique des zones de déformation (brèches et filons).

Figure II.5 : Photographie (A) et schéma de la zone de déformation A.

Figure II.6 : Photo de la zone bréchifiée B avec la représentation schématique des quatre grands types de lithologies présentes sur le site.

Figure II.7 : Photographie de filons de calcite et schéma d'interprétation.

Figure II.8 : Planche photo sur les remplissages calcitiques C1 dans les microfractures.

Figure II.9 : Planche photo sur les remplissages calcitiques de brèches C2.

Figure II.10 : Planche photo sur les cristaux de calcite filonienne grisâtre C4.

Figure II.11 : Planche photo des cristaux de calcite des amas de calcite C4.

Figure II.12 : Séquence paragénétique des différents faciès pétrographiques observés dans la zone de déformation étudiée.

Figure II.13 : Diagramme des concentrations en manganèse en fonction des concentrations en magnésium en fonction du type de calcite.

Figure II.14 : Diagramme des spectres des éléments des terres rares sur les différents faciès pétrographiques étudiés normalisé aux argiles (Sholkovitz et al., 1999).

Figure II.15 : Diagramme du rapport (La/Yb)N en fonction de l'anomalie en cérium (noté Ce*) sur les cristaux de calcite étudiés de la zone de déformation d'Augeville.

Figure II-16 : Diagramme de l'anomalie en cérium en fonction des concentrations en Sr sur les cristaux de calcite étudiés de la zone de déformation d'Augeville.

Figure II.17 : Diagramme des compositions isotopiques en δ18O en fonction de la composition isotopique en δ13C.

Figure II.16 : Evolution du δ18O des cristaux de calcite de remplissage en fonction du calendrier tectonique du Crétacé à l'actuel dans l'est du bassin de Paris.

Figure II.17 : Schéma conceptuel de l'évolution de la zone de faille associé à la zone de déformation étudiée dans le fossé d'effondrement de Gondrecourt.

Figure II.18 : Diagramme des compositions isotopiques en δ13C des cristaux de calcite de remplissage de la zone de déformation d'Augeville ainsi que les compositions isotopiques des roches encaissantes de la zone.

Figure II.19 : Schéma conceptuel de l'évolution de la zone de faille associée à la zone de déformation étudiée dans le fossé d'effondrement de Gondrecourt.

Figure II.20 : Diagramme des compositions isotopiques en δ13C des cristaux de calcite de remplissage de la zone de déformation d'Augeville ainsi que les compositions isotopiques des roches encaissantes de la zone.

## CHAPITRE III

Figure III.1 : Schéma de la structure de maille élémentaire de la calcite dans le réseau hexagonal (hkil) et dans un réseau (hkl) (ou i=-h-k).

Figure III.2 : Images du plan de clivage (104) de la calcite par MFA (Microscopie à Force Atomique) avec immersion des grains dans des solutions.

Figure III.3 : Planche photo présentant de multiples domaines de diffusion dans la calcite avec l'apparition de clivages à différentes températures sous l'effet de la dilatation.

Figure III.4 : Diagramme ATG présentant l'évolution de la perte de masse (en %).

Figure III.5 : Diagramme d'évolution des paramètres de maille a, c et V en fonction de la température.

Figure III.6 : Diagramme des spectres DRX avant chauffage, après chauffage à 200 °C à 48 heures et à 364 heures.

Figure III.7 : Diagrammes de spectres de DRX de calcite à 25°C (A), 425°C (B) et après décarbonatation complète à 825 °C (C).

Figure III.8 : Schéma de maille cristalline dans deux plans d'observation différents. Le plan (100) correspond à la maille (A), le plan (010) correspond à la maille B.

Figure III.10 : Diagramme des résultats d'analyse thermo-gravimétrique sur des cristaux de calcite précipités en laboratoire.

Figure III.11 : Diagramme d'Arrhénius des réactions de décarbonatation des échantillons étudiés et de poudre synthétique.

# CHAPITRE IV

Figure IV.1: Compilation des paramètres de diffusion de l'hélium pour la calcite (Copeland et al., 2007), l'apatite (Farley, 2000), la goethite (Shuster et al. 2005), l'hématite spéculaire et l'hématite botryoidale (Bahr et al., 1994), la magnétite (Blackburn et al., 2007), la monazite (Boyce et al., 2005), l'olivine (Shuster et al., 2004) et le quartz (Trull et al., 1991)

Figure IV.2 : Relation entre la fraction d'hélium relachée et le paramètre √Dt/a2pour quatre types de géométrie (plan infini, sphère, parallélépipéde rectangle infini et cube).

Figure IV.3 : Diagramme d'Arrhenius présentant la méthode de résolution graphique de la formule (14) (cf. texte).

Figure IV.4 : Photo de fragments d'apatite de Durango de différentes tailles utilisées pour les expériences de diffusion.

Figure IV.5 : Echantillons de calcite utilisés pour les expériences de diffusion.

Figure IV.6 : Diagramme d'Arrhenius des expériences de diffusion d'hélium sur des fragments d'un cristal d'apatite.

Figure IV.7 : Valeurs de ln(D/a2) pour trois paliers à 200 °C et de 4 paliers à 400 °C en fonction du temps.

Figure IV.8 : (A) Diagramme d'Arrhenius de l'échantillon A2-2 de calcite des microfractures A2. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.

Figure IV.9 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour l 'échantillon de calcite de remplissage bréchique B4a-8. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.

Figure IV.10 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour l 'échantillon de calcite de remplissage bréchique B4a-14. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.

Figure IV.11 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour l'échantillon de calcite filonienne C1. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.

Figure IV.12 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un échantillon de remplissage calcitique hydrothermal MVT-16. (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion. (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.

Figure IV.13 : Diagramme d'Arrhenius pour des échantillons de remplissage calcitique hydrothermal type MVT obtenus par Copeland et al. (2007) en noir et en gris pour l'échantillon MVT-16.

Figure IV.14 : Energies d'activation en fonction du facteur pré-exponentiel ln(D0/a2) obtenues dans ce travail pour les cristaux de calcite de faille et les données de Copeland et al. (2007) pour des cristaux d'origines diverse.

Figure IV.15 : Planche photo présentant des inclusions décrépitées lors du chauffage. (A) Echantillon analysé et la localisation des inclusions fluides. (B) zone des inclusions fluides étudiées. (C) Photo avant décrépitation des inclusions. (D) Photo après décrépitation à 385°C. (E) Photo avant décrépitation (F) photo après décrépitation à 430°C.

Figure IV.16 : Modélisation de l'influence de la décrépitation d'inclusions fluides aux paliers de 160°C, 200°C et 300°C sur la représentation d'Arrhenius et sur le diagramme de la fraction d'hélium libérée en fonction du temps pour l'échantillon B4a-14.

Figure IV.17 : Diagramme présentant les rapports des valeurs mesurées de ln(D/a2)m avec les valeurs de ln(D/a2)if. ln(D/a2)if correspond à la contamination ponctuelle par la décrépitation d'une inclusion fluide contenant différentes fractions d'hélium.

Figure IV.18 : Modélisation des données de diffusion corrigées de possibles décrépitations d'inclusions fluides aux paliers 220, 300, 340 et 360 °C.

Figure IV.19 : Schéma présentant l'influence de la morphologie de surface par rapport à la distance de déplacement de l'hélium sous l'effet de la température dans le cas d'une surface lisse jusqu'à des surfaces plus irrégulières.

Figure IV.20: Schémas présentant l'influence de l'effet de la diffusion des domaines de diffusion de tailles différentes par rapport à un vecteur de déplacement constant. (1), (2) et (3).

Figure IV.21 : Schéma conceptuel sur les chemins de diffusion de l'hélium dans un cristal de calcite présentant des microfractures (trait noir).

Figure IV.22 : Diagramme d'Arrhenius conceptuel présentant les différents mécanismes de diffusion dans les cristaux de calcite de faille.

## CHAPITRE V

Figure V.1 : Age (U-Th-Sm)/He en fonction de l'âge de précipitation des cristaux de calcite.

Figure V.2 : Age (U-Th-Sm)/He en fonction de la concentration d'uranium effectif des échantillons d'Augeville.

Figure V.3 : Diagrammes du rapport Th/U (A) et des concentrations en thorium (B) en fonction des âges (U-Th-Sm)/He pour les échantillons d'Augeville.

Figure V.4 : Diagramme des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des concentrations d'uranium effectif (eU) pour l'ensemble des échantillons de Tournemire.

Figure V.5 : Diagramme des concentrations en thorium (A) et du rapport Th/U (B) en fonction des âges (U-Th-Sm)/He pour les échantillons de Tournemire.

Figure V.6 : Distribution des éléments des terres rares normalisés aux argiles, pour les échantillons de Tournemire de cette étude (To1, To2 et To3), ainsi celle de Peyaud et al. (2006) (gris foncé) et Mathieu et al., 2001 (gris clair).

Figure V.7 : Diagrammes des concentrations en éléments des terres rares en fonction de l'uranium effectif pour les échantillons d'Augeville (A) et pour les échantillons de Tournemire (B).

Figure V.8 : Age hélium des échantillons analysés en fonction de la masse, à gauche pour les échantillons d'Augeville et à droite pour les échantillons de Tournemire.

Figure V.9 : Diagrammes de l'âge (U-Th-Sm)/He des échantillons en fonction de la somme des éléments des terres rares, du rapport (La/Yb)N et de Ce*.

Figure V.10 : Diagrammes de l'évolution des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des rapports Mg/Sr (à gauche). Evolution du strontium en fonction du magnésium (à droite) pour les échantillons d'Augeville.

Figure V.11 : Photos et schémas de l'évolution des macles le long d'un cristal de calcite filonienne en LPA.

## SYNTHESE

Figure S.1 : Schéma conceptuel de diffusion de l'hélium en fonction de l'évolution des microstructures (macles, clivages) dans la calcite.

Figure S.2 : Ages (U-Th-Sm)/He dans les différents remplissages calcitiques de la zone de déformation d'Augeville.

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

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.

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

## CHAPITRE II

Tableau II.1 : Tableau descriptif des échantillons étudiés sur la zone de déformation de Gondrecourt.

Tableau II.2 : Tableau de données des analyses chimiques élémentaires et des isotopes stables sur les échantillons étudiés dans le cadre de l'étude pétrographique de la zone de déformation de Augeville.

Tableau II.3 : Tableau de données des analyses chimiques élémentaires des échantillons étudiés dans le cadre de l'étude des mécanismes de diffusion de la zone de déformation d'Augeville.

## CHAPITRE III

Tableau III.1 : Paramètres de maille en fonction de la température pour différentes types de calcite.

Tableau III.2 : Normalisation des valeurs à température ambiante des paramètres de maille mesurés au cours de cette étude.

Tableau III.3 : Rapport d'intensité de la raie 104 pour les échantillons analysés à différentes températures.

Tableau III.4 : Rapports d'intensité de la raie (104) et de la zone amorphe à 12,5° thêta pour les échantillons analysés après chauffage à 200 °C pour différents pas de temps.

## CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Taille des grains et protocoles expérimentaux utilisés lors des expériences de diffusion sur l'apatite de Durango.

Tableau IV.2 : Tableau descriptif des caractéristiques physiques des cristaux de calcite analysés lors des expériences de diffusion (tableau II.1).

Tableau IV.3 : Paramètres de diffusion obtenus lors des expériences sur des fragments d'un cristal d'apatite de Durango.

Tableau IV.4 : Résumé des valeurs de diffusion obtenues lors des expériences de diffusion sur les cristaux de calcite de faille du fossé de Gondrecourt et sur un échantillon de calcite hydrothermale type MVT.

## CHAPITRE V

Tableau V.1 : Récapitulatif des caractéristiques des cristaux de calcite de Gondrecourt analysés.

Tableau V.2 : Récapitulatif des caractéristiques des cristaux de calcite de Tournemire analysés.

Tableau V.3 : Résultat (U-Th-Sm)/He et les compositions chimiques associées pour des éléments sélectionnés pour les échantillons de Gondrecosurt (AB#7 et Augeville).

Tableau V.4 : Résultats (U-Th-Sm)/He et leurs compositions chimiques associées pour des éléments sélectionnés d'échantillons de Tournemire.

Tableau V.5 : Modélisation des âges (U-Th-Sm)/He en fonction des paramètres de diffusion.

Tableau V.6 : Concentration d'hélium dans différents milieux (aquifères, lac, calcite de faille).

# Annexes

*Tableau Annexe Diffusion : Elements des terres rares d'échantillons de la zone déformation d'Augeville.*

| Echantillon | La ppb | Ce ppb | Pr ppb | Nd ppb | Sm ppb | Eu ppb | Gd ppb | Tb ppb | Dy ppb | Ho ppb | Er ppb | Tm ppb | Yb ppb | Lu ppb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Datation** | | | | | | | | | | | | | | |
| A3-2 | 109,9 | 201,5 | 23,9 | 126,6 | 26,3 | - | 39,7 | 5,1 | 34,5 | 8,7 | 23,5 | 2,7 | 16,2 | 2,5 |
| A9-2 | 636,7 | 553,6 | 126,0 | 641,3 | 129,7 | - | 175,7 | 24,5 | 157,6 | 36,2 | 105,9 | 13,3 | 79,9 | 12,4 |
| A6a-1 | 42,0 | 70,0 | 11,1 | 65,7 | 15,3 | - | 26,9 | 3,8 | 27,8 | 6,8 | 22,0 | 2,2 | 13,1 | 1,9 |
| A6a-2 | 334,8 | 225,9 | 58,8 | 305,7 | 58,6 | - | 92,5 | 12,8 | 84,4 | 21,1 | 63,7 | 6,5 | 41,4 | 6,1 |
| A6a-3 | 50,3 | 115,8 | 11,2 | 56,7 | 12,6 | - | 21,2 | 3,2 | 22,9 | 6,0 | 18,3 | 2,0 | 12,3 | 1,9 |
| A7-1 | 164,7 | 238,3 | 40,6 | 213,2 | 45,2 | - | 72,1 | 11,7 | 83,2 | 21,4 | 70,8 | 7,7 | 47,2 | 7,1 |
| A7-2 | 107,9 | 203,3 | 24,7 | 133,8 | 30,8 | - | 52,2 | 7,9 | 51,0 | 13,0 | 40,1 | 4,1 | 25,3 | 3,7 |
| A7-3 | 164,0 | 208,8 | 442,3 | 1832,9 | 37,0 | - | 96,1 | 12,6 | 167,8 | 16,5 | 56,7 | 5,9 | 36,2 | 5,0 |
| B4a-1 | 200,6 | 278,0 | 56,5 | 334,5 | 80,5 | - | 130,7 | 19,8 | 150,6 | 36,6 | 114,2 | 14,3 | 82,1 | 11,2 |
| B4a-2 | 296,0 | 317,2 | 50,2 | 258,3 | 53,3 | - | 81,6 | 11,6 | 81,9 | 20,8 | 61,5 | 7,5 | 43,2 | 6,4 |
| B7a-1 | 93,8 | 210,3 | 21,5 | 108,1 | 25,1 | - | 41,5 | 6,1 | 41,8 | 10,2 | 32,6 | 3,5 | 19,5 | 2,8 |
| B7a-2 | 1594,9 | 1152,8 | 269,0 | 1207,2 | 210,0 | - | 279,4 | 39,2 | 255,9 | 60,8 | 190,8 | 21,2 | 126,9 | 17,5 |
| B7a-3 | 198,4 | 289,6 | 41,5 | 200,5 | 44,9 | - | 68,6 | 9,4 | 65,6 | 15,4 | 49,7 | 5,6 | 31,9 | 4,5 |
| B7b-1 | 1154,7 | 885,4 | 243,0 | 1215,8 | 219,5 | - | 300,0 | 42,5 | 285,2 | 67,9 | 219,5 | 24,3 | 145,7 | 20,4 |
| B7b-2 | 1488,6 | 1049,5 | 268,6 | 1275,8 | 211,0 | - | 277,2 | 38,9 | 255,2 | 60,4 | 197,2 | 21,8 | 132,2 | 18,8 |
| B7b-3 | 1638,1 | 1406,5 | 299,5 | 1356,4 | 235,1 | - | 297,1 | 40,5 | 258,7 | 60,5 | 195,5 | 22,4 | 138,0 | 20,2 |
| B6a-2 | 116,8 | 197,6 | 21,2 | 106,0 | 22,8 | - | 36,3 | 5,0 | 34,2 | 8,6 | 24,7 | 2,9 | 16,3 | 2,6 |
| A1a-2 | 1063,3 | 761,0 | 183,7 | 924,4 | 168,7 | - | 236,7 | 32,3 | 218,3 | 52,6 | 152,8 | 18,4 | 105,0 | 15,0 |
| A6Bb-1 | 1144,2 | 852,4 | 241,3 | 1111,2 | 178,0 | - | 250,0 | 34,9 | 235,8 | 57,9 | 189,0 | 21,3 | 124,9 | 18,0 |
| A6Bb-2 | 2004,4 | 1288,3 | 346,7 | 1477,7 | 216,7 | - | 303,7 | 46,2 | 320,2 | 81,7 | 275,9 | 31,9 | 188,2 | 27,8 |
| A6Bb-3 | 1044,7 | 796,2 | 230,7 | 1099,7 | 189,5 | - | 272,1 | 39,5 | 272,9 | 67,3 | 218,7 | 24,7 | 143,9 | 20,9 |
| C3b1-1 | 1416,7 | 857,0 | 242,8 | 1099,8 | 208,1 | - | 288,7 | 45,5 | 315,9 | 78,5 | 255,0 | 28,5 | 168,8 | 23,5 |
| C3b1-2 | 1039,4 | 676,5 | 186,8 | 901,4 | 184,0 | - | 272,0 | 41,4 | 285,0 | 69,8 | 224,6 | 24,6 | 140,5 | 19,4 |
| C3b1-2 | | | | | | | | | | 0,0 | | | | |
| A1b-2 | 54,1 | 107,2 | 26,9 | 183,9 | 54,7 | - | 96,7 | 14,7 | 106,5 | 26,2 | 82,6 | 8,1 | 43,7 | 6,2 |
| B1a-2 | 43,7 | 148,3 | 17,3 | 111,3 | 29,8 | - | 48,2 | 6,7 | 46,2 | 12,1 | 37,8 | 4,0 | 24,1 | 3,7 |
| B7c-1 | 15,2 | 136,1 | 4,2 | 22,0 | 5,5 | - | 13,4 | 1,8 | 14,5 | 4,1 | 12,6 | 1,4 | 7,4 | 1,1 |
| B7c-2 | 50,5 | 281,7 | 12,2 | 54,7 | 11,0 | - | 17,9 | 2,3 | 15,5 | 3,7 | 10,9 | 1,4 | 8,2 | 1,2 |
| B7c-3 | 103,5 | 420,7 | 25,6 | 119,1 | 25,8 | - | 33,4 | 4,6 | 30,4 | 6,7 | 19,9 | 2,6 | 17,3 | 2,6 |
| **Diffusion** | | | | | | | | | | | | | | |
| A2-2 | 71,6 | 259,3 | 30,6 | 129,4 | 14,5 | - | 20,7 | 3,0 | 21,1 | 4,1 | 10,8 | 1,6 | 9,3 | 1,4 |
| A2-4 | 169,7 | 177,8 | 21,6 | 100,4 | 12,3 | - | 21,5 | 2,8 | 24,6 | 4,1 | 12,4 | 1,6 | 10,8 | 1,6 |
| A2-5 | 103,0 | 352,2 | 23,3 | 92,3 | 23,2 | - | 35,2 | 6,6 | 44,2 | 10,9 | 33,0 | 5,2 | 31,3 | 5,0 |
| B4a-8 | 268,0 | 280,0 | 65,4 | 340,5 | 71,1 | - | 116,2 | 18,9 | 139,4 | 35,6 | 107,5 | 14,3 | 70,9 | 10,9 |
| B4a-9 | 124,1 | 231,9 | 28,4 | 134,3 | 29,8 | - | 50,8 | 7,9 | 53,1 | 13,7 | 40,1 | 5,5 | 29,2 | 4,3 |
| B4a-10 | 54,5 | 141,9 | 11,5 | 52,0 | 10,8 | - | 18,1 | 2,8 | 20,1 | 4,7 | 14,8 | 1,9 | 10,3 | 1,7 |
| B4a-11 | 227,8 | 256,8 | 47,0 | 240,5 | 47,6 | - | 80,6 | 11,7 | 81,6 | 20,7 | 62,5 | 7,8 | 42,8 | 6,5 |
| C1b-12 | 683,3 | 732,8 | 139,1 | 620,0 | 102,3 | - | 157,3 | 22,8 | 154,7 | 39,7 | 114,5 | 14,3 | 76,4 | 11,8 |
| C1b-13 | 593,3 | 722,1 | 135,0 | 606,2 | 108,7 | - | 158,5 | 22,8 | 154,0 | 39,2 | 115,6 | 14,2 | 79,6 | 12,2 |
| MVT1-16 | 29,5 | 264,1 | 86,9 | 1196,1 | 2507,9 | - | 3242,1 | 588,5 | 3238,2 | 631,9 | 2027,1 | 412,7 | 3462,5 | 551,5 |

| Echantillon | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb | ppb |
| *AB7#3-Pa* | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#3-Pa3 | 1353,8 | 1137,0 | 245,6 | 1058,3 | 207,7 | - | 297,6 | 48,4 | 345,7 | 86,1 | 266,0 | 35,4 | 205,8 | 29,4 |
| AB7#3-Pa4 | 3315,8 | 1820,1 | 429,3 | 1659,9 | 275,4 | - | 394,0 | 64,6 | 464,4 | 116,9 | 368,9 | 49,4 | 289,7 | 41,3 |
| AB7#3-Pa5 | 2513,1 | 1641,5 | 351,6 | 1410,0 | 275,7 | - | 380,3 | 62,8 | 446,4 | 109,3 | 339,6 | 46,8 | 270,8 | 39,1 |
| AB7#3-Pa6 | 1224,3 | 770,4 | 203,0 | 876,4 | 169,8 | - | 238,5 | 36,0 | 251,9 | 62,0 | 190,0 | 24,8 | 144,7 | 21,3 |
| AB7#3-Pa8 | 417,5 | 212,9 | 69,5 | 323,7 | 63,2 | - | 86,4 | 12,5 | 85,0 | 21,3 | 66,1 | 8,3 | 50,3 | 7,8 |
| *AB7#3-11* | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#3-11-a | 2542,3 | 1572,2 | 363,6 | 1433,7 | 243,4 | - | 347,3 | 55,5 | 405,4 | 100,9 | 320,2 | 42,7 | 253,2 | 37,2 |
| AB7#3-11-c | 2273,3 | 1533,2 | 347,2 | 1425,0 | 297,2 | - | 347,5 | 54,8 | 393,6 | 99,9 | 319,0 | 42,9 | 291,3 | 40,5 |
| AB7#3-11-d | 1774,2 | 1178,7 | 293,3 | 1262,0 | 270,7 | - | 323,9 | 49,7 | 355,9 | 88,6 | 283,9 | 37,2 | 225,2 | 33,6 |
| AB7#3-11-f | 2303,5 | 1298,7 | 340,5 | 1395,6 | 244,3 | - | 349,4 | 56,4 | 405,0 | 101,4 | 316,8 | 41,7 | 240,4 | 33,9 |
| *AB7#1-Pa* | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#1-Pa1 | 144,5 | 143,8 | 28,9 | 145,9 | 26,9 | - | 38,5 | 5,8 | 44,2 | 11,1 | 35,7 | 4,0 | 23,0 | 3,3 |
| AB7#1-Pa3 | 287,0 | 203,9 | 49,4 | 249,0 | 39,3 | - | 65,9 | 9,4 | 69,9 | 18,4 | 59,1 | 6,8 | 38,1 | 5,5 |
| | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| AB7#1-Pa7 | 438,7 | 295,8 | 74,9 | 491,3 | 64,1 | - | 96,2 | 13,8 | 104,3 | 25,4 | 75,5 | 9,4 | 48,5 | 6,9 |
| AB7#1-Pa9 | 159,9 | 194,6 | 37,5 | 220,8 | 45,5 | - | 68,5 | 10,7 | 67,8 | 17,3 | 51,6 | 6,7 | 36,3 | 5,5 |
| AB7#1-Pa10 | 303,8 | 284,9 | 51,4 | 287,7 | 60,4 | - | 60,3 | 11,2 | 75,8 | 18,4 | 62,8 | 8,0 | 45,0 | 7,1 |
| AB7#1-Pa11 | 160,0 | 132,4 | 31,9 | 193,6 | 32,0 | - | 46,6 | 7,2 | 52,9 | 14,8 | 45,9 | 5,7 | 30,8 | 4,5 |
| *AB7#1-10* | | | | | | | | | | | | | | |
| AB7#1-10-a | 778,3 | 631,3 | 123,1 | 542,5 | 93,7 | - | 135,0 | 19,7 | 140,3 | 35,7 | 108,3 | 13,3 | 72,2 | 10,4 |
| AB7#1-10-b | 1931,4 | 979,8 | 217,5 | 864,8 | 137,2 | - | 207,5 | 32,0 | 234,5 | 59,1 | 188,2 | 24,1 | 136,5 | 20,2 |

| Echantillon | La ppb | Ce ppb | Pr ppb | Nd ppb | Sm ppb | Eu ppb | Gd ppb | Tb ppb | Dy ppb | Ho ppb | Er ppb | Tm ppb | Yb ppb | Lu ppb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A2 | 12,4 | 18,8 | 3,0 | 15,1 | 4,0 | - | 7,1 | 0,8 | 5,1 | 1,2 | 3,6 | 0,5 | 3,6 | 0,4 |
| A3 | 92,1 | 94,1 | 32,8 | 208,8 | 46,8 | - | 75,5 | 9,1 | 73,5 | 15,8 | 53,0 | 5,8 | 34,1 | 4,5 |
| A9 | 1634,6 | 1099,2 | 306,2 | 1399,6 | 263,4 | - | 336,3 | 43,3 | 309,3 | 65,9 | 216,6 | 24,4 | 157,0 | 20,6 |
| A6-A | 90,5 | 60,5 | 23,8 | 140,5 | 36,9 | - | 57,6 | 8,9 | 53,5 | 13,3 | 39,5 | 6,0 | 26,6 | 5,9 |
| A7 | 752,6 | 385,4 | 100,6 | 468,8 | 83,6 | - | 129,5 | 15,5 | 109,7 | 23,6 | 75,7 | 8,0 | 52,0 | 7,3 |
| B4-a | 204,4 | 133,4 | 45,5 | 258,5 | 57,5 | - | 89,0 | 11,9 | 94,3 | 22,1 | 74,6 | 8,2 | 50,5 | 6,7 |
| B6-a | 124,4 | 89,8 | 20,5 | 106,2 | 23,1 | - | 37,4 | 5,0 | 36,4 | 8,6 | 26,0 | 3,1 | 16,2 | 2,5 |
| B7-a | 405,6 | 279,2 | 89,7 | 481,5 | 101,7 | - | 152,6 | 19,9 | 145,1 | 30,5 | 99,2 | 10,9 | 69,7 | 9,7 |
| B7-b | 1292,1 | 842,7 | 248,1 | 1256,5 | 227,2 | - | 321,3 | 39,1 | 295,4 | 63,4 | 211,8 | 23,4 | 148,9 | 20,0 |
| B6-c | 61,0 | 56,0 | 13,0 | 68,1 | 17,2 | - | 28,7 | 4,1 | 29,0 | 6,9 | 22,8 | 2,7 | 15,2 | 2,1 |
| B7-c | 47,0 | 79,5 | 12,7 | 61,4 | 15,4 | - | 20,6 | 2,6 | 18,3 | 4,0 | 13,0 | 1,6 | 10,0 | 1,6 |
| A1-a | 1296,2 | 730,2 | 220,6 | 1043,0 | 191,1 | - | 284,9 | 37,1 | 284,2 | 62,7 | 210,1 | 22,9 | 146,1 | 17,9 |
| A6-B-a | 1195,9 | 716,7 | 232,0 | 1142,1 | 225,3 | - | 328,8 | 45,9 | 352,1 | 79,8 | 270,4 | 31,1 | 189,9 | 25,3 |
| A6-B-b | 3114,6 | 1638,7 | 426,0 | 1715,9 | 257,3 | - | 350,7 | 44,0 | 334,8 | 73,0 | 247,9 | 29,5 | 193,9 | 27,4 |
| B1-B | 29,9 | 26,5 | 12,3 | 88,7 | 17,6 | - | 40,0 | 4,9 | 41,7 | 9,8 | 32,2 | 3,2 | 18,9 | 2,5 |
| B4-b | 2592,4 | 1285,9 | 395,5 | 1605,7 | 269,3 | - | 333,3 | 42,7 | 314,8 | 66,5 | 229,2 | 26,1 | 173,6 | 22,5 |
| B6-b | 1968,8 | 1082,2 | 291,5 | 1300,5 | 233,0 | - | 321,4 | 47,5 | 334,6 | 79,1 | 257,8 | 32,5 | 186,6 | 25,6 |
| B8-b | 1693,9 | 972,9 | 296,9 | 1355,5 | 235,2 | - | 334,1 | 46,1 | 369,1 | 83,1 | 281,2 | 33,5 | 206,7 | 26,9 |
| B8-c | 276,7 | 420,1 | 78,3 | 410,6 | 84,3 | - | 121,9 | 16,0 | 121,4 | 27,1 | 90,8 | 9,4 | 57,0 | 7,6 |
| C1-b | 702,3 | 710,1 | 146,9 | 666,1 | 110,1 | - | 159,9 | 20,7 | 153,9 | 35,6 | 117,4 | 12,6 | 76,4 | 10,1 |
| C3-b1 | 1160,3 | 1253,4 | 226,4 | 960,3 | 182,1 | - | 252,6 | 35,5 | 272,1 | 60,6 | 208,5 | 25,3 | 159,0 | 21,8 |
| A1-b | 895,6 | 548,0 | 197,8 | 996,8 | 171,6 | - | 238,3 | 30,6 | 240,8 | 54,0 | 182,4 | 20,1 | 120,7 | 16,7 |
| B1-A-a | 171,6 | 137,0 | 59,8 | 398,2 | 92,9 | - | 159,3 | 19,9 | 157,6 | 35,5 | 114,5 | 11,8 | 70,2 | 9,1 |
| B1-A-b | 1384,7 | 863,4 | 226,5 | 1013,6 | 198,9 | - | 291,2 | 46,8 | 345,0 | 82,9 | 278,7 | 36,2 | 205,7 | 28,1 |
| C3d | 106,1 | 150,8 | 48,0 | 299,8 | 70,6 | - | 110,6 | 15,1 | 109,9 | 27,0 | 86,8 | 9,8 | 49,6 | 6,8 |
| C4 | 1440,0 | 817,6 | 262,5 | 1275,0 | 220,2 | - | 323,2 | 43,7 | 332,1 | 73,9 | 245,0 | 27,7 | 168,7 | 21,9 |
| A4-Enc(a) | 149,9 | 280,2 | 32,4 | 135,1 | 31,1 | - | 35,3 | 7,6 | 31,5 | 6,5 | 22,2 | 3,0 | 18,9 | 2,9 |
| A4-Enc(b) | 188,8 | 321,8 | 40,0 | 162,8 | 34,2 | - | 36,3 | 5,0 | 32,2 | 6,8 | 21,2 | 3,0 | 19,3 | 2,9 |
| A3-Enc(a) | 230,3 | 427,8 | 54,3 | 225,5 | 49,3 | - | 53,5 | 7,9 | 47,3 | 9,5 | 30,4 | 3,9 | 24,3 | 3,6 |
| B8-Enc(b) | 709,8 | 1309,7 | 165,6 | 675,2 | 140,3 | - | 143,6 | 23,3 | 113,6 | 21,2 | 61,0 | 9,1 | 51,9 | 6,8 |
| B8-Enc(a) | 1007,8 | 1248,2 | 247,3 | 1022,6 | 204,6 | - | 200,0 | 27,1 | 155,1 | 29,0 | 87,2 | 11,2 | 65,1 | 9,1 |
| C3-Enc(a) | 3795,4 | 6869,9 | 882,0 | 3777,0 | 806,5 | - | 841,8 | 112,4 | 632,3 | 120,4 | 349,3 | 41,4 | 241,9 | 32,6 |
| C3-Enc(b) | 4573,4 | 8193,7 | 1090,7 | 4648,2 | 964,2 | - | 974,3 | 128,8 | 706,1 | 129,5 | 365,4 | 43,3 | 251,8 | 34,2 |

*Tableau Annexe Diffusion : Résultats des expériences de diffusion pour les calcites de faille.*

A2-2

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 98 | 60 | 0,01 | 0,001 | -23,02 | 0,00 |
| 150 | 120 | 0,03 | 0,001 | -20,64 | 0,01 |
| 200 | 180 | 0,10 | 0,001 | -18,01 | 0,03 |
| 250 | 240 | 0,20 | 0,002 | -16,24 | 0,06 |
| 300 | 300 | 0,73 | 0,008 | -13,74 | 0,21 |
| 350 | 360 | 1,18 | 0,012 | -12,19 | 0,44 |
| 400 | 420 | 0,94 | 0,010 | -11,65 | 0,62 |
| 450 | 480 | 0,70 | 0,007 | -11,35 | 0,76 |
| 500 | 540 | 0,52 | 0,006 | -11,07 | 0,86 |
| 601 | 600 | 0,39 | 0,004 | -10,66 | 0,94 |
| 698 | 660 | 0,30 | 0,003 | | 1,00 |

A2-4

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 60 | 0,003 | 0,001 | -25,40 | 0,00 |
| 80 | 120 | 0,004 | 0,001 | -23,71 | 0,00 |
| 100 | 180 | 0,011 | 0,001 | -21,86 | 0,00 |
| 120 | 240 | 0,014 | 0,001 | -20,92 | 0,01 |
| 140 | 300 | 0,018 | 0,001 | -20,17 | 0,01 |
| 160 | 360 | 0,030 | 0,001 | -19,16 | 0,02 |
| 200 | 420 | 0,067 | 0,002 | -17,78 | 0,03 |
| 250 | 480 | 0,471 | 0,006 | -14,55 | 0,14 |
| 300 | 540 | 1,022 | 0,011 | -12,52 | 0,37 |
| 400 | 600 | 1,182 | 0,013 | -11,36 | 0,64 |
| 550 | 660 | 0,938 | 0,011 | -10,66 | 0,85 |
| 699 | 720 | 0,673 | 0,008 | | 1 |

A2-5

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 79 | 60 | 0,02 | 0,002 | -18,80 | 0,02 |
| 100 | 120 | 0,01 | 0,002 | -18,39 | 0,03 |
| 120 | 180 | 0,01 | 0,002 | -18,23 | 0,03 |
| 140 | 240 | 0,02 | 0,002 | -17,44 | 0,05 |
| 180 | 300 | 0,07 | 0,002 | -15,35 | 0,10 |
| 250 | 360 | 0,42 | 0,006 | -11,97 | 0,45 |
| 300 | 420 | 0,44 | 0,006 | -10,51 | 0,82 |
| 400 | 480 | 0,17 | 0,003 | -10,16 | 0,95 |
| 500 | 540 | 0,01 | 0,002 | -12,09 | 0,96 |
| 661 | 600 | 0,05 | 0,002 | | 1,00 |

B4a-8

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 78,54 | 60 | 0,012 | 0,002 | -22,99 | 0,002 |
| 119,96 | 120 | 0,030 | 0,002 | -20,54 | 0,007 |
| 160,02 | 180 | 0,062 | 0,002 | -18,82 | 0,018 |
| 200,02 | 240 | 0,384 | 0,006 | -15,55 | 0,085 |
| 250,03 | 300 | 0,754 | 0,009 | -13,72 | 0,216 |
| 300,03 | 360 | 2,674 | 0,028 | -10,93 | 0,682 |
| 350,03 | 420 | 1,119 | 0,013 | -10,57 | 0,877 |
| 450,01 | 480 | 0,647 | 0,001 | -9,57 | 0,990 |
| 550,02 | 540 | 0,058 | 0,008 | -9,23 | 1 |
| 700,08 | 600 | 0,000 | | | |

B4a-9

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 77 | 60 | 0,023 | 0,002 | -23,07 | 0,002 |
| 120 | 120 | 0,038 | 0,002 | -21,29 | 0,005 |
| 160 | 180 | 0,082 | 0,002 | -19,62 | 0,012 |
| 200 | 240 | 1,410 | 0,016 | -14,60 | 0,133 |
| 256 | 300 | 4,825 | 0,049 | -11,50 | 0,546 |
| 320 | 360 | 3,089 | 0,032 | -10,70 | 0,810 |
| 400 | 420 | 1,390 | 0,015 | -10,50 | 0,929 |
| 550 | 480 | 0,817 | 0,010 | -8,95 | 0,999 |
| 701 | 540 | 0,008 | 0,002 | | 1 |

B4a-10

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 79 | 60 | 0,009 | 0,002 | -22,29 | 0,003 |
| 120 | 120 | 0,013 | 0,002 | -20,68 | 0,007 |
| 160 | 180 | 0,059 | 0,002 | -17,97 | 0,026 |
| 196 | 240 | 0,077 | 0,002 | -16,85 | 0,051 |
| 260 | 300 | 1,012 | 0,012 | -12,34 | 0,380 |
| 320 | 360 | 1,237 | 0,014 | -10,60 | 0,783 |
| 400 | 420 | 0,499 | 0,007 | -10,17 | 0,945 |
| 544 | 480 | 0,164 | 0,003 | -9,22 | 0,998 |
| 700 | 540 | 0,005 | 0,002 | | 1,000 |

B4a-11

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 60 | 0,193 | 0,004 | -19,00 | 0,015 |
| 150 | 120 | 0,188 | 0,003 | -17,92 | 0,030 |
| 200 | 180 | 0,240 | 0,004 | -17,10 | 0,049 |
| 260 | 240 | 0,737 | 0,009 | -15,27 | 0,107 |
| 320 | 300 | 4,440 | 0,045 | -11,94 | 0,456 |
| 400 | 360 | 4,809 | 0,049 | -10,42 | 0,834 |
| 550 | 420 | 1,751 | 0,019 | -9,91 | 0,972 |
| 600 | 480 | 0,265 | 0,004 | -10,17 | 0,993 |
| 650 | 540 | 0,092 | 0,002 | 0,00 | 1 |

B4a-14

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 75 | 0,137 | 0,002 | -16,8 | 0,031 |
| 80 | 100 | 0,117 | 0,002 | -16,3 | 0,049 |
| 100 | 125 | 0,067 | 0,002 | -16,5 | 0,059 |
| 120 | 150 | 0,070 | 0,003 | -16,3 | 0,070 |
| 140 | 175 | 0,038 | 0,001 | -16,8 | 0,076 |
| 160 | 200 | 0,080 | 0,002 | -15,9 | 0,088 |
| 180 | 225 | 0,142 | 0,002 | -15,1 | 0,110 |
| 200 | 250 | 0,288 | 0,004 | -14,1 | 0,155 |
| 220 | 275 | 0,272 | 0,004 | -13,8 | 0,197 |
| 240 | 300 | 0,440 | 0,005 | -13,0 | 0,265 |
| 260 | 325 | 0,552 | 0,006 | -12,4 | 0,350 |
| 280 | 350 | 1,291 | 0,013 | -11,0 | 0,549 |
| 300 | 375 | 0,550 | 0,006 | -11,4 | 0,634 |
| 320 | 400 | 0,705 | 0,008 | -10,8 | 0,742 |
| 340 | 425 | 0,613 | 0,007 | -10,4 | 0,837 |
| 360 | 450 | 0,381 | 0,004 | -10,4 | 0,896 |
| 380 | 475 | 0,248 | 0,003 | -10,4 | 0,934 |
| 400 | 500 | 0,133 | 0,002 | -10,6 | 0,955 |
| 420 | 525 | 0,101 | 0,002 | -10,5 | 0,970 |
| 440 | 550 | 0,063 | 0,002 | -10,5 | 0,980 |
| 460 | 575 | 0,043 | 0,001 | -10,5 | 0,986 |
| 480 | 600 | 0,033 | 0,001 | -10,4 | 0,992 |
| 500 | 660 | 0,035 | 0,001 | -10,5 | 0,997 |
| 520 | 750 | 0,020 | 0,001 | | 1,000 |

C1b-12

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 59 | 60 | 0,018 | 0,002 | -22,15 | 0,00 |
| 80 | 120 | 0,042 | 0,002 | -19,85 | 0,01 |
| 100 | 180 | 0,010 | 0,002 | -20,75 | 0,01 |
| 120 | 240 | 0,010 | 0,002 | -20,67 | 0,01 |
| 160 | 300 | 0,034 | 0,002 | -19,14 | 0,02 |
| 200 | 360 | 0,103 | 0,003 | -17,51 | 0,04 |
| 250 | 420 | 0,343 | 0,005 | -15,41 | 0,10 |
| 300 | 480 | 1,058 | 0,012 | -13,13 | 0,28 |
| 380 | 540 | 2,290 | 0,024 | -11,03 | 0,67 |
| 460 | 600 | 1,113 | 0,012 | -10,65 | 0,86 |
| 560 | 660 | 0,680 | 0,008 | -9,82 | 0,98 |
| 701 | 720 | 0,114 | 0,003 | | 1 |

C1b-13

| T (°C) | Temps cumulé (min) | $^{4He\ (ncc)}$ | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 60 | 0,007 | 0,002 | -22,97 | 0,002 |
| 120 | 120 | 0,009 | 0,002 | -21,49 | 0,005 |
| 160 | 180 | 0,021 | 0,002 | -19,81 | 0,011 |
| 200 | 240 | 0,055 | 0,002 | -17,96 | 0,028 |
| 260 | 300 | 0,403 | 0,005 | -14,37 | 0,150 |
| 340 | 360 | 1,695 | 0,018 | -10,97 | 0,664 |
| 460 | 420 | 0,702 | 0,008 | -10,51 | 0,878 |
| 550 | 480 | 0,381 | 0,005 | -9,41 | 0,993 |
| 700 | 540 | 0,022 | 0,002 | | 1,000 |

MVT1-16

| T (°C) | Temps cumulé (min) | 4He (ncc) | σ | ln(D/a2) (s-1) | $f^4He_{cumulée}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 25 | 0,753 | 0,001 | -18,97 | 0,010 |
| 60 | 50 | 0,579 | 0,006 | -19,22 | 0,009 |
| 80 | 75 | 1,401 | 0,014 | -16,84 | 0,030 |
| 100 | 100 | 1,724 | 0,017 | -15,81 | 0,056 |
| 120 | 125 | 0,787 | 0,008 | -16,22 | 0,068 |
| 140 | 150 | 0,293 | 0,004 | -17,07 | 0,073 |
| 160 | 175 | 0,270 | 0,004 | -17,10 | 0,077 |
| 180 | 200 | 0,366 | 0,004 | -16,72 | 0,082 |
| 200 | 225 | 0,486 | 0,006 | -16,35 | 0,090 |
| 220 | 250 | ≈0,46 | 0,005 | -16,31 | 0,096 |
| 240 | 275 | 0,442 | 0,006 | -16,30 | 0,103 |
| 280 | 300 | 0,494 | 0,006 | -16,10 | 0,111 |
| 300 | 325 | 0,575 | 0,008 | -15,87 | 0,119 |
| 320 | 350 | 0,737 | 0,010 | -15,53 | 0,131 |
| 340 | 375 | 0,981 | 0,012 | -15,13 | 0,145 |
| 360 | 400 | 1,159 | 0,043 | -14,84 | 0,163 |
| 380 | 425 | 4,472 | 0,069 | -13,20 | 0,231 |
| 400 | 450 | 7,288 | 0,070 | -12,25 | 0,341 |
| 420 | 475 | 15,555 | 0,147 | -10,78 | 0,577 |
| 440 | 500 | 7,080 | 0,068 | -10,97 | 0,684 |
| 460 | 525 | 4,380 | 0,042 | -11,11 | 0,751 |
| 480 | 550 | 3,448 | 0,033 | -11,08 | 0,803 |
| 480 | 575 | 2,887 | 0,028 | -11,00 | 0,847 |
| 400 | 625 | 0,586 | 0,006 | -12,43 | 0,855 |
| 400 | 650 | 0,189 | 0,001 | -12,14 | 0,858 |
| 440 | 675 | 0,351 | 0,003 | -12,99 | 0,864 |
| 480 | 700 | 0,743 | 0,004 | -12,05 | 0,875 |
| 520 | 725 | 1,655 | 0,008 | -11,10 | 0,900 |
| 560 | 750 | 1,915 | 0,016 | -10,67 | 0,929 |
| 500 | 775 | 0,378 | 0,019 | -12,08 | 0,935 |
| 560 | 800 | 1,688 | 0,004 | -10,30 | 0,960 |
| 600 | 825 | 0,934 | 0,017 | -10,42 | 0,974 |

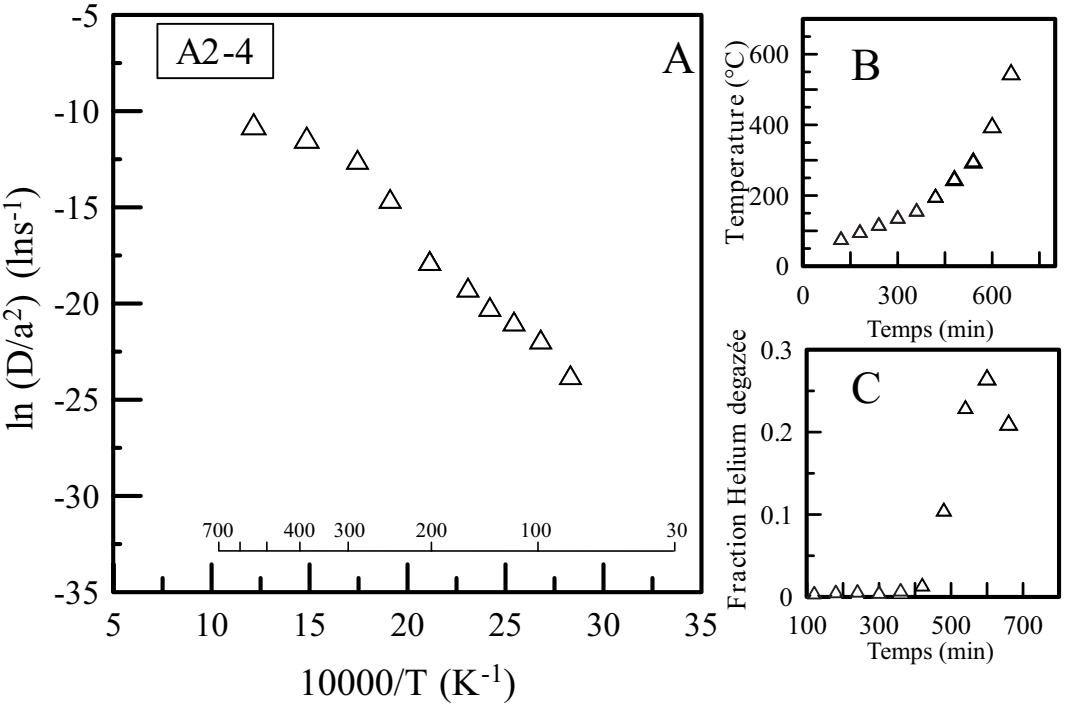


*Figure Annexe.2 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un cristal de calcite de microfracture (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

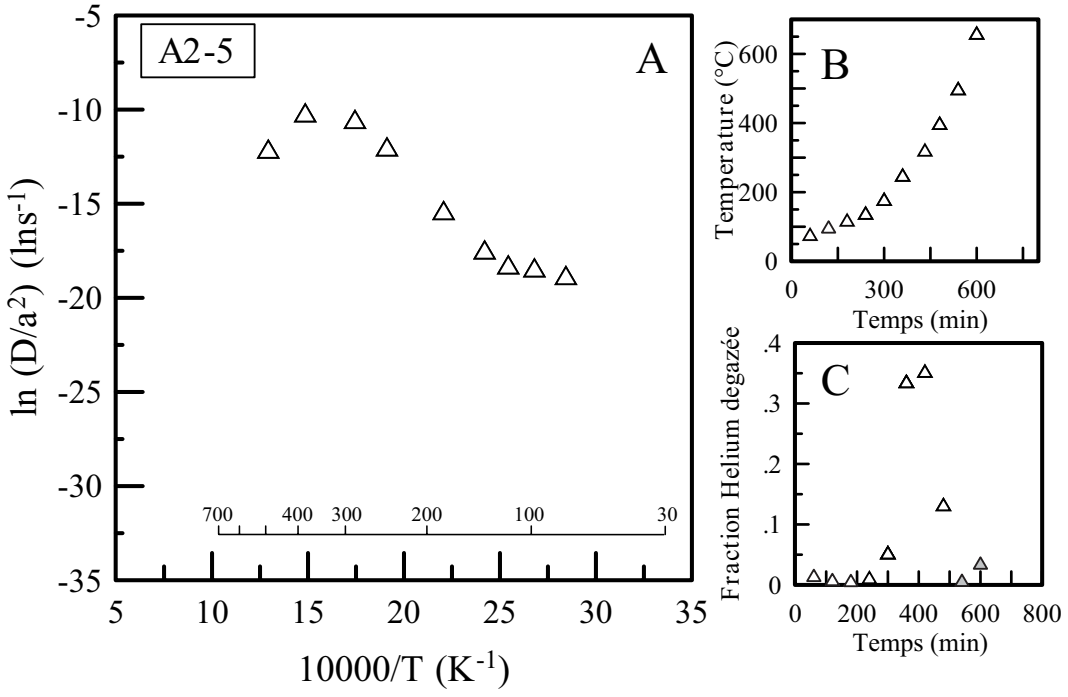


*Figure Annexe.1 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un cristal de calcite de microfracture (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

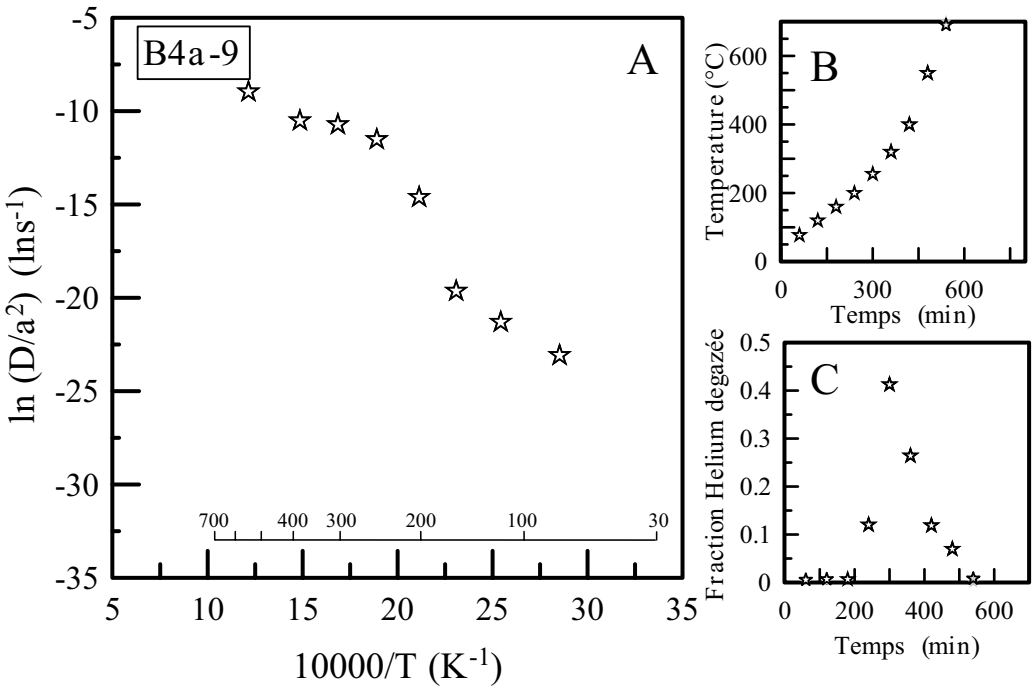


*Figure Annexe.3 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un cristal de calcite de remplissage bréchique (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

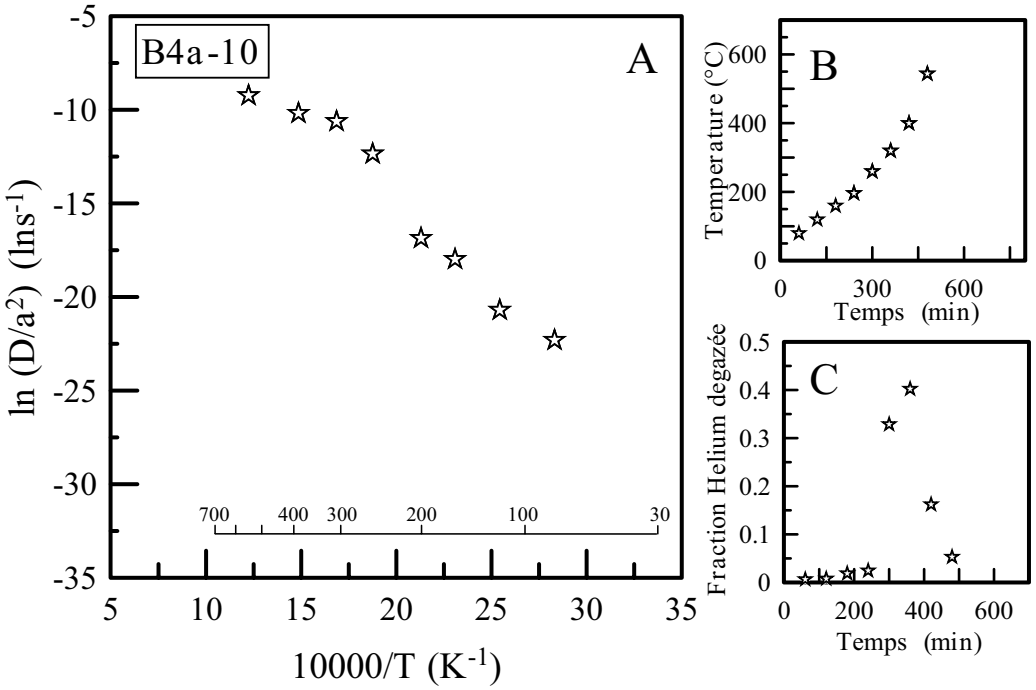


*Figure Annexe.4 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un cristal de calcite de remplissage bréchique (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

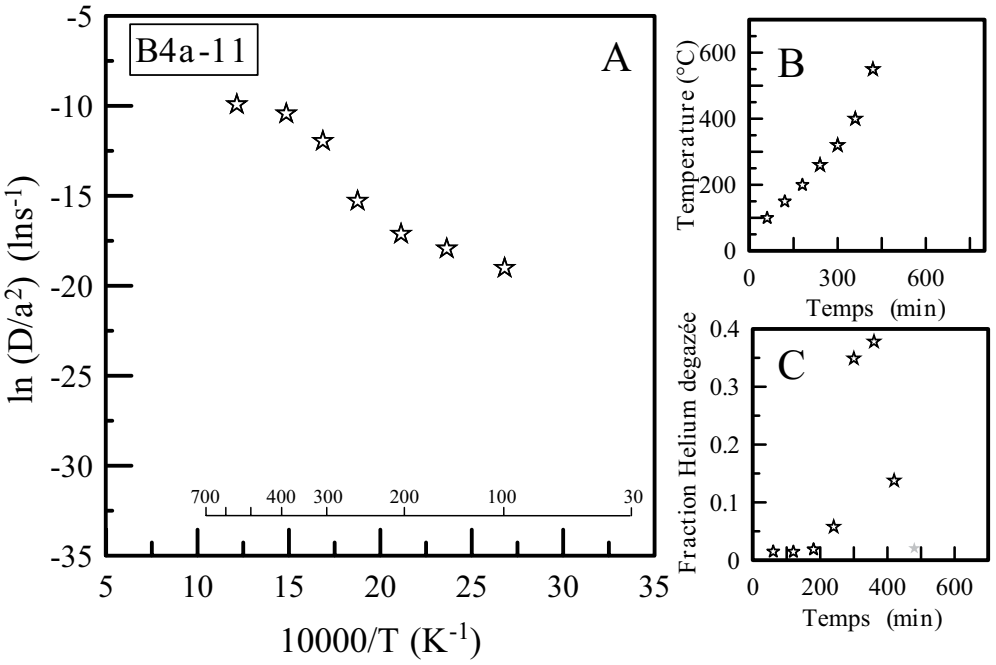


*Figure Annexe.5 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un cristal de calcite de calcite filonienne (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraurction d'hélium dégazée en fonction du temps.*

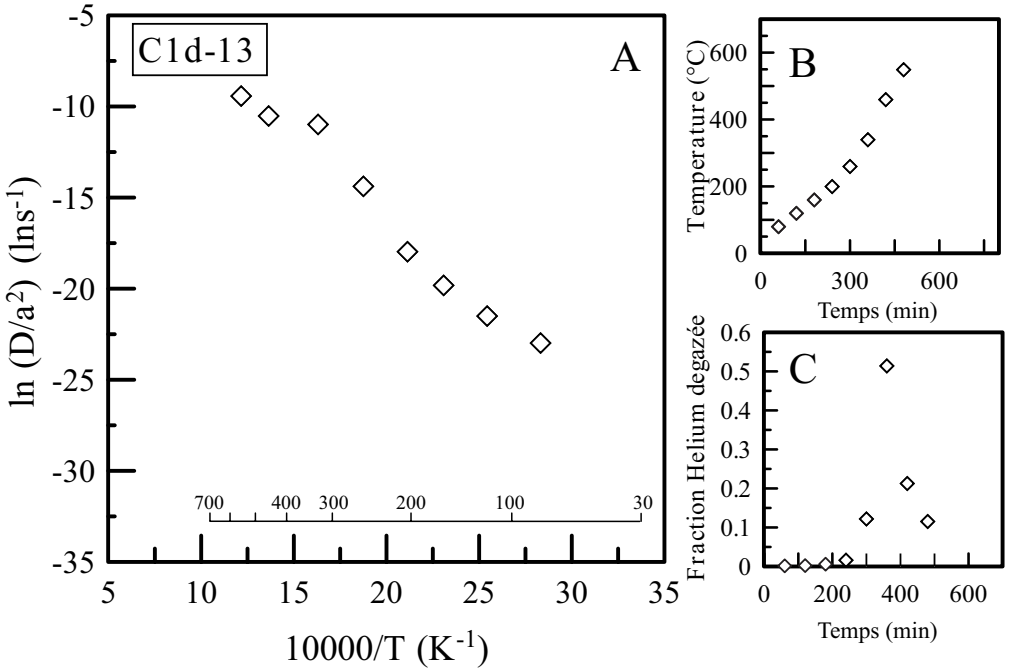


*Figure Annexe.6 : (A) Diagramme d'Arrhenius pour un cristal de calcite de calcite filonienne (B) Evolution de la température en fonction du temps au cours de l'expérience de diffusion (C) Fraction d'hélium dégazée en fonction du temps.*