

T H E S E

Présentée

à la Faculté des Sciences

de l'Université de Paris

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

Mention Géologie Appliquée . Option Géochimie

par Michel B E R N A T

Sujet : Etude des rapports isotopiques Uranium 234/Uranium 238
et Ionium/232 Thorium dans les sédiments proches des aires continentales.

Soutenue publiquement le 12 Mars 68 devant la commission d'examen

JURY :

Président P. ROUTHIER

Rapporteur C. J. ALLEGRE

Examineur J. FAUCHERRE

Membre invité R. DARS

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du groupe de Recherches géochimiques Louis Barrabé de Saint Maur.

J'avais auparavant, fait un stage d'initiation au C.E.A., à Fontenay aux Roses.

JE REMERCIE :

- Mr C. J. Allègre, Physicien adjoint à l'Institut de Physique du Globe qui a dirigé ce travail et participé à ses diverses phases .
- Mr G. Michard, Maître assistant à la Faculté des Sciences de Paris pour son aide et ses conseils.
- Mr Routhier, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris Directeur du Comité Technique de l'ORSTOM, organisme auquel j'appartiens qui en m'accueillant dans son laboratoire m'a ouvert les voies de la géologie moderne.
- Mr Dars, Professeur à la Faculté des Sciences de Nice, pour son appui et ses encouragements constants.
- Mr Ch. Parent, attaché de recherches au C N R S pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues, et l'aide qu'il m'a apporté en me fournissant notamment de nombreux échantillons et la possibilité de faire des rayons X.
- Mr R. Coulomb, ingénieur au CEA qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, et me permettre de m'initier aux techniques analytiques du déséquilibre radioactif.
- Mr J. Faucherre, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'a accordé ses conseils et m'a fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse.
- Mr Coquema, technicien au CEA, pour toute l'aide qu'il m'a apporté au début de ce travail
- Mr Ph. Bouysse ingénieur au BRGM qui m'a fourni mes premiers échantillons
- Mr Lacombe professeur au Muséum d'Histoire Naturelle , qui a bien voulu nous faire participer à une campagne du navire Océanographique Cédric Charcot
- l'Orstom qui m'a permis de faire cette thèse.

PLAN GENERAL

CHAPITRE I : LE DESEQUILIBRE

I) - Généralités

A) - Introduction

B) - Equation de Base

C) - Historique

II) - Les causes du déséquilibre

A) - Résumé des propriétés chimiques de l'U,
du Th, et du Pa.

B) - Déséquilibre entre U, Io et Pa

C) - Déséquilibre entre ^{234}U et ^{238}U

CHAPITRE II : LES CHRONOMETRES

I) - Chronomètres utilisables

A) - Equations

B) - Limites

II) - Modèles actuellement proposés

A) - Modèles fermés

B) - Modèles ouverts

CHAPITRE III : ANALYSE

I) - Méthode d'analyse

A) - Position du problème

B) - Séparation chimique des espèces

II) - Procédure de comptage

A) - Principe

B) - Spectrométrie α

C) - Essais de détermination de U et Th par
spectrométrie γ

CHAPITRE IV : RESULTATS

A) - Résultats expérimentaux

B) - Interprétation des résultats

CONCLUSION

CHAPITRE I. LE DESEQUILIBRE RADIOACTIF

I. Généralités

A) Introduction :

Les chaînes radioactives naturelles sont constituées d'une série d'éléments se désintégrant en cascades. La durée de mise en équilibre des chaînes dépend des radioéléments à vie les plus longues, soit essentiellement :

234 U T = 260.000 ans

230 Th T = 80.000 ans

231 Pa T = 34.000 ans

On démontre en effet, que la chaîne totale peut être schématisée par une chaîne réduite n' incluant que les radioéléments à vie longue et que sa dynamique est alors sensiblement la même que celle des chaînes complètes (à condition que les temps envisagés soient supérieurs à 1 000 ans).

Dans la nature divers phénomènes liés au couple érosion-sédimentation provoquent des déséquilibres entre U et Io, U et Pa et U 238 et U 234. On dit qu'il y a déséquilibre entre deux éléments X et Y d'une même chaîne lorsque la relation $\lambda_x^X = \lambda_y^Y$ n'est pas satisfaite.

X et Y , nombre d'atomes

λ_x et λ_y , constantes radioactives

La remise en équilibre qui est liée au temps, fournit un chronomètre pour les périodes récentes. Cependant, divers paramètres autres que le temps entrent en jeu, et nous verrons que seule une étude d'ensemble incluant le comportement géochimique de U 238, U 234, Io, Pa et Th 232 permet une interprétation correcte des résultats. Les radioéléments naturels considérés jouent donc aussi le rôle de traceurs géochimiques.

B) Equations de base

L'évolution des chaînes radioactives dérivant de l'uranium 238, l'uranium 235 et thorium 232 est régie par le système d'équations générales de la radioactivité

Le taux de désintégration d'un élément A est proportionnel au nombre d'atomes A présent (N_1)

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda N_1 \text{ dont l'intégration donne :}$$

$$N_1 = N_{1,0} e^{-\lambda t} \quad (1)$$

où N_1 est le nombre d'atomes à l'instant t

$N_{1,0}$ " " " " à l'origine

λ constante de désintégration (reliée à la période $T = \frac{0,69}{\lambda}$). Si l'isotope B auquel A donne naissance est lui-même radioactif, l'évolution de B sera décrite par :

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2), \quad N_2 \text{ nombre d'atomes de B}$$

l'intégration donne :

$$N_2 = N_{2,0} e^{-\lambda_2 t} + \frac{\lambda_1 N_{I,0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (3)$$

Si le produit A est pur à l'origine et si le produit B a une période courte par rapport à l'élément père A, on peut écrire :

$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_{I,0}}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (4)$$

au bout d'un certain temps lorsque $t \gg T$

$$\lambda_A N_A = \lambda_B N_B$$

Cet état est dit état d'équilibre séculaire.

C) Historique des études géochimiques portant sur le déséquilibre radioactif

Nous résumerons très brièvement les principales étapes du développement des recherches sur le déséquilibre radioactif

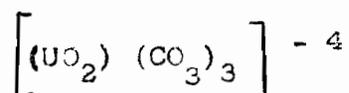
- 1896 - Découverte de la radioactivité par BECQUEREL
- 1902 - Marie CURIE Découvre le radium
- 1908 - JOLY montre que dans les sédiments marins la quantité de radium est supérieure à celle qui est nécessaire pour équilibrer l'uranium présent
- 1930 - PETERSON signale à nouveau cette anomalie, et en 1937 émet l'hypothèse que cet excès est dû au parent direct de Ra l'Ionium
- 1942 - PICCOT URRY constatent la décroissance plus ou moins régulière du Ra dans les sédiments en partant de la surface
- 1942 - URRY propose le premier modèle de chronomètre et donne les premières applications sédimentologiques.
- 1953 - ISAAC et PICCIOTTO mettent au point la première analyse directe de l'Ionium
- 1956 - BARNES, LANG, POTRAZ découvrent le déficit en ionium des calcaires coralliens
- 1958 - SACKETT POTRAZ ,montrent que le protoactinium présente les mêmes anomalies que l'ionium
GOLDBERG KOIDE reprenant une idée de PICCIOTTO développent la méthode basée sur le rapport $Io/Th\ 232$
- 1958 - SACKETT puis ROSHOLT (1962) proposent d'utiliser la décroissance conjuguée du Pa et de l'Io comme chronomètre
- 1959 - CHALOV puis CHERDINTSEV et al (1960), signalent que l'U 234 n'est pas en équilibre avec son père U 238 dans certains minéraux secondaires d'uranium et dans certaines eaux souterraines.
- 1962 - THURBER établit que dans les eaux de mer le déséquilibre U 234/U238 est général et que pour les mers ouvertes il est égal à 1,15.

II. Les causes géochimiques du déséquilibre

A) Résumé des propriétés chimique des éléments intéressants

1) L'uranium :

Il est l'homologue de W et Mo et comme pour ceux-ci la valence la plus stable et la plus caractéristique est VI, les autres valences courantes sont VI et IV. Dans les eaux de rivières ou de mer l'uranium s'hydrolyse rapidement et donne des complexes notamment avec l'ion carbonate.



Ce complexe possède une grande stabilité ($K = 4.10^4$ Mac Claine 1956) son importance est grande, il détermine pratiquement toute la géochimie de l'uranium. (fig 2-3).

2) Le thorium :

Le thorium est l'homologue Hf et Zr mais il est plus basique que ceux-ci conformément à sa position. Sa valence normale est IV.

Les hydroxides, très peu solubles, existent dans un grand domaine de pH (fig 5)

L' ionium (Th 230) est un isotope du thorium mais si ses propriétés chimiques sont les mêmes, leurs histoires géochimiques sont, nous le verrons, assez différentes.

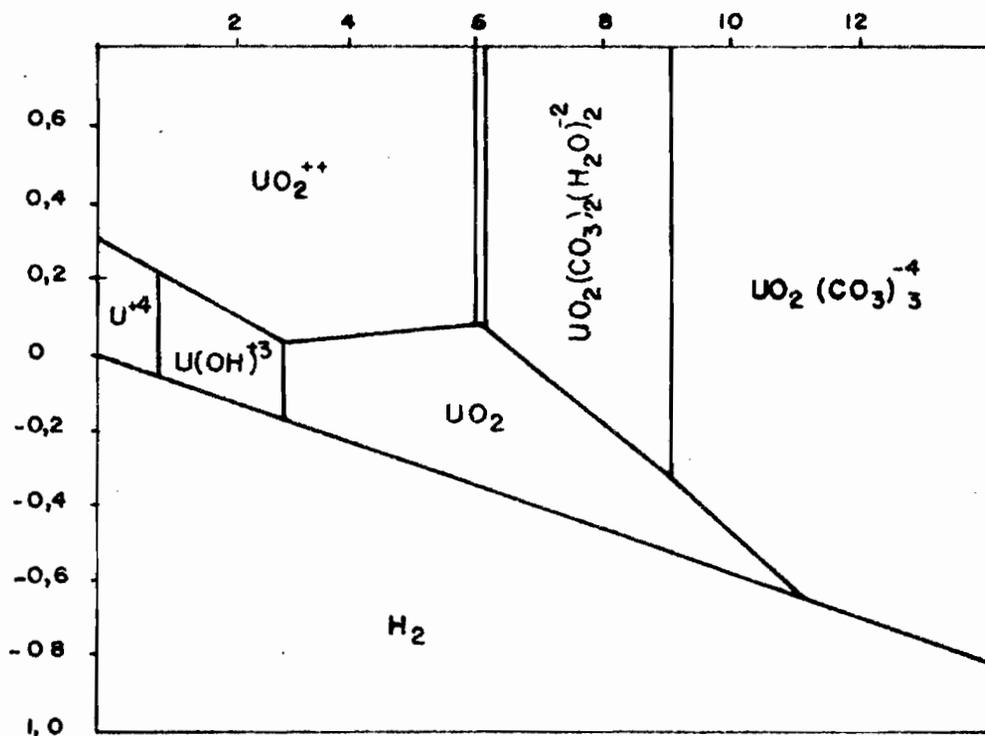


DIAGRAMME DE SOLUBILITE DE L'URANIUM DANS UNE EAU A 25°C SOUS UNE ATMOSPHERE ET UNE PRESSION EN CO₂ NORMAL

fig 2

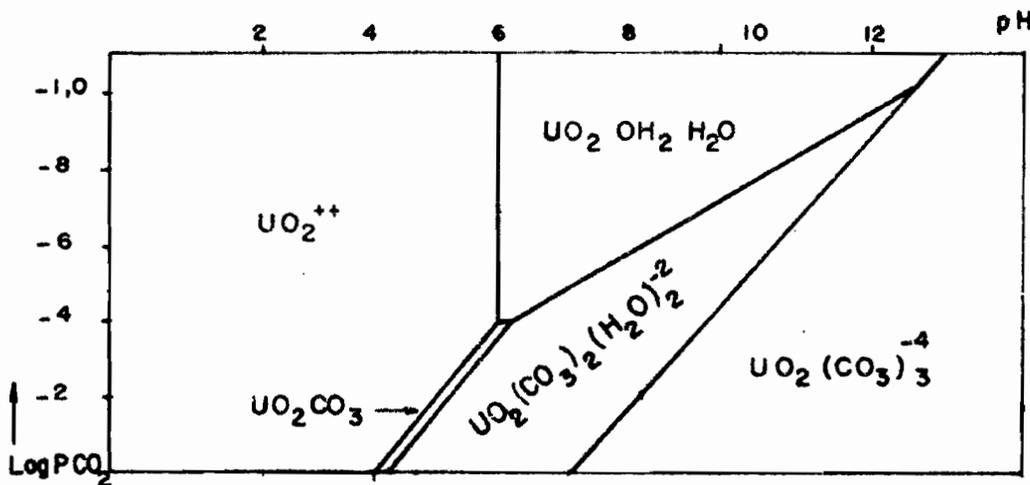
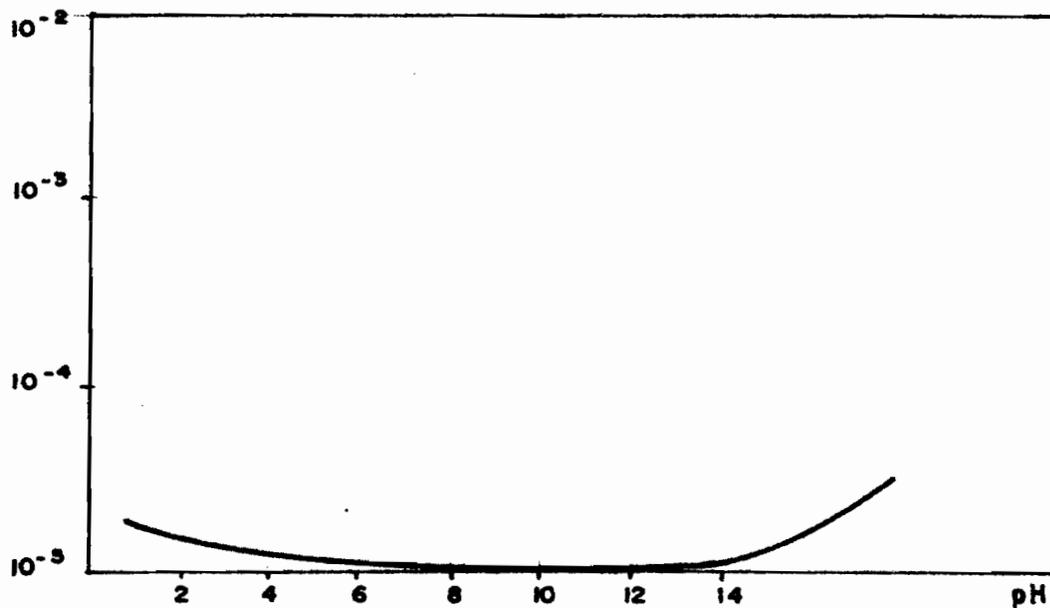


DIAGRAMME DE SOLUBILITE DE L'URANIUM EN FONCTION DE LA PRESSION EN CO₂ VALABLE POUR DES Eh > +0,3

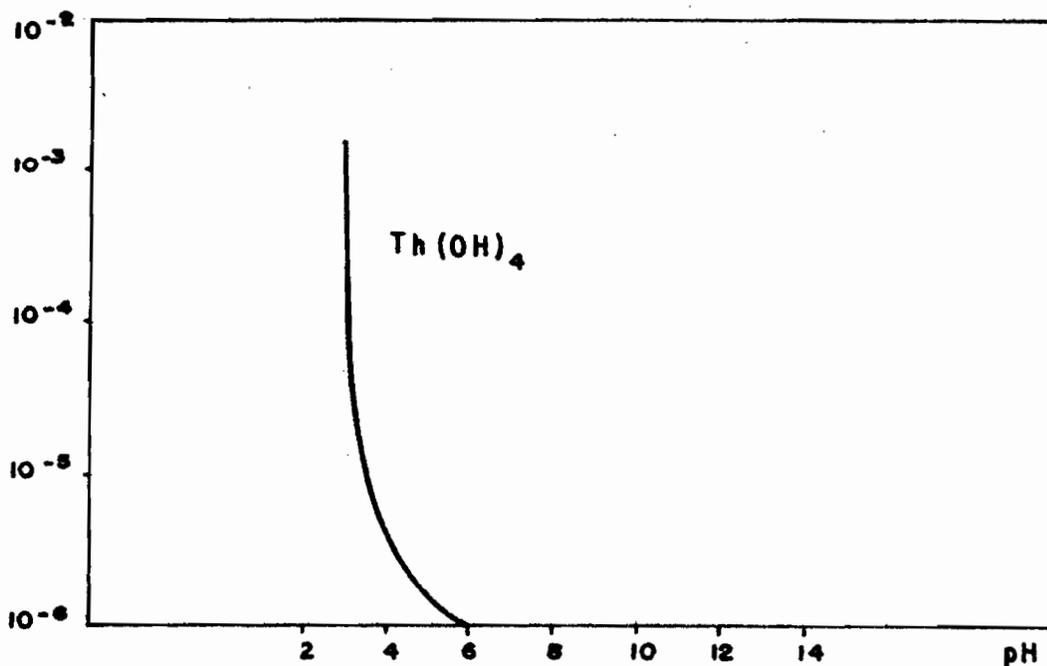
fig 3

d'après CARRELS-CHRIST



SOLUBILITE DES HYDROXIDES Nb et Ta
d après G.Charlot

fig 4



SOLUBILITE APPARENTE DE Th IV
EN FONCTION DU pH EN MILIEU Cl-N

fig 5

d après G.Charlot

3) Le protoactinium :

La valence fondamentale est V, il est l'homologue de Ta et Nb, certains caractères le rapprochent de Hf et Zr. Les caractères chimiques des éléments sont peu marqués ce qui a rendu leur étude très difficile.

Il est peu soluble de pH₀ à pH₁₄ (fig 4)

Les propriétés de Pa et du Th sont assez voisines il semble que leur comportement géochimique soit aussi très semblable.

B) Déséquilibre entre l'uranium, l'ionium et le protoactinium

La chaîne est composée d'éléments qui sont chimiquement différents et qui réagiront différemment aux sollicitations géochimiques.

On peut donc prévoir que lorsque une chaîne en équilibre radio-actif est soumise à un fractionnement chimique, cet équilibre sera détruit.

Cela se produit au laboratoire lorsqu'on traite chimiquement une roche mais aussi dans la nature lors des processus d'altération sédimentation notamment durant les temps les temps I et 3 de ces processus schématisés comme suit :

- 1 Altération de la roche
- 2 Transport
- 3 Piégeage
- 4 Dépôt

Les phénomènes qui affectent les temps 1 et 3 sont chimiques, en 2 et 4 ils sont mécaniques .

1) - Altération et transport

Au début de l'altération, le milieu étant généralement oxydant, l'uranium est évacué avec les autres cations solubles, alors que le thorium très insoluble, reste bloqué dans le milieu altéré . Les eaux de départ seront donc enrichies en uranium .

Le départ du thorium se fera très probablement sous des formes détritiques, inclus dans les fins débris cristallins, ce qui semble vérifié par le fait que dans les suspensions marines le Th 232 se trouve surtout dans la fraction détritique Kutnetsov et al (1964) .

Quant aux produits fils de l'uranium libéré, (Ie, Pa) on peut penser qu'adsorbés par les argiles détritiques, ils suivent le destin de celles-ci .

2) Sédimentation

Le temps moyen qui s'écoule entre le moment où l'uranium entre dans la mer, et celui où il est entraîné dans les mécanismes chimiques qui l'incorporent aux sédiments, est le temps de résidence . dans la mer .

Ce temps se définit ainsi (Golberg Koide 1958)

$$T = \frac{x_{edm}}{dx/dt}$$

x_{edm} concentration de x dans la mer

dx/dt taux de x entrant dans la mer

En prenant pour concentration 2.10^{-3} mg/l (Picciotto 1960)
le temps de résidence de l'uranium est de 500.000 ans.

Pour le thorium (conc. 5.10^{-8}) par contre, on
obtient 350 ans (Starik et al 1959) et pour le protoactinium,
Moore Sackett 1954 donnent 140 ans.

Les isotopes du thorium sont donc rapidement
"piégés" par absorption sur les argiles, les hydroxides et
peut-être par le plancton (Kutnetsov, Legin, Lisitsyn, Symonyak
1964).

Cette fraction piégée par les suspensions, est
celle qui naît de l'uranium dans la mer. D'après Goldberg 1961
elle représenterait plus de 80 % de la totalité de 10 et 238
présent.

La conséquence de "l'enlèvement" rapide de l'eau
de mer ^{des} isotopes fils, est un enrichissement des sédiments
superficiels par rapport à l'uranium. Cet enrichissement sera
d'autant plus fort que la fraction détritique sera plus faible.

On peut donc conclure que l'excès sera plus fort
dans les sédiments du large que dans les sédiments côtiers.

Au contraire, les calcaires construits par les
organismes dont le mode de vie est indépendant du fond, et qui
sont donc équilibrés isotopiquement avec la mer présentent un

déficit en ionium et protoactinium

C. Déséquilibre entre l'uranium 234 et l'uranium

Ainsi que nous l'avons dit dans l'historique, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ est souvent déséquilibré, que se soit dans les eaux de rivière ou dans les roches altérés et les sédiments. Ce déséquilibre est surprenant puisque ^{234}U et ^{238}U sont isotopes du même élément et sont de masses élevées.

Pour l'expliquer il faut examiner le problème à deux échelles différentes.

L'échelle atomique nous permettra de comprendre les causes internes de ce fractionnement isotopique, on passera ensuite au cycle érosion-sédimentation, afin d'y rechercher la raison des valeurs observées.

1) Mécanismes possibles

Dans la filiation $^{238}\text{U} \longrightarrow ^{234}\text{U}$, on trouve deux éléments fils intermédiaires à vie très courte, et c'est dans le déroulement de cette filiation que doit se placer le mécanisme perturbateur. On en a donné deux explications.

a) Effet de recul :

Lorsque ^{238}U se désintègre, il émet un α , le noyau nouvellement formé (^{234}Th), subit un recul, contre coup du départ de α . L'énergie de recul du noyau est faible. On peut la calculer:

$$E_r = \frac{m_\alpha}{A} E_\alpha$$

m masse de α

E énergie de α

A masse du noyau

Cependant ce déséquilibre n'affecte que les milieux où les cristaux sont altérés ou peu formés. L'énergie de recul peut alors être suffisante pour dégager le Th 234 qui donnera au bout de peu de temps, un U 234 libéré.

b) Phénomène d'oxydo-réduction (Rosholt)

Dans un milieu réducteur les U ont la valence IV et ne sont pas mobiles. Si le milieu devient légèrement oxydant les U 234 qui naissent dans ce milieu devraient prendre la valence VI plus rapidement que U 234 ou U 238 déjà présent, car U 234 néoformé qui subit au moment de sa naissance des perturbations nucléaires et électroniques doit être plus sensible à l'état du milieu.

U 234 néoformé migrera donc plus facilement.

Remarquons que dans le premier cas, un milieu oxydant est nécessaire pour que l'évacuation de U 234 dégagé soit possible. Dans les deux cas les effets d'un milieu très oxydant doivent rendre négligeables ceux des deux mécanismes exposés.

2) Possibilité d'action des deux mécanismes :

a) - Rosholt a présenté plusieurs cas de déséquilibre dans l'altération des gisements d'uranium pour lesquels les deux mécanismes sont possibles. (Rosholt, Shields, Garner 1963), Rosholt, Garner, Shields (1965).

b) Sur le déséquilibre de l'eau de mer deux théories ont été proposées.

- Ce déséquilibre est la conséquence du fractionnement lors de l'altération. Les fleuves très déséquilibrés en faveur de U 234 arrivent dans la mer.

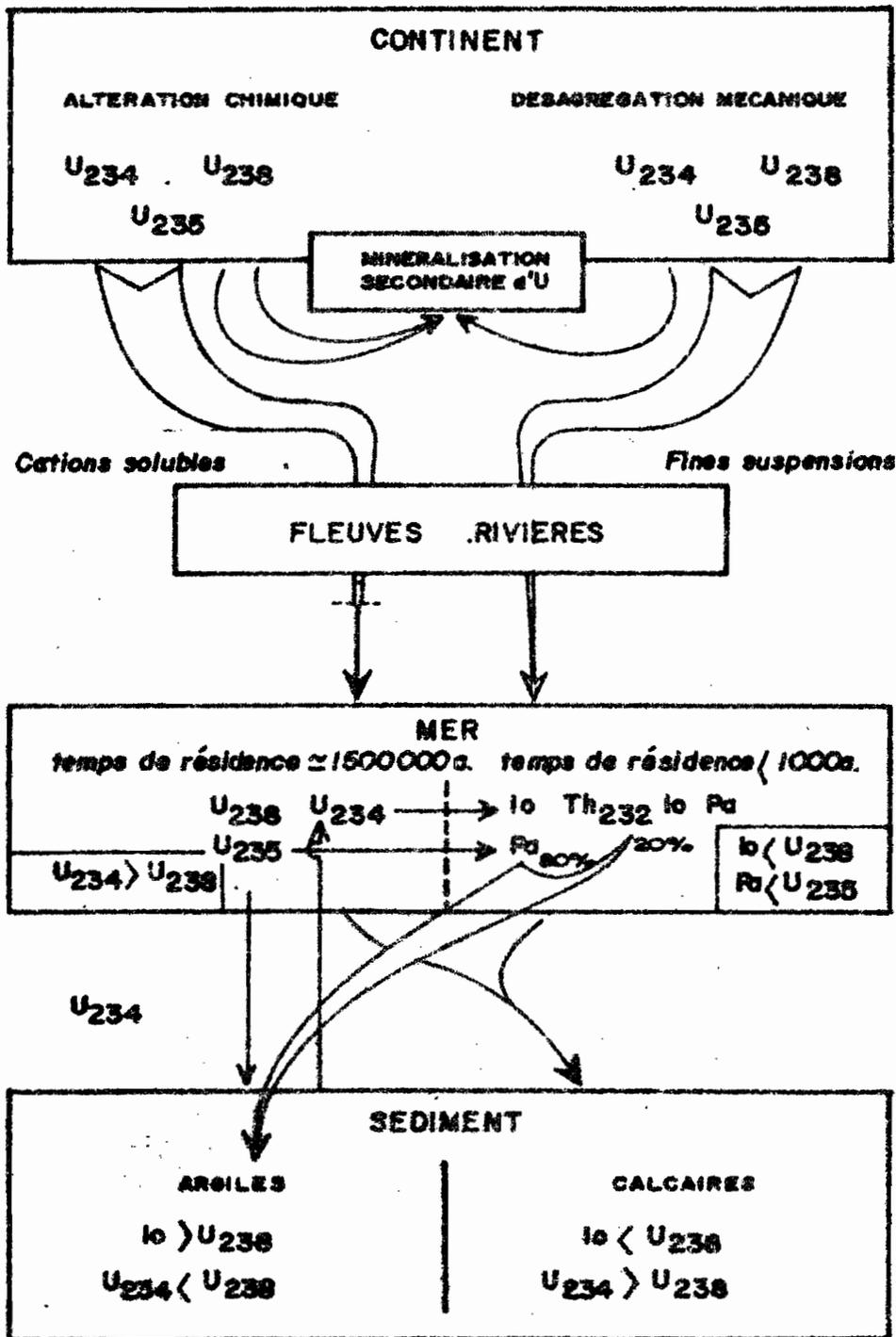
La balance s'établit alors autour de 1,15 en moyenne.

- Le modèle proposé par Teh Lung Ku pour expliquer le déficit du 234 U en profondeur implique la diffusion d'une partie du 234 U produit dans le sédiment. Cette partie est rejetée hors du sédiment et provoque le déséquilibre de l'eau de mer. L'influence des apports fluviaux serait réduite par la précipitation de l'uranium dans les estuaires. En faveur de cette hypothèse KU cite les travaux de Bien et al (1958) sur la précipitation de la silice, et l'enrichissement souvent signalé des sédiments d'estuaire en uranium.

Nous reviendrons sur ce problème dans l'interprétation des résultats.

Notons que les calcaires (coraux), ne présentent pas de déficit en 234, le rapport 234 U / 238 U y décroît assez régulièrement de 1,15 à 1 (Thurber 1963).

L'ensemble des fractionnements lors du cycle érosion-sédimentation est schématisé fig 6



SCHEMA GENERAL — Les isotopes du Thorium et de l'Uranium dans l'altération sédimentation

fig 6

CHAPITRE II. LES CHRONOMETRES

I) Chronomètres utilisables

A) Equations

La remise en équilibre étant une fonction bien définie du temps, on pourra *dater* le moment où la perturbation a cessé c.a.d. le moment où le milieu est devenu clos.

On peut écrire l'équation (3) sous la forme suivante : (équation en activité)

$$[F] = [F_0] e^{-\lambda_F t} + [P_0] (1 - e^{-\lambda_F t}) \quad (6)$$

où $[F]$ est l'activité du fils au temps présent

$[F_0]$ " " " à l'origine

$[P_0]$ " " du père "

λ_F est la constante radioactive de l'élément fils.

On peut écrire l'équation (6) sous la forme

$$[F] - [P_0] = [F_0] e^{-\lambda_F t} + [P_0] (1 - e^{-\lambda_F t}) - [P_0]$$

soit $[F] - [P_0] = ([F_0] - [P_0]) e^{-\lambda_F t}$, (6 a)

ou $[F_0] - [F] = [P_0] - [F_0] e^{-\lambda_F t} - [P_0] (1 - e^{-\lambda_F t})$

soit $[F] - [P_0] = ([P_0] - [F_0]) (1 - e^{-\lambda_F t})$, (6 b)

L'équation (6 a) décrira l'évolution radiogénique d'un élément fils dans une milieu appauvri en élément père (Fig⁷a) ou enrichi en cet élément fils (fig⁷d)

L'équation (6 b) décrit l'évolution du fils dans un milieu appauvri en cet élément (fig⁷ c) ou enrichi en élément père (fig⁷ b).

Notons que sur les figures nous avons supposé que les dépôts se faisaient en totalité ou que les milieux récepteurs étaient dépourvus de tout élément, ceci dans un but de simplification.

B) Limite d'utilisation

Le père ayant une longue période, on admettra que sa teneur est constante pendant le temps envisagé et on écrira $P = P_0$. On verra que le véritable problème est l'estimation de F_0 .

La période ($T = \frac{0,69}{\lambda}$) a été calculée par divers auteurs et les valeurs dont nous nous servons sont celles qui sont le plus couramment utilisées.

On peut voir, d'après l'équation 3 ou 6 qu'au bout d'un temps égal à 7 fois la période du fils, l'activité de celui-ci est égale à 1 % près à celle du père et que au bout de 4 périodes l'équilibre est réalisé à 6 % près, ce qui est de l'ordre des erreurs faites sur la mesure des éléments pères et fils et fixe en pratique les possibilités d'utilisation.

Ainsi ^{234}U avec une période de 260 000 ans, nous permettrait d'explorer environ 1 000 000 d'années, l'ionium avec 80 000 ans serait utilisable sur 300 000 ans, et le protoactinium avec 34 000 ans, sur 100 000 ans.

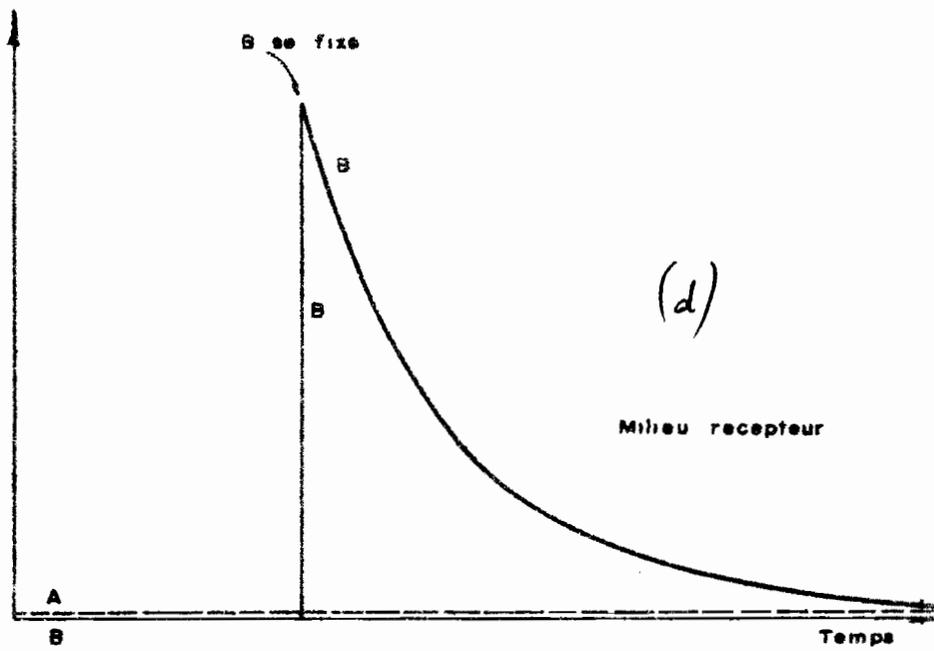
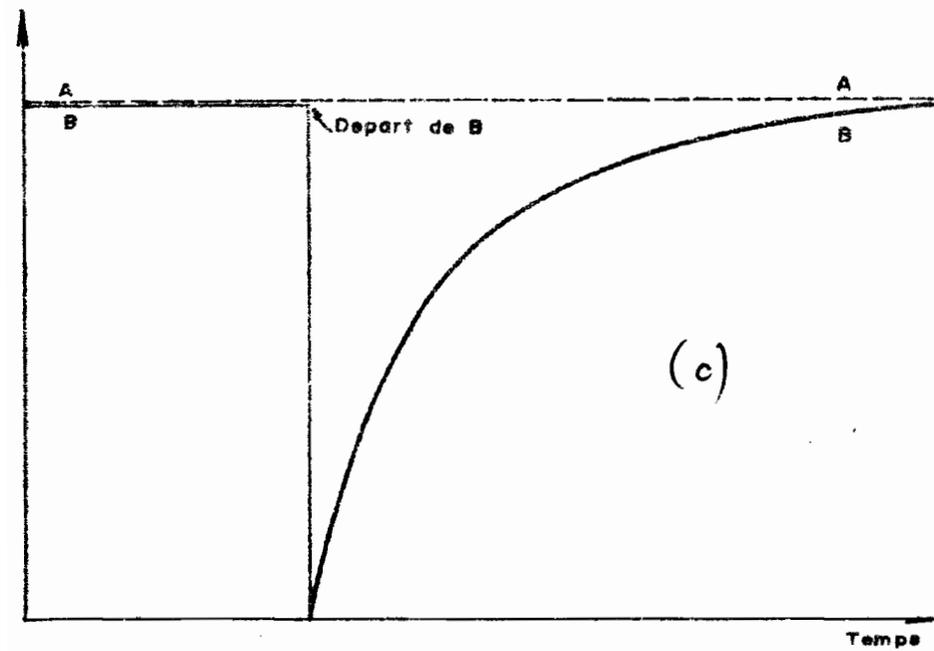
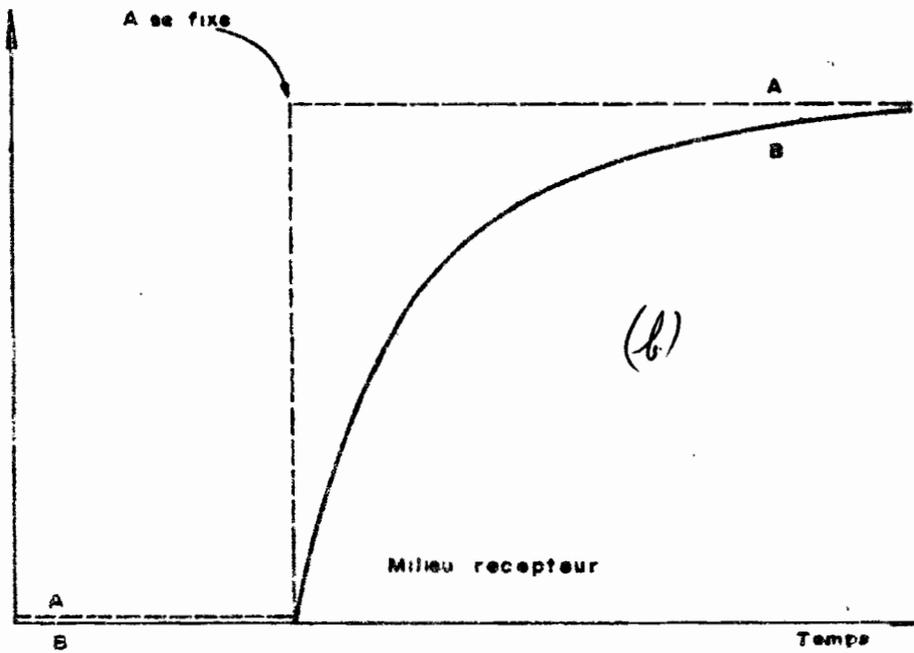
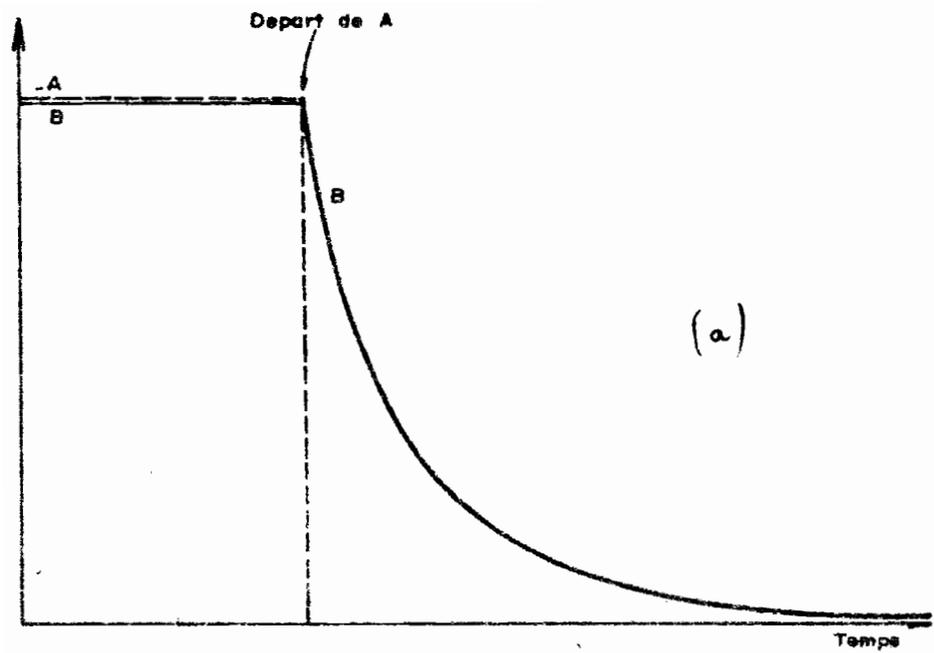
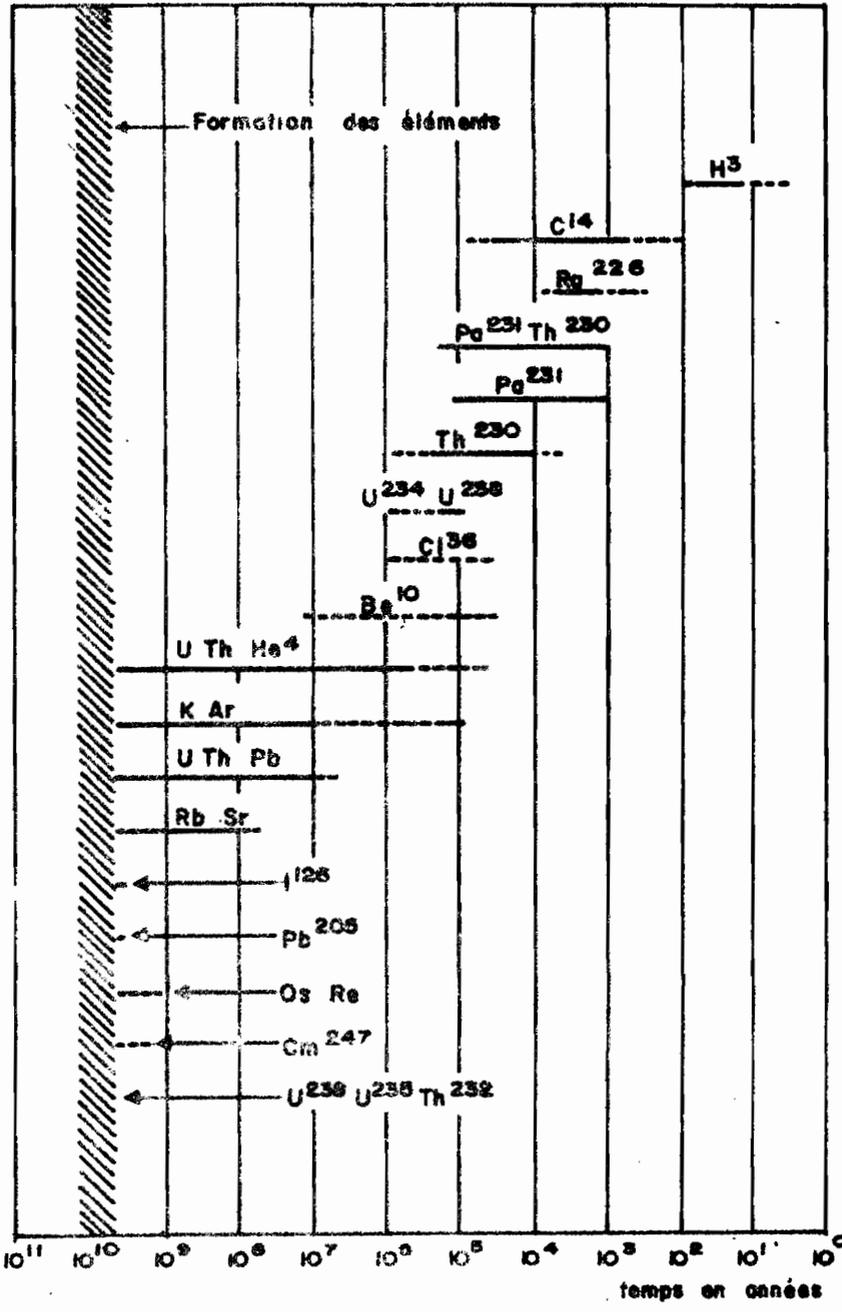


fig 7

Le domaine d'utilisation de ces méthodes est peu étendu si on le compare à d'autres méthodes (fig. 8), mais elles sont irremplaçables pour l'étude du quaternaire (fig. 9), et pour l'étude du phénomène d'altération sédimentation .



—— Méthodes appliquées
 - - - Méthodes applicables théoriquement

fig 8 DOMAINE D'APPLICATION
 DES DIVERSES METHODES CHRONOMETRIQUES

AIRE ALPINE	TERMINOLOGIE GENERALE		PERIODE	TRANSGRESSIONS		DOMAINE DES METHODES CHRONOMETRIQUES
POST GLACIAIRE	POST GLACIAIRE		HOLOCENE	FLANDRIEN		
WURM 3	LGI ₃	DERNIERE GLACIATION	SUPERIEUR	MONASTIRIEN 25 m	23 000	C ¹⁴ ↓ Pa ↓ R/10 ↓ 10 ↓ U 234 ↓
WURM 2	LGI ₂				72 000	
WURM 1	LGI ₁				115 000	
INTERGLACIAIRE WURM RISS	LIG1				DERNIER INTERGLACIAIRE	
RISS 2	PGI ₂	PENULTIEME GLACIATION	MOYEN	TYRRHENIEN 32 m	187 000	PLEISTOCENE
RISS 1	PGI ₁				230 000	
GRAND INTER GLACIAIRE	PIG1				PENULTIEME INTERGLACIATION	
MINDEL 2	ApGI ₂	ANTEPENULTIEME GLACIATION	INFERIEUR	MILEZZIEN 60 m	435 000	
MINDEL 1	ApGI ₁				476 000	
PREMIER INTERGLACIAIRE	ApGI				ANTEPENULTIEME INTERGLACIATION	
GUNZ 2	EGI ₂	PREMIERE GLACIATION	VILLAFRANCHIEN	SICILIEN 100 m	550 000	
GUNZ 1	EGI ₁				590 000	
DONAU 3						
DONAU 2						
DONAU 1					1000 000	
					1500 000	

LE QUATERNAIRE — D'APRES ZEUNER (modifié)

fig 9

II. Modèle actuellement proposés.

Nous laisserons de côté les sédiments calcaires et nous limiterons cette étude aux sédiments argileux.

Parmi les méthodes exposées nous distinguerons :

1) - celles qui reposent sur l'hypothèse du milieu clos pour les isotopes utilisés - modèles fermés

2) - celles qui tiennent compte de la possible migration de ces isotopes - modèles ouverts.

A) Modèles fermés

1. Méthode à l'ionium

C'est la plus ancienne méthode fondée sur le déséquilibre. Si nous ne considérons que l'ionium en excès, sa décroissance est celle d'un élément radioactif isolé.

$$I_o \text{ total} = I_o \text{ excès} - I_o \text{ en équilibre avec U}$$

$$I_o \text{ excès} = I_{o, \text{ excès}} e^{-\lambda t}$$

On ne peut savoir quelle est la valeur de $I_{o, \text{ excès}}$, on ne peut que l'estimer

On suppose que les vitesses sédimentaires sont restées faibles, et que la quantité d'ionium incorporable au sédiment n'a pas varié depuis 300 000 ans; d'autre part, qu'il n'y a pas de migration de l'ionium, ni d'apports détritiques ou volcaniques.

Ces suppositions admises, on peut écrire que la teneur en ionium des couches sommitales est restée constante depuis au moins 300 000 ans

Cette méthode n'a pas toujours donné de bons résultats essentiellement pour deux raisons :

- la détermination de l'ionium se faisait grâce au radium (fils direct de Io), avec lequel on le supposait en équilibre séculaire. Or, le radium a un comportement très capricieux (Vernadsky 1934 l'avait déjà signalé), et malgré sa très courte période cet équilibre est rarement réalisé.

- Elle est très sensible aux irrégularités de la sédimentation

2. -Ionium "Corrigé" :

C'est pourquoi en même temps que se développaient les techniques d'analyses directes de l'ionium, divers perfectionnement ont été proposés notamment ceux qui tendent à supprimer les effets dus à la sédimentation

- Baranov, Kuzmina (1954), supposant que l'adsorption se faisait sur les hydroxydes de manganèse et de fer pensèrent que l'incorporation était d'autant plus forte que la quantité d'hydroxydes présents était plus élevée,

- Picciotto, Wilgain (1954), proposèrent d'utiliser le rapport Io / Th^{232} . Cette méthode a été très largement utilisée, aussi nous l'étudierons en détail :

Les meilleures évaluations de la méthode ont été faites par Goldberg et Koide (1958-1961)

- constance du rapport $Io/^{232}Th$
- pas d'apport détritiques ou volcaniques
- pas de migration dans le sédiment des éléments envisagés

Les comportements géochimiques de Io et $Th\ 232$ doivent être semblables puisqu'ils sont isotopes et qu'il n'y a pas de fractionnement pour des masses atomiques aussi élevées.

Le ^{232}Th peut être assimilé à un élément stable ($T \gg t$ ~~1~~ période très grande devant le temps d'utilisation) les variations des teneurs en ^{232}Th dans une carotte "trahiront" donc les variations des teneurs en Io lors du dépôt.

En résumé les courbes obtenus par le logarithme des points $Io/^{232}Th$ pour les divers niveaux de carottes de sédiments forment trois groupes principaux (fig. 10) Goldberg, Koide).

- A. Droite de décroissance pure qui est le cas idéal
- B. Droite de décroissance avec ^{rupture de} ~~une~~ pente lorsqu'il se produit ^à un niveau quelconque un changement de sédimentation
- C. Palier puis décroissance normale linéaire .

Pour Goldberg , cette dernière perturbation serait due au barattage des sédiments superficiels par les courants ou les vagues marins alors que pour Aldmodovar (1960), il existe un coefficient de diffusion décroissant exponentiellement avec la profondeur. Tapedalli Sarma parle de pseudo diffusion (1963).

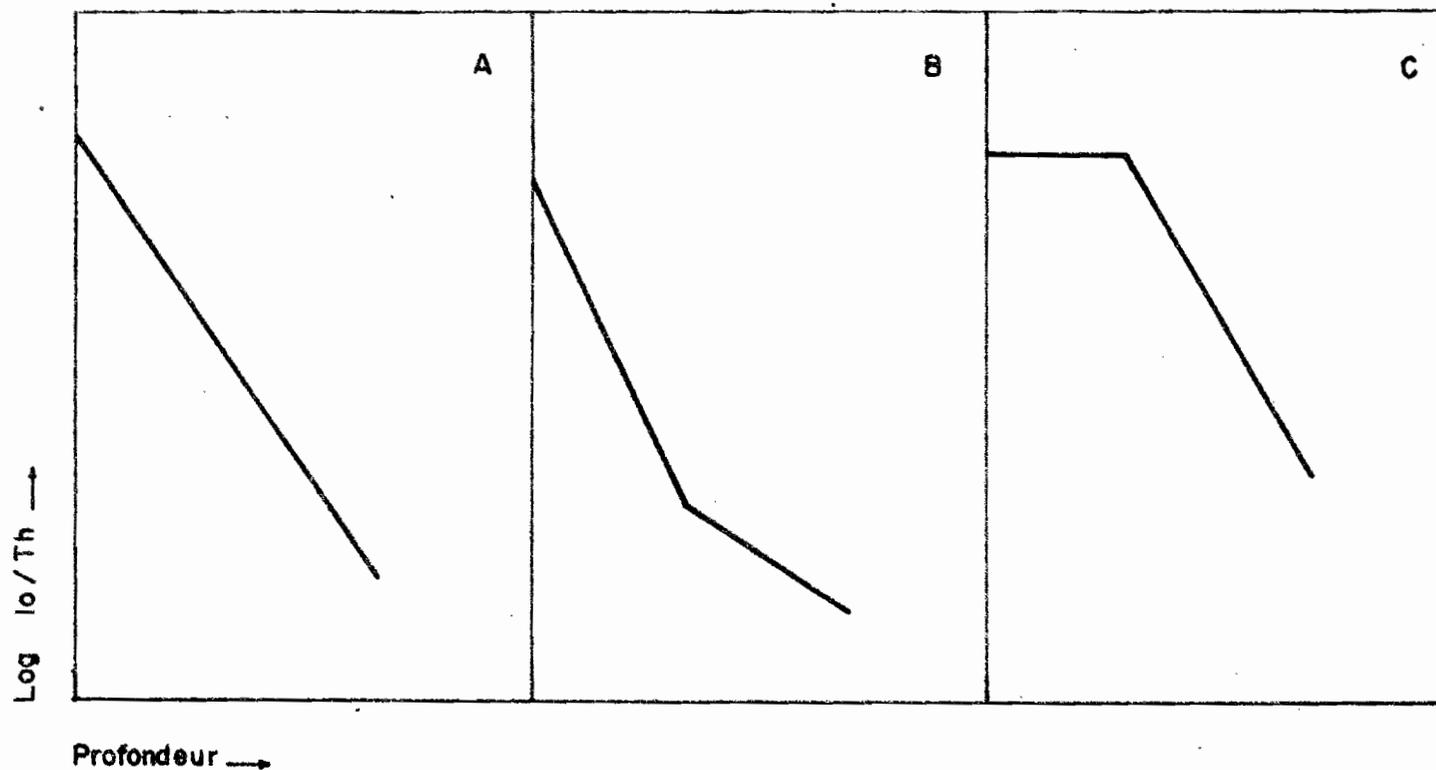


fig 10 TYPES DE COURBES DETERMINES PAR LES POINTS $\frac{I_0}{Th}$ DANS UNE CAROTTE

Les résultats obtenus par cette méthode ne concordent pas toujours, soit parce que l'analyse chimique n'était pas menée de la même façon (lessivage à Hcl conc. ou attaque complète) soit tout simplement parce que les hypothèses de bases ne sont pas réalisées.

En effet, la teneur d'une couche superficielle en isotopes du thorium dépend de 3 facteurs qui sont d'ailleurs assez liés :

- possibilités d'incorporation (capacité du piège)
- dilution par le sédiment (volume du dépôt)
- teneurs de la couche d'eau surincombante.

Les deux premiers facteurs affectent de la même façon l'Io et le ^{232}Th , si ces deux éléments sont dans le même état chimique, c'est peu probable, le ^{232}Th étant surtout amené par le détritique fin et l'ionium produit dans la mer par l'uranium, s'absorbant rapidement sur les suspensions marines, ainsi que nous l'avons vu.

D'autre part, le troisième facteur qui se rattache à la première supposition demande une constance du rapport Io/Th 232 qui n'est sans doute pas réalisée. Nous avons vu que la majorité de Io naissait de U, or, celui-ci reste dans la mer pendant 500 000 ans en moyenne contre moins de 1 000 ans au thorium. Il y a donc, une très grande différence entre l'époque qui donne les rapports d'uranium d'un niveau et celle qui donne les rapports en thorium de ce même niveau.

Qui plus est, le temps de résidence de ^{232}Th est de l'ordre du temps de mélange des masses d'eaux océaniques, il ne pourra donc y avoir une teneur homogène en ^{232}Th et surtout aucune variation parallèle aux teneurs en U.

Les variations de ^{232}Th et de I_0 sont donc indépendantes dans le temps et dans l'espace.

Il peut cependant y avoir une exception pour le centre des grands océans, où le brassage des eaux est important. Cela peut expliquer les bons résultats de Goldberg et Koide.

Enfin il faut signaler la possibilité de correction qu'ont proposé Kutnetsov et al, qui ont montré l'existence d'un coefficient de corrélation maximum entre l' I_0 et les constituants majeurs du protoplasme du plankton à savoir :

$$P + C \text{ org.} + \text{Fe} + \text{Ca Co}_3 = K$$
$$\text{soit } \frac{\text{I}_0}{K} = \left(\frac{\text{I}_0}{K}\right)_0 e^{-\lambda t}$$

3. Méthode Io/Pa

a) L'Ionium et le protoactinium présentent une ressemblance géochimique très marquée, tous deux sont fils de 2 isotopes de l'uranium qui dans la nature ont toujours le même rapport d'abondance. On a donc cherché à utiliser leur décroissance (ou leur croissance) conjuguée comme chronomètre.

La période du rapport Pa/Io est de 60 000 ans, on pourra donc l'utiliser sur environ 200 000 ans.

Pour utiliser la méthode à l'ionium il fallait supposer que l'ionium s'était déposé avec la même teneur que les dépôts actuels, ou corriger les variations éventuelles de cette teneur par divers artifices. Dans la méthode Io/Pa il faudra supposer que l'ionium et le protoactinium se sont déposés dans un rapport toujours constant.

On peut ajouter : pour un bassin océanique donné, ce qui réduit encore la supposition.

b) On peut donner, à ce rapport une valeur arbitraire calculée à partir de l'équation de production de ces deux éléments par l'uranium, en posant que leur temps de résidence est inférieur à 1 000 ans. l'équation utilisable s'écrit alors ainsi (Rosholt et al 1961).

$$T = 8,66 \left(2,33 \frac{Io - U}{Pa - U} \right) \cdot 10^4$$

Pa et Io sont exprimés en équivalent uranium (c'est la quantité d'uranium avec laquelle x ppm de Io ou Pa est en équilibre).

Cette méthode, intéressante pour les grands océans, est peut-être trop rigide lorsque l'on applique à des sédiments proches des continents, ou l'intervention du détritique est très marquée.

B) Modèles ouverts

1) Diffusion de l' ²³⁴ U dans la méthode ²³⁰U/²³⁸ U

Dans les calcaires marins le rapport décroît de 1,15 à 1, alors que dans les sédiments argileux le rapport descend en dessous de 1 puis revient normalement en équilibre Teh-Lung-Ku (1964).

Pour décrire mathématiquement l'allure de la variation du rapport ²³⁴ U/²³⁸ U avec la profondeur cet auteur a proposé une équation pour laquelle il distingue trois fractions d'U ²³⁴.

- une fraction qui se dépose avec ²³⁸ U, et qui se comporte de la même façon que celui-ci.

- pour le ²³⁴ U qui naît dans le sédiment, une fraction qui reste bloquée,

- et une fraction qui est libérée et qui va migrer.

La concentration dans un niveau peut être décrite comme suit :

$$\frac{\lambda C}{P} = 1 + \left[\frac{\lambda C_0}{P} - (1 - F_m) \right] e^{-\lambda x/s} - F_m \exp\left(-\left(\frac{S^2}{4D^2} + \frac{\lambda}{D} \right) x \right)$$

ou $C = C_1 + C_2$ C_1 concentration de la fraction de ²³⁴ U immobile

C_2 concentration de la fraction de ²³⁴ U mobile

F_m : fraction de ²³⁸ U dont le fils ²³⁴ U produit in-situ est mobile

P : taux de production de ²³⁴ U

- λ constante radioactive de ^{234}U
- x profondeur dans la carotte
- S taux de sédimentation
- D coefficient de diffusion

En faisant varier les 3 paramètres, D , S on peut ajuster la courbe définie par cette équation aux points expérimentaux dans un diagramme où l'on porte en ordonnée $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et en abscisse la profondeur dans la carotte.

Les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés par les autres méthodes, au moins pour la période où on peut les comparer, cette méthode ayant une durée d'application plus étendue.

2) Diffusion de l'Ionium et du protoactinium ou de l'uranium dans les méthodes Io/u Pa/U .

L'insolubilité presque totale des hydroxydes du Pa à tous les pH, permet d'affirmer que sa migration est impossible.

Par contre, certains auteurs ont suggérés qu'il pouvait y avoir migration de l'Ionium dans les sédiments (Sackett 1964), en se basant sur le fait que les âges obtenus par les méthodes Io/u et Pa/U sur un même niveau, ne concordent pas toujours.

La migration de ^{238}U a servi de base à un modèle que Rosholt (1967) a présenté récemment pour la datation de coquilles fossiles.

Dans les sédiments argileux, la migration de ^{238}U est peu probable, seule la fraction contenue dans l'eau interstitielle y peut être sujette .

a) Allègre (1964) à propos de minéralisations uranifères récentes a montré que l'on pouvait étendre au couple $\text{Ie} / ^{238}\text{U}$ et $\text{Pa} / ^{238}\text{U}$, la méthode de calcul graphique Concordia préconisée par Arhens puis Wetherill (1956), pour les systèmes Uranium plomb .

Nous avons :

$$\text{Ie} / ^{238}\text{U} = \frac{^{238}\text{Ie}}{^{238}\text{Ie}_0} (1 - e^{-\lambda_{\text{Ie}} t})$$

$$\text{Pa} / ^{238}\text{U} = K \frac{^{238}\text{Pa}}{^{238}\text{Pa}_0} (1 - e^{-\lambda_{\text{Pa}} t})$$

$$\text{avec } K = \frac{\lambda_{^{238}\text{U}}}{\lambda_{^{235}\text{U}}} \cdot \frac{I}{I_{37}}$$

Ces minéralisations sont formées par la migration de l'U à partir d'un gisement principal . Or, les âges donnés par les deux méthodes ne coïncident pas dans de nombreux cas .

Considérons un diagramme Ie/U , Pa/U . Dans ce diagramme les équations ci-dessus définissent une courbe, lieu des points où les âges concordent et que nous appelons Concordia .

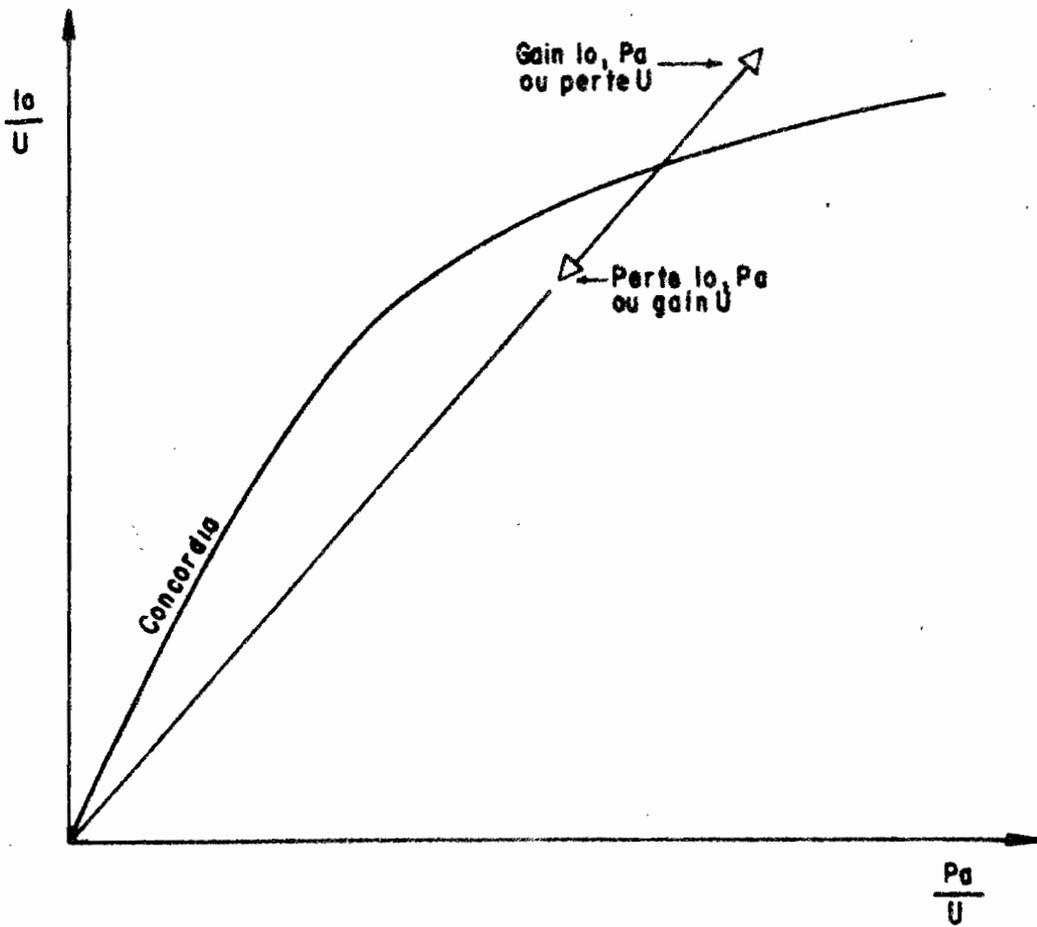
Allègre a montré que, pour une population de minerais secondaires qui a subi une crise d'altération, les points représentatifs des minéraux, quelle que soit l'intensité d'altération qu'ils aient subie, s'alignent sur une droite dont la première intersection avec la Concordia donne l'âge de la minéralisation et la seconde l'âge de la crise .

D'autre part, la position des points représentatifs en dessus ou en dessous de la Concordia, permet de savoir si la crise a provoqué un départ d'U ou de Io et Pa (fig. II), ou une arrivée de ces éléments.

Cette méthode est d'un grand intérêt, elle peut être étendue à d'autre milieu, par exemple à une population de fossiles, et même d'une façon différente aux carottes de sédiments argileux.

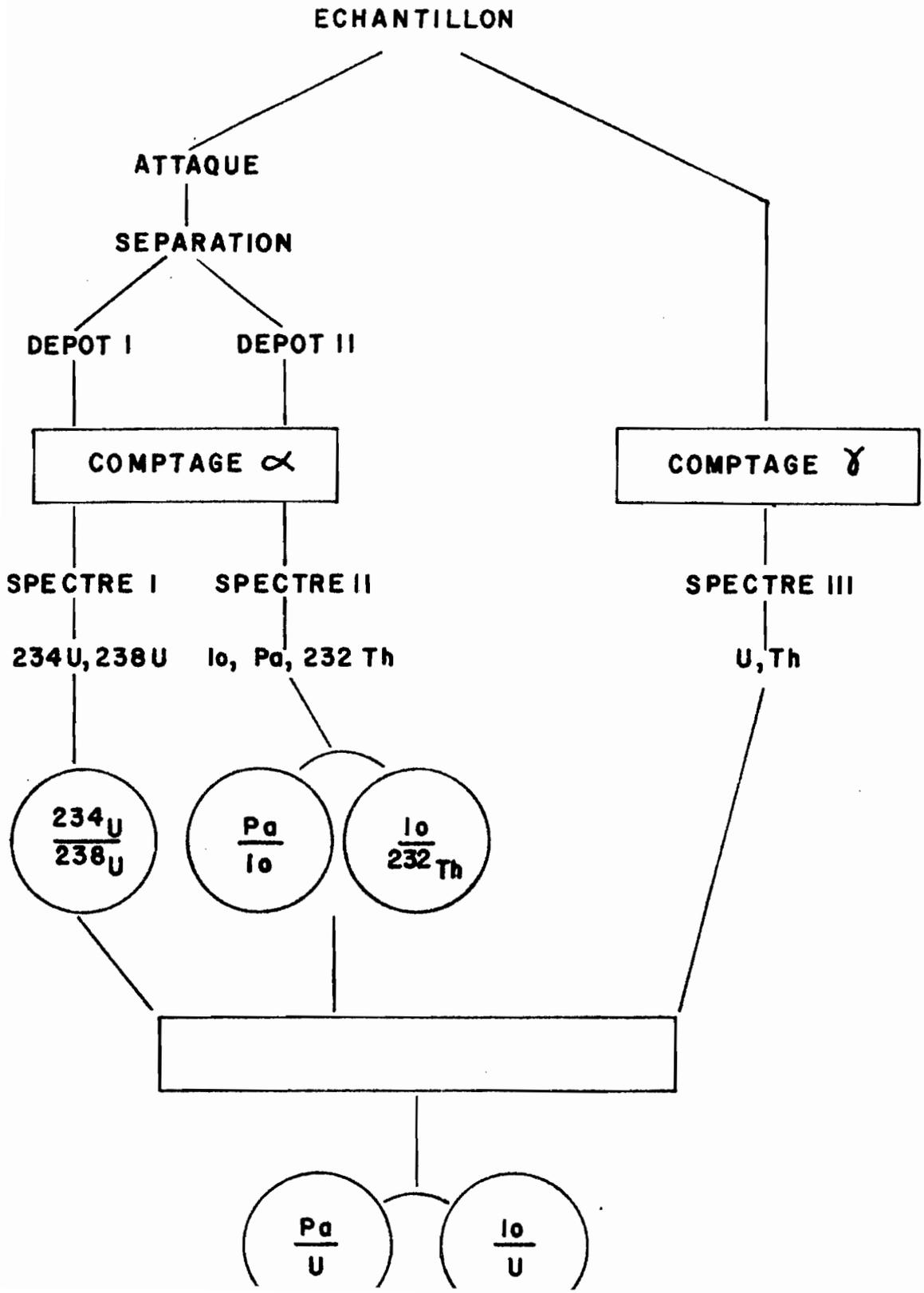
Dans le premier cas, on peut expliquer la discordance par une diffusion de l'uranium.

Dans le deuxième cas, par une variation des conditions à l'origine. (Publication avec C. Allègre en cours).



CONCORDIA i_0/P_a fig 11

PROCEDURE DE COMPTAGE *fig 12*



CHAPITRE III. ANALYSE RADIOCHIMIQUE

(schématisée figure I2)

I. Méthodes d'analyse

A) Position du Problème

Il faut mesurer les rapports :

$\frac{234 \text{ U}}{238 \text{ U}}$, $\frac{I_0}{232 \text{ th}}$, $\frac{Pa}{I_0}$, $\frac{I_0}{U}$, $\frac{Pa}{U}$ suivant les méthodes que l'on

veut utiliser par la suite.

L'abondance des descendants de 238 U et 235 U est très faible en valeur absolue, par contre leur activité est comparable à celle du produit père puisque :

$$\lambda_P = \lambda_I F_1 = \lambda_2 F_2 = \dots\dots\dots$$

Tous les éléments cités sont des émetteurs α ce qui nous permettra d'utiliser , pour établir les rapports isotopiques la spectrométrie de préférence à la spectrométrie de masse.

Avant le comptage, il faut séparer chimiquement les thorioms des uraniums qui interféreraient lors de la mesure.

Notons , que les rendements d'extraction au cours de cette chimie préalable n'ont pas besoin d'être de 100 % puisque nous travaillons

sur des rapport, néanmoins, il faut chercher à les rendre optimum sinon les temps de comptages deviennent très longs.

Cependant, si nous voulons comparer entre eux les isotopes du thorium et de l'uranium il faudra :

a) soit connaître ces rendement d'extraction et pour cela on utilise la méthode de la dilution isotopique. On ajoute au début de la manipulation un traceur dont l'activité spécifique est connue.

b) soit connaître la valeur absolue du rapport uranium sur thorium avant la manipulation ce que nous avons essayé de faire par spectrométrie γ

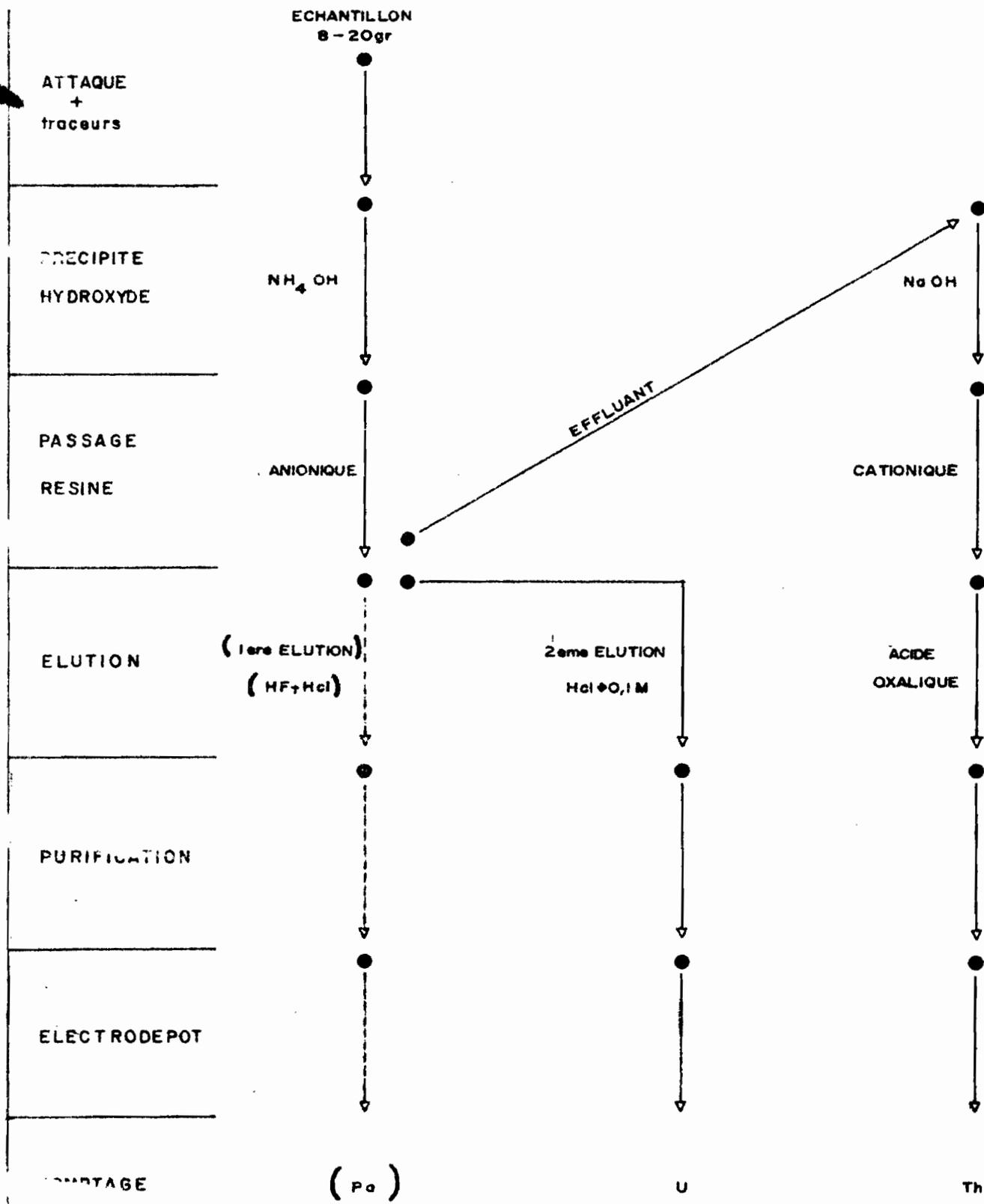
La méthode analytique contient donc trois étapes :

- 1) - Séparation chimique des espèces
- 2) - Le comptage α de ces espèces séparées
- 3) - Le comptage γ des échantillons sans **séparation chimique**

B) Séparation chimique des espèces

(Schéma fig I3)

L'essentiel de ces méthodes a été publié par Thurber (1963) ; Kaufman (1964), une méthode un peu différente mais très intéressante a été récemment publié par SAKANOUÉ KONISHI et K. KOMURA (1967).



SCHEMA D'ANALYSE RADIOCHIMIQUE

fig 13

1: Attaque de l'échantillon

L'attaque porte sur 8 à 20 grammes de sédiments.

Le poids est d'autant plus élevé que l'échantillon est pauvre en éléments fins, (ex : sédiments calcaires, argiles anciennes)

L'échantillon pesé est placé dans un bécher en teflon avec 6 fois son poids de NO_3H conc.

L'attaque que nous faisons est complète.

Certains auteurs font une attaque partielle, car les éléments qui sont utilisés par les diverses méthodes sont en grande majorité des éléments adsorbés. Cependant, ces attaques ne sont pas contrôlables, en effet le degré d'attaque des fractions est très variables suivant les échantillons, il semblerait préférable de séparer les diverses fractions par les méthodes classiques de la sédimentologie. Nous discuterons plus loin des résultats que nous avons obtenus sur cette question.

Après deux jours sur bain de sable à 100° , on filtre l'attaque nitrique. Le résidu est repris par 10 cc HF + 100 cc HO_3H , et l'on va à sec.

On reprend par HCl conc. on filtre, et la solution est rajoutée à la première. Si le résidu est important, on poursuit l'attaque par H_2SO_4 conc. + HClO_4 conc. + NO_3H .

Le résidu restant est fondu par le carbonate de sodium

Les solutions résultantes sont rajoutées à la principale.

2. Précipitation des hydroxydes.

On fait bouillir la solution d'attaque pendant 3 heures pour éliminer le CO_2 . La solution est alors neutralisée avec NH_4OH , le précipité obtenu joue le rôle d'entraîneur, les isotopes qui nous intéressent sont sensés s'absorbés sur celui-ci.

Cette précipitation est répétée, puis on fait bouillir le précipité pendant 6 heures (les complexes que forment l'uranium avec le CO_2 diminuent fortement le rendement d'extraction de celui-ci)

Le précipité filtré, est lavé à l'eau ammoniquée^a bouillante, puis repris par HCl de telle façon que l'on soit en milieu chlorhydrique 8 M.

3. Séparation sur résine

pg 14

La solution CLH 8M est passée sur 20 cc d'une résine anionique (Dowex 1 x 8 de 200 à 400 mech) préalablement lavée par 6 fois son volume HCl 8M.

En solution 8M CLH, Pa V et U IV, donnent des complexes chlorures suffisamment stables pour être fixés sur une résine anionique, par contre Th_4 n'est pas fixé, et se retrouve dans l'effluent.

Après avoir lavé la résine par 2 fois son volume (HCl 8M) on élue l'uranium, avec HCl 1M.

L'effluent est réduit en volume puis neutralisé par Na OH jusqu'à pH 11-12 (on se débarrasse ainsi d'une grande partie de l'aluminium) .

On filtre le précipité, que l'on reprend par Hcl 3M. La solution est passée sur une résine cationique Dowex 50 x 12 200-400 mesh, après lavage par 6 fois son volume .

La solution étant débarrassée de nombreux éléments, nous utilisons des colonnes plus petites .

Le thorium IV est fixé, alors que le radium passe dans l'effluent . Après lavage, le thorium est élué par l'acide oxalique 0,75 M .

4) Purification des produits obtenus

L'uranium est élué avec Hcl 1M , mais le sont aussi le fer, le polonium, etc . Il convient alors de purifier l'uranium ; pour cela on utilisera des solvants organiques . Une première purification est faite à l'hexone en milieu Hcl 6M . Le fer et le polonium sont extraits dans la phase organique qui est lavée (Hcl 6 M), les phases de lavage sont rajoutées à la phase aqueuse purifiée ; l'extraction est répétée . On va ensuite à sec avec NO_3H pour éliminer les traces de matières organiques .

Une 2^e purification est faite au TTA, en milieu nitrique 1M à pH 3 l'U est extrait dans le TTA benzène 0,4M .

La purification du thorium se fait en repassant la solution sur une résine anionique, après que l'acide oxalique ait été détruit en allant plusieurs fois à sec avec NO_3H conc.

5. Electrodepôt

L'électrodepôt permet d'avoir des dépôts très minces. La solution d'uranium purifiée est portée à sec puis reprise par 4 gouttes d'Hcl conc + 1 ml d'oxalate d'ammonium à 0,25 M.

La fraction de Th purifiée est reprise par 6 ou 7 gouttes de Hcl conc + 5 ml d'oxalate d'ammonium à 0,25 M.

Les solutions sont placées dans des cellules d'électrolyses dont la description est donnée en annexe IV. Le remplissage des cellules est complété avec de l'eau, les voltages sont maintenus à 6 V. l'ampérage passe de 0,5 à 0,1 pour l'U et de 1 à 0,1 pour le Th.

Les électrodepôts sont poursuivis pendant 24 h.

Nous avons utilisé un électrodeposeur à 4 positions que nous avons fabriqué, et dont la description est donnée en annexe.

C) Remarques sur la manipulation

La procédure suivie n'a pas toujours été rigoureusement la même, ne sont restés immuables que la précipitation des hydroxides, les passages sur résine, les modes d'éluion et le dépôt électrolytique.

Nous avons essayé diverses façons de mener l'attaque, l'attaque décrite est celle qui donne les meilleurs résultats pour la rapidité et l'efficacité.

Nous avons effectué des attaques partielles (Hcl 6N pendant 48 h à 100°) et des attaques sur échantillons tamisés, les résultats en seront discutés plus loin.

Le principe des précipitations répétées a été appliqué c - a - d précipitation, - destruction - reprécipitation.

Nous n'avons pas constaté une amélioration des rendements.

Uranium : Un des problèmes important est la purification des espèces séparées. Celle de l'uranium est en général correcte si l'extraction à l'hexone a été soigneusement faite, sinon le dépôt électrolytique est très chargé en éléments parasites, On le redissout alors par 2 ou 3 gouttes d'HCl à chaud, le disque est lavé, cette solution est portée à sec puis placée en milieu nitrique 0,5 N l'uranium est alors extrait normalement par le TTA à ph 3.

Nous avons essayé de faire des dépôts en évaporant à sec la phase TTA, mais cette façon de faire donne de moins bon résultats que le dépôt électrolytique.

Thorium : La purification du thorium est plus délicate, la résine cationique retient quelquefois les radiums qui lors de l'analyse radiométrique sont gênants. D'autre part, il peut arriver que la fixation de l'uranium par la résine anionique ne soit pas complète. Pour éliminer l'uranium on repasse sur résine anionique et le résultat est généralement satisfaisant.

Pour éliminer les radiums on fait une extraction dans le TTA en milieu nitrique à ph 1.

Protoactinium : Sur le schéma (13) nous avons indiqué la possibilité de récupérer chimiquement le Pa. Le Pa V formant des complexes chlorures se fixe comme l'uranium sur la résine en milieu 8 M. On le récupère en éluant par une solution de silicifluorure d'ammonium de HCl 8 M, l'éluat de l'U se faisant ensuite normalement par HCl 0,5M. Nous n'avons pas suivi cette procédure car nous n'avions pas eu le temps nécessaire pour compter les dépôts de Pa.

Nous verrons qu'il est possible de connaître le Pa grâce à un de ses descendant le Th 227.

II) Procédure de Comptage
(nous l'avons résumé fig [12])

A) Principe

Chaque isotope est caractérisé par sa vitesse de désintégration (λN), et par l'énergie avec laquelle est émise la particule produit de la désintégration.

Pour identifier les isotopes on analysera donc les énergies d'émissions.

Une chaîne de détection que ce soit d'émissions α ou γ , est constituée essentiellement de 4 éléments. *fig 15*

- une sonde
- un préamplificateur
- un amplificateur
- un selecteur multicanal

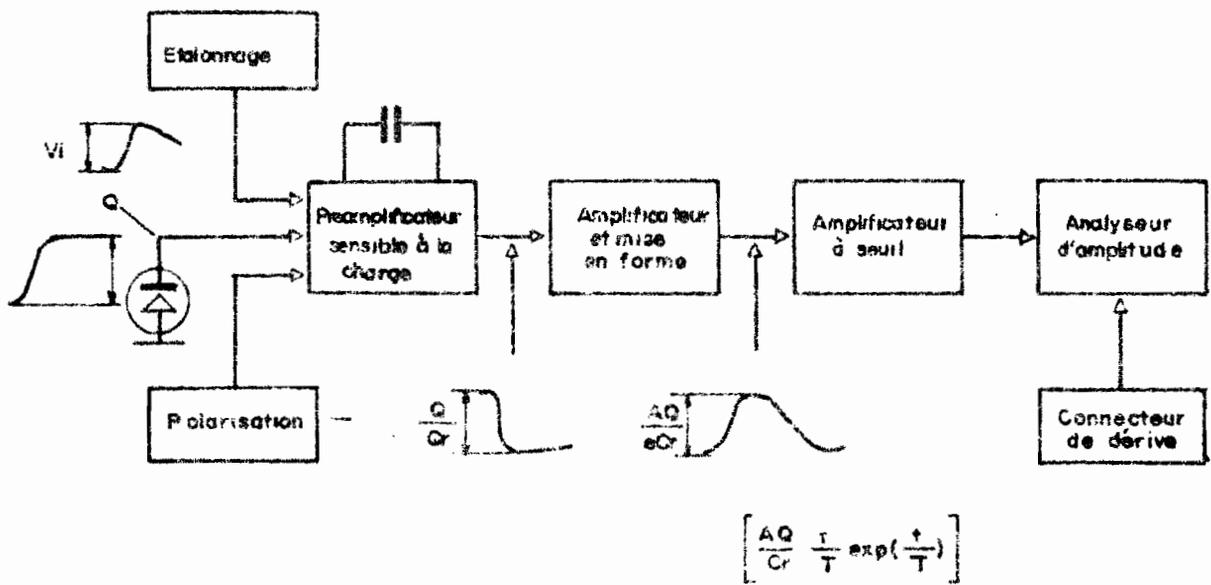
La sonde convertit les émissions en impulsions électriques plus ou moins grandes selon l'énergie de celles-ci

Ces impulsions sont immédiatement préamplifiées puis amplifiées et mises en forme, enfin triées et stockées par le selecteur.

L'ensemble amplificateur-selecteur a un autre rôle qui est de découper, dans la suite des énergies, la bande contenant les énergies qui nous intéressent.

Cette bande est elle-même découpée par les canaux la mémoire (qui peut-être de 100 - 200 ou 400 canaux). Chaque canal aura donc une largeur Δ en énergie. Toute impulsion d'énergie supérieure à E_x et inférieure à $E_x + \Delta$, viendra donc se stocker dans le canal X correspondant.

A la fin de la mesure tous les canaux sont successivement lus et leur contenu est rendu sous forme numérique ou



SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE INSTALLATION
DE SPECTROMETRIE

(doc technique La Radiotechnique)

fig 15

sous forme graphique.

Si l'on désigne par L le résultat de la mesure,
dans chaque canal

$$L = c \lambda N$$

c est le coefficient de détection de l'ensemble de mesure .

Graphiquement les isotopes se présentent comme une succession de pics dont la surface est proportionnelle à l'activité, et dont la position est déterminée par l'énergie. ANNEXE III

Chaque pic aura une certaine largeur . Cette largeur que l'on mesure à la mi hauteur du pic est la limite de résolution . Deux pics dont les différences d'énergies ne sont pas inférieure a cette limite ne seront pas séparés.

B) Spectrométrie α

1) Appareillage

Les sondes de détection sont de deux sortes :

- chambre a grille que j'ai utilisé au C.E.A.
- détecteurs semi-conducteurs que j'emploie actuellement.

La chambre à grille : elle est constituée par une cathode sur laquelle on place le dépôt, d'une grille et d'une anode; Chaque α émis, entre en collision avec les molécules du gaz qui remplit la chambre (argon + méthane) et libère plus ou moins

d'électrons suivant que son énergie est plus ou moins forte.

La grille chargé négativement bloque les α et accélère les électrons qui sont collectés par l'anode

Sonde à cristal : Le cristal de détection (radiotechnique type F 1328 BPYA) est un cristal de silicium type N ; une de ses faces mise en présence d'un milieu oxydant, développe une mince couche d'inversion renforcée par un léger dépôt d'or ou de platine.

Ce cristal dit à barrière de surface est placée entre deux électrodes qui permettent de polariser la jonction en inverse, et de collecter aux bornes de la résistance de charge R, les porteurs créés par le passage du rayonnement α dans la zone désertée de la jonction . Ces porteurs dont le nombre est proportionnel à l' énergie engendrent des impulsions qui seront amplifiées puis analysées. (documentation technique de la Radiotechnique).

Ces détecteurs à cristal fonctionnent sous un vide faible 10^{-3} , leur résolution est meilleure que pour la chambre à grille, par contre leur géométrie nucléaire n'est que $2 \overline{\parallel}$

Le reste de la chaîne est classique : préampli SAIP, ampli SAIP type APS 10 et sélecteur 400 canaux type SA 400 d'intertechnique.

La résolution électrique de l'ensemble est de l'ordre de 10 kev

cependant : nous ne sommes jamais descendus en dessous de 150 Kev de résolution nucléaire à cause de la mauvaise qualité de la diode détectrice.

Le coefficient de détection de l'ensemble est constant pour toute la bande envisagée on pourra donc comparer directement les isotopes.

2) Spectres obtenus.

Nous avons un spectre pour chaque dépôt c - a - d
~~sur~~ spectres d'uranium et des spectres de thorium

Dans le spectre d'uranium nous comparerons
directement U 234 et U 238.

Dans le dépôt de thorium Th 232 le Th 230 (Io), le
Th 228, Th 227 le Ra 224 et le Ra 223

Le Th 228 est un fils de Th 232, il doivent être en
équilibre.

Le Th 227 est un descendant de Pa 231 et va donc
nous permettre de connaître l'activité de ce dernier si
l'on suppose que l'équilibre est réalisé entre-eux .

La présence des Ra peut paraître surprenante
mais le Th 227 ayant une vie courte (18 jours), son fils
direct Ra223 va croître dans le dépôt , et sa quantité sera d'au-
tant plus grande que le dépôt sera vieux.

L'activité de Ra 224 sera faible car la période de
Th 228 est assez longue.

Il est évident que l'activité de Ra 223 devra être
créditée au Th 227 lorsque l'on voudra évaluer Pa 231.

En plus de ces éléments on pourra trouver les
"contaminants" résultat d'une pollution accidentelle ou d'une
mauvaise séparation. ANNEXE III ont été notés tous les éléments
susceptibles de se trouver normalement ou anormalement sur
les spectres.

3) Limites

Cependant, nous ne pourrions comparer directement les
isotopes appartenant à deux spectres différents.

Pour cela nous avons dit qu'il fallait connaître :

- Soit le rendement d'extraction de l'espèce U et de l'espèce Th
- Soit connaître le rapport existant entre U et Th avant la manipulation (ce qui revient à connaître le rapport $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$, puisque ces isotopes sont, et de loin, les plus abondants) .

Pour utiliser la dilution isotopique il faut des traceurs . Nous n'avons pu nous procurer à temps des traceurs α (^{232}U essentiellement) et ne possédant pas de chaîne de détection β nous n'avons pu utiliser les traceurs β .

C) - Spectrométrie γ

Nous avons pensé à la spectrométrie γ car elle offre de réels avantages pratiques notamment : il n'y a pas de manipulation chimique et le rapport Th / U est obtenu sur le même spectre .

Citons les travaux de Hurley (1956) Adams et al (1958). Nordman et Cheminé (1963) .

Les rayonnements γ accompagnent les émissions α ou β . Ce sont des rayonnements électromagnétiques ,ils présentent un caractère discret et sont très pénétrants ,leur interaction avec la matière étant faible .

On peut donc, sans traitement préalable et grâce à un ensemble de détection approprié, déterminer l'énergie de chaque rayonnement.

L'interaction des γ et de la matière se traduit par les effets Compton, photoélectrique et la création de paires . Dans notre détermination nous utiliserons l'énergie des pics photoélectriques .

Utilisation

Dans les roches le potassium 40 le thorium 232 et l'uranium 238 sont les principaux protagonistes de la radioactivité L'émetteur le plus important de la famille du thorium est le Thallium 208, celui de l'uranium 238 étant le bismuth 214 .

L'énergie d'émission γ du Th 208 est de 2,62 Mev. celle du Bi 214 1,76 Mev . (energies principales)

Notre sonde étant de faible diamètre , nous avons utilisé les photopics suivants :

énergie en Kev	84	93	240	580	610
URANIUM		Th234	Pb214		Bi214
THORIUM	Th228		Pb 212	Th208	

Pratiquement nous avons trois pics qui chacun seont dus à une contribution d'un élément fils 232Th et d'un élément fils 238 U .

Le dépouillement se fait par la méthode de la tangente . (NordemanCheminé) .

L'ensemble de la chaîne de détection peut être étalonée, grace à des quantités connues d'uranium et de thorium en équilibre avec leur descendant . Les mesures seront correctes si les conditions de géométries sont toujours les mêmes , c'est à dire : récipient de même forme , poids d'échantillons à peu près constant, broyage de même granulométrie, tassement identique et même position de comptage .

Les comptages étant longs, un bruit de fond est enregistré , (de même durée que le comptage), puis soustrait à l'enregistrement

Nous avons essayé d'étalonner notre chaîne grâce à des étalons que nous a aimablement prêtés MChesselet,

Les résultats que nous avons obtenus sont aberrants, la cause peut en être soit un mauvais étalonnage qui peut être du au fractionnement de l'étalon que nous avons été obligé de faire, soit au temps de comptage qui n'était pas suffisamment long,

Nous ferons remarquer que si les mauvais résultats obtenus en spectrométrie gamma sont dus à des temps de comptage trop faibles, de telles déterminations sont impossibles à mener à bien avec l'installation que nous possédons.

Il est impératif lorsque l'on a à faire à des échantillons de faibles activités de posséder des ensembles de détection correctement protégés des rayons cosmiques et pourvus de correcteurs de dérive.

CHAPITRE IV : RESULTATS

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) - Composition des échantillons

I) - SEDIMENTS DITS DE LA VILAINE - (d'après Ph. BOUYASSE) .

La morphologie du Mor Braz est dominée par la présence de la grande vallée sous-marine de la Vilaine qui s'ouvre au large contre les plateaux de l'Artimont et des cardianux, et le plateau découvrant du Four et le Banc de Guérande .

Cette région est située sur la côte de la Bretagne méridionale , qui est une côte à "structures longitudinales", (Guilcher 1943) . Elle fait partie de "l'anticlinal des Cornouailles", Cogné (1960);(alternance de schistes cristallins et granites) .

Le bassin versant de la Vilaine couvre le tiers de la Bretagne, le débit de liquide est de 138 m³ / sec.

Son profil a une pente faible, probable conséquence de la dernière transgression .

La cuvette, dont l'origine serait due aux failles qui se sont produites au tertiaire, et aux creusements dus aux transgressions, est comblée en grande partie par une sédimentation détritique avec prédominance du faciès vaseux .

La vase

On note une grande uniformité du point de vue minéralogique ; le Quartz prédomine, suivi par les minéraux micacés la Kaolinite, le Feldspath, la Calcite, la Dolomite .

La composition moyenne de ces vases serait la suivante :
(pour les minéraux principaux)

Quartz 40 %
Minéraux micacés 40 %
CO₃Ca 15 %
Feldspath 7 %
Pyrite 1 à 2 %

(d'après Parent communication écrite et orale) .

On y trouve quelquefois des débris de coquilles, cette fragmentation est due aux microorganismes .

La tranche supérieure (5 m.), paraît s'être sédimentée assez rapidement et récemment, elle n'est pratiquement pas compactée, et ne présente pas de stratification nette .

L'origine de ces vases est controversée, Bouysse pense que ces vases ne proviennent pas de la vilaine mais sont apportées par la dérive littorale, et trouve leur origine dans d'ancienne vasière et dans le vannage du sable .

Nous avons étudié deux sortes d'échantillons :
Une carotte de vase de 4m. prélevée en 3 C₂, par 40 m. de fond, au Sud de la pointe de Trévignon et à l'Est des Glénans

Cette section nous a été aimablement cédée par M^{er} Bouysse.

Une section de carotte prélevée en C₁ à 10 Km. au Sud Ouest de la presqu'île de Ruis, cette section va de - 35 à - 175 cm.

Cette section nous a été aimablement cédée par M^{er} Parent .

2) - Sédiments dits de Gibraltar

En fait, il s'agit d'une carotte de près de 3 mètres carottée à 30 km. au Sud du Portugal par 800 mètres de fond .

Le tube de 7 mètres ,et la moitié de la hauteur de l'empilement de gueuses ,s'est enfoncé dans une vase très tenace .

L'étude minéralogique est en cours, cependant l'examen des diagrammes de diffractométrie X donne~~nt~~ quelques renseignements sur celle-ci, par comparaison avec les diagrammes obtenus sur les vases de la Vilaine dont la composition moyenne est connue .

Comparaison des diagrammes de diffractométrie X

La hauteur du pic à 4,26 A , qui est un des pics du quartz le plus pur, est en général sur les échantillons de la Vilaine, le double des pics obtenus sur les échantillons de Gibraltar.

Le Feldspath est beaucoup plus important dans les sédiments de la Vilaine, les rapports de hauteur des pics sont de l'ordre de 3 à 4 .

La hauteur des pics attribuables à la calcite (et notamment le pic à 3,06), est très irrégulière dans les échantillons de la Vilaine .(Ceci est du au fait que les niveaux sont plus ou moins "chargés" en débris coquillers.). Par contre la hauteur de ces pics dans les diagrammes de Gibraltar, est semblable d'un diagramme à l'autre, et correspond à peu près aux plus fortes hauteurs enregistrées sur la Vilaine .

La hauteur des pics de la dolomite (2,91), est aussi plus forte sur les échantillons de Gibraltar .

Les pics à 10,15 caractéristiques des minéraux mica-cés, ont des hauteurs variables sur les diagrammes de la Vilaine, mais toujours plus fortes que sur Gibraltar. (dans un rapport de 1,5 à 3) .

Les pics à 14,4 -Montmorillonite chlorite-apparaissent sur la Vilaine mais n'apparaissent pas sur Gibraltar.

Les pics de la Kaolinite (7,18), sont très faibles sur les vases de Gibraltar.

La Pyrite est nettement plus marquée dans les sédiments de la Vilaine que dans ceux de Gibraltar.

En résumé, Les sédiments de Gibraltar sont moins "chargés" en quartz, feldspath, en minéraux micacés, mais ont des teneurs en CO_3Ca , Mg, ou Fe, plus fortes. Les minéraux argileux apparaissent mal, il faut pour les étudier, utiliser des techniques spéciales (plaquettes) .

Ces teneurs sont logiques, en effet les vases de la Vilaine trouvent leur origine dans l'altération du Massif Armoricaïn qui est comme on le sait granitique . Les sédiments de la région où a été carotté C₂(Gibraltar), proviennent certainement de l'altération du Rif et du Sud Portugal, où dominent les calcaires .

B) - RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ et Io / Th

a) Teneur en U ppm et Th ppm de la carotte Vil. 3 C 2 .

Profondeur de la carotte	U ppm	Th ppm
25 - 35	3, 4	9, 5
160 - 170	4, 2	6, 5
220 - 230	4, 9	7
280 - 290	3, 5	8
324 - 336	3, 6	6

b) rapports $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ Vil. 3 C 2

Profondeur	$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$
140 - 150	1,031 ± 0,07
190 - 200	1,054 ± 0,07
220 - 230	1,105 ± 0,07
260 - 270	1,11 ± 0,07
344 - 354	1 ± 0,07

Niveau	Normal	Inf. à 63 _μ
344 - 354	0,99	1,011

Niveau	Hcl 6 N chaud 2 heures
25 - 35	2

Niveau	Lessivé 3 N chaud
280 - 290	4

C) VILAINES C I

Profondeur dans la carotte	$\frac{234 \text{ U}}{238 \text{ U}}$	$\frac{I_0}{\text{Th } 232}$
0 - 10	0,96 ± 0,06	
25 - 35	0,97 ± 0,05	
60 - 70	0,91 ± 0,04	1,083 ± 0,08
70 - 80	0,94 ± 0,06	
95 - 105	0,97 ± 0,06	0,97 ± 0,08
120 - 130	0,98 ± 0,06	
130 - 140	0,99 ± 0,08	1,12 ± 0,08

$\frac{234}{238}$ / niveau	normal	fraction ≤ 3
120 - 130	0,98 ± 0,05	0,94 ± 0,07
130 - 140	0,99 ± 0,08	1,05 ± 0,06

$\frac{234}{238}$ / niveau	normal	fraction att. Hcl 6N chaud
0 - 10	0,96 ± 0,06	1 ± 0,05
70 - 80	0,94 ± 0,06	0,99 ± 0,06

d) GIBRALTAR

profondeur dans la carotte	$\frac{234 \text{ U}}{238 \text{ U}}$	$\frac{I_0}{\text{Th } 232}$
0 - 10	1,04 ± 0,06	1,03 ± 0,08
40 - 49	1,02 ± 0,06	0,9 ±
91 - 99	1,01 ± 0,05	
116 - 125	0,91 ± 0,04	0,97
125 - 135	0,94 ± 0,04	
173 - 182	0,88 ± 0,08	
210 - 204	0,89 ± 0,04	0,97

Dragage de surface au point C₀ : $\frac{234 \text{ U}}{238 \text{ U}} = 1,1 \pm 0$

C) Interprétation des résultats

1) Attaques partielles et lésivages

De nombreux auteurs utilisant les couples chronométriques décrites adoptent des techniques analytiques simplifiées en ce sens que l'attaque de l'échantillon n'est pas menée à son terme.

Cela constitue un important gain de temps, cependant on peut se demander dans quelle mesure les résultats obtenus sont corrects et s'ils sont reproductibles.

Le fait que la plus grande partie de ces éléments sont probablement adsorbés ou "collés" sur les surfaces des minéraux (il serait intéressant de corréler les résultats obtenus avec des mesures de surface active) est un argument en faveur de ces auteurs, les éléments inclus dans les minéraux ne jouant qu'un rôle parasite.

Cependant, et l'on retrouve l'argument contre les attaques partielles quel que soit le but poursuivi, le degré de ces attaques sur chaque minéral est incontrôlable, quel que puisse être le soin que l'on apporte aux conditions de température, au rapport acide, sur poids de l'échantillon et au temps.

Golberg et Koide ont montré que sur certains échantillons la résistance du quartz et feldspath était anormale, or l'étude aux rayons x leur a permis de constater qu'elle provenait probablement de "l'emballage" de ces minéraux par les phylites argileuses.

Nous avons fait quelques essais qui malheureusement sont trop partiels et demanderaient à être plus systématiques.

Notons toutefois que les lésivages à chaud d'un échantillon avec un acide délué sont à prescrire. Les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ obtenus sont trop forts (6-7) et s'expliquent par le fait

que la fraction de ^{234}U et ^{238}U allogène est très peu récupérée mais par contre toute la fraction ^{234}U néogène est récupérée.

Il en est de même mais à un degré moindre pour des échantillons que l'on a fait bouillir pendant trois heures avec $\text{HCl } 6\text{ N}$.

Par contre, des échantillons attaqués par HCl concentrés pendant 48 heures présentent des rapports plus conformes à ceux que l'on obtient en faisant des attaques complètes.

Il est certain que nous avons récupéré là une grande partie de l'uranium, ce que Coulomb (1953) appelle l'uranium "soluble". Toutefois, les rapports paraissent un peu supérieurs à ceux que l'on obtient en faisant des attaques complètes, on peut expliquer cela par le fait que la fraction détritique est peu attaquée, or, ainsi que nous l'avons dit elle présente des déficits marqués en $\text{U } 234$.

Au cours d'une attaque complète, après l'attaque à HF il reste toujours un résidu assez faible, de l'ordre du $1/10$ du poids attaqué ; ce résidu a été fondu (CO_3Na). Cependant, sur quelques aliquotes le résidu a été jeté, ^{et} aux erreurs d'expérience près, les résultats ont été identiques à ceux obtenus sur les échantillons complets.

L'examen aux rayons x a montré que ces résidus n'étaient plus formés que de quartz et d'un composé chimique probablement du fluorure de Ca.

Pour éviter les ennuis inhérents aux attaques partielles nous avons pensé, plutôt que d'attaquer sélectivement les minéraux intéressants, débarasser l'échantillon des minéraux inintéressants, c'est-à-dire, le gros détritique.

Nous avons donc tamisés certains échantillons à 63μ , qui est la limite supérieure admise pour les particules argileuses

Les résultats obtenus semblent légèrement inférieurs aux échantillons complets pour le niveau. 120 - 130.

L'examen aux x de la partie $> 63 \mu$ et par comparaison à celle $< 63 \mu$ nous a montré qu'elle était constituée en grande majorité par des minéraux micacés (qui semblent récupérés presque en totalité ainsi qu'on pouvait s'y attendre) par du quartz, et par de la calcite qui provient très certainement des débris de test d'animaux.

En conclusion, nous pensons que les attaques partielles ne doivent pas être utilisées exception faite de l'étape finale de la fusion qui pourrait peut-être être supprimée. Le tamisage des échantillons apporte peu d'intérêt, nous pensons qu'il faudrait sélectionner les particules inférieures à 10μ et pour cela employer les méthodes de la sédimentologie, mais comme il est nécessaire de disposer d'au moins 10 gr d'échantillon cela pose quelques problèmes.

Quoiqu'il en soit toutes ces études demandent à être approfondies et nous n'avons pu dans le cadre de ce travail que les effleurer.

2) Résultats généraux

Les mesures de déséquilibre radioactif sur les carottes marines actuelles permettent d'obtenir deux catégories d'information .

α) La distribution des rapports isotopiques dans la carotte permet d'avoir une idée sur la vitesse de sédimentation et sur les relations sédiment - océan, qui pour certains auteurs ne seraient pas simples et mettraient en jeu des phénomènes de rejets par les sédiments de certains radioéléments (Koczy et Ku)

β) Les valeurs à l'origine (c'est à dire au sommet) des rapports isotopiques replacés dans le contexte des valeurs observées par divers auteurs et dans d'autres conditions géographiques et sédimentologiques, permettant de mieux saisir les processus d'érosion sédimentation.

Dans le cas qui nous occupe , nous avons examiné des carottes très proches du continent surtout les sédiments dits de la Vilaine, la carotte dite de Gibraltar étant nettement plus au large. L'interprétation des résultats obtenus sur des échantillons à influence continentale forte a été signalé par tous les auteurs comme étant très difficile et notamment les résultats $^{10}\text{Po}/^{232}\text{Th}$.

Mais ces études peuvent apporter des renseignements intéressants ainsi que nous le verrons.

a) Distribution du rapport isotopique dans les carottes.

Rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

fig 16-17

En reportant nos résultats dans un graphique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ en fonction de la profondeur on constate qu'aussi bien sur Gibraltar que sur la carotte C_1 de la Vilaine la distribution passe par un minimum situé très au dessous de la valeur d'équilibre radioactif

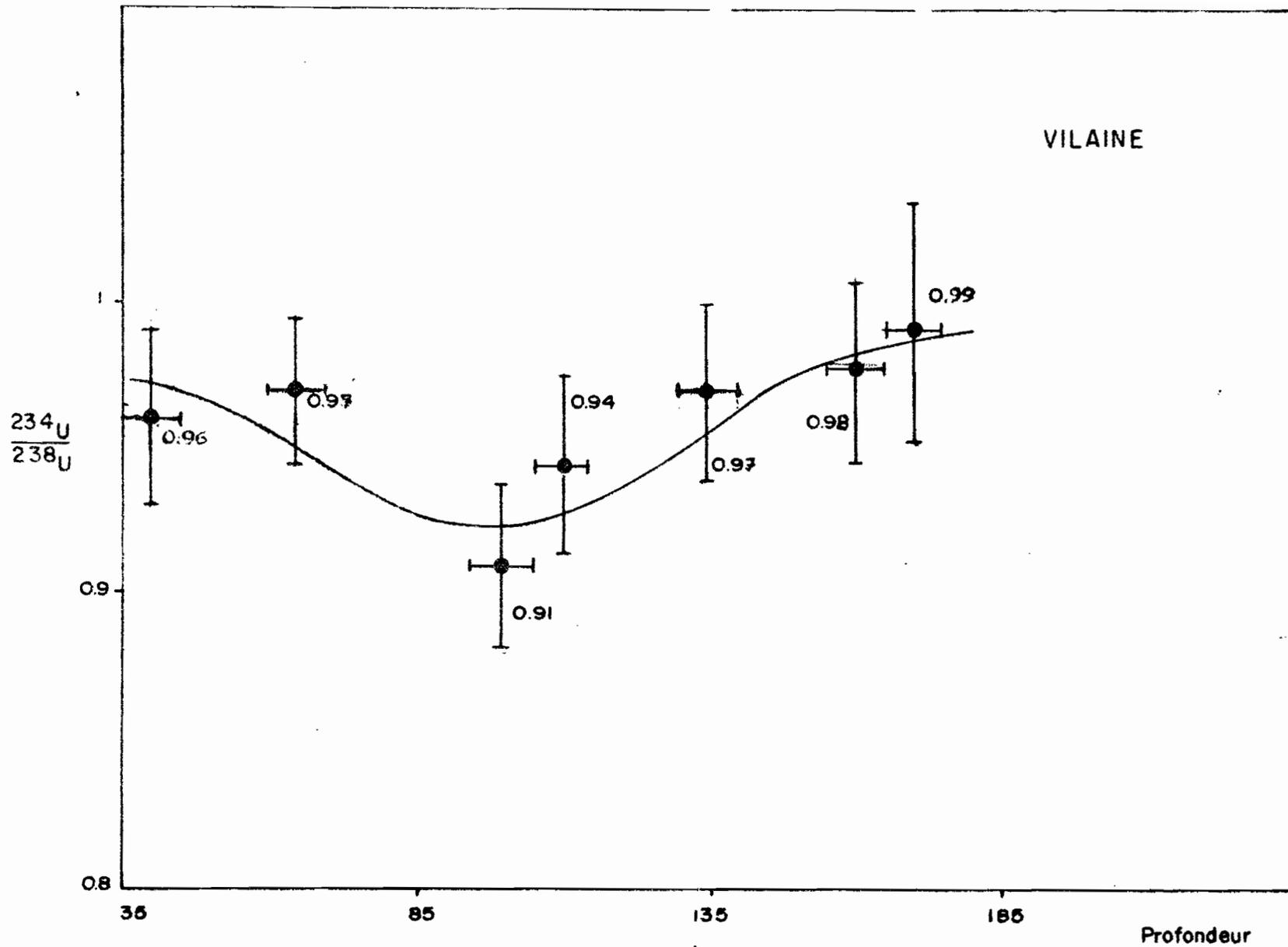


fig 16

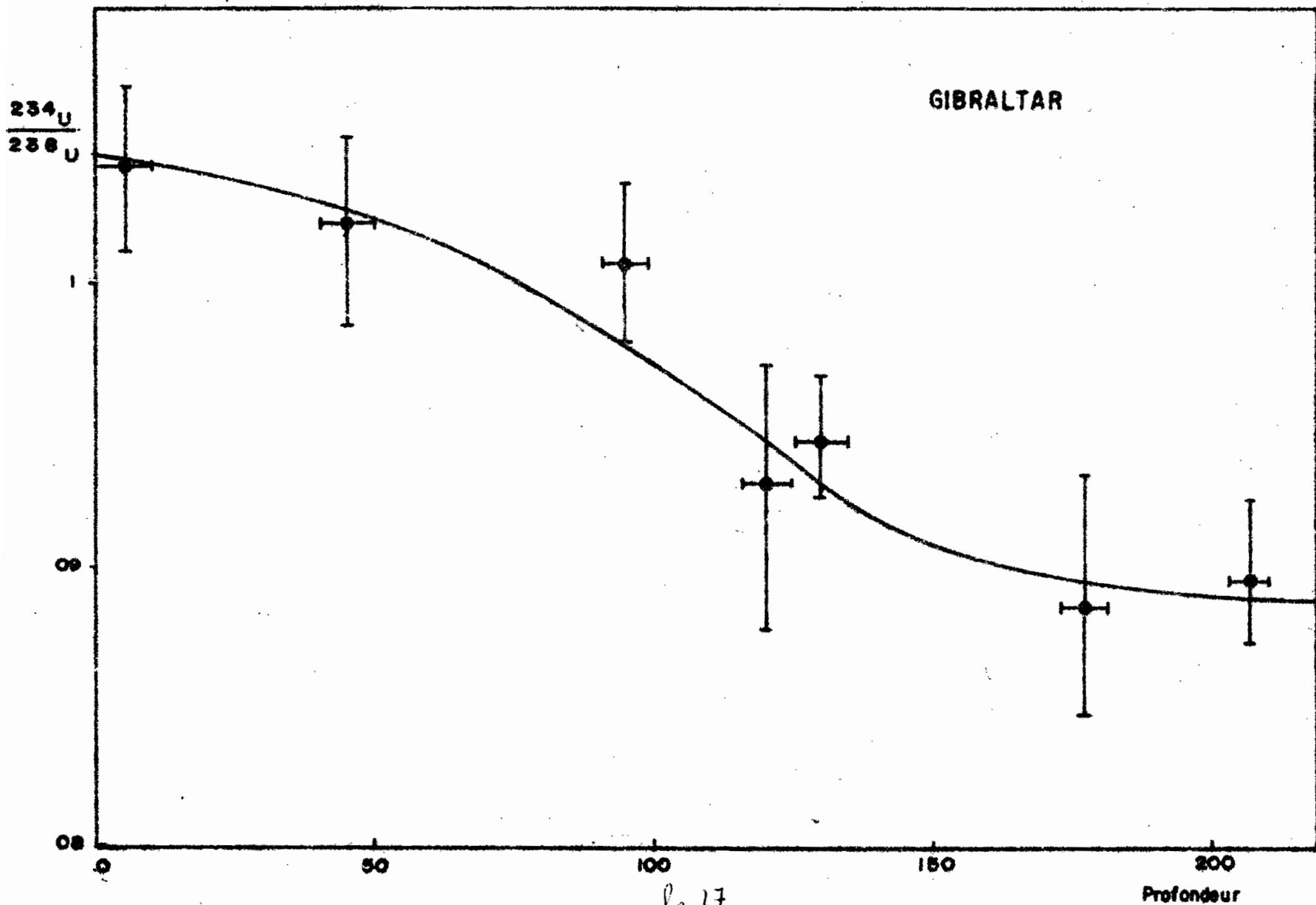


Fig 27

(equil. Act234 / Act238 = 1), La carotte Vil 3 C₂ fait exception à cet état de fait .

Cet effet a été signalé par Teh-Lung-Ku dans des sédiments pélagiques . Afin d'interpréter ce déficit, Ku a construit un modèle dont nous avons parlé page 21, qui suppose une mobilité partielle de 234 U dans le sédiment, dont le résultat est une diffusion de U234 vers le haut et son expulsion dans la mer. Ceci expliquerait le déséquilibre de l'eau de mer, Ku jugeant l'influence des fleuves négligeables . Ce modèle est testé , dans les cas étudiés par Ku, par un bon accord entre les vitesses de sédimentation ainsi obtenues et celles que donnent les autres méthodes.

Appliquée à la carotte de Gibraltar, cette méthode donnerait 5mm par 1 000 ans, toutefois comme la carotte n'est pas assez longue pour ajuster parfaitement le le modèle, il serait plus juste de dire entre 2 et 6 mm par 1 000 ans.

Pour la carotte Vil I les résultats seraient excessivement faibles, et seraient de l'ordre de 0,8mm par 1 000 ans.

Or ces vitesses ainsi déterminées sont en contradiction avec :

1^o) - Les déterminations obtenues par les rapports I₀ / Th (voir plus loin) .

2^o) - Des estimations que l'on peut faire d'après l'extrapolation des courbes, vitesses de sédimentation-distance rivage, permet de penser que ces vitesses doivent être de l'ordre du cm. par 1 000 ans au moins .

Au total le modèle de Ku ne nous paraît pas susceptible d'expliquer les faits observés sur les sédiments de la Vilaine .

Critique du modèle de KU

Dans son modèle, Ku étudie entre autre la diffusion de 234 U dans l'eau interstitielle du sédiment au moyen d'une équation de cinétique classique dans ce domaine. Il prend ensuite, comme constante d'intégration, la valeur zéro pour la concentration de 234 U dans l'eau à l'interface au sédiment . Ceci est en contradiction avec la présence de 234 U dans l'eau de mer, et conduit nécessairement à une diffusion de 234 u du bas vers le haut, phénomène qui semble être pour l'auteur, une conclusion du calcul.

Les hypothèses de base du modèle Ku ne nous paraissent pas rigoureusement correctes, nous avons envisagé un autre modèle dont les hypothèses de base sont les suivantes :

Les conditions oxydo-reductrice varient à l'intérieur de la carotte, il en résulte que le degré de fixation de l'uranium varie avec la profondeur. Ceci étant on admet une mobilité de deux Uraniums, mais avec un facteur différent pour chacun d'eux (on tient compte de cette façon du comportement anormal d'une fraction de ^{234}U) nous obtenons alors les équations citées en annexe I.

Nous n'avons pu intégrer à temps ces équations car il faut pour cela pouvoir disposer d'un gros ordinateur.

Toutefois, l'intégration dans quelques cas particuliers permet de retrouver la forme observée pour la distribution $\text{U } ^{234}/\text{U } ^{238}$.

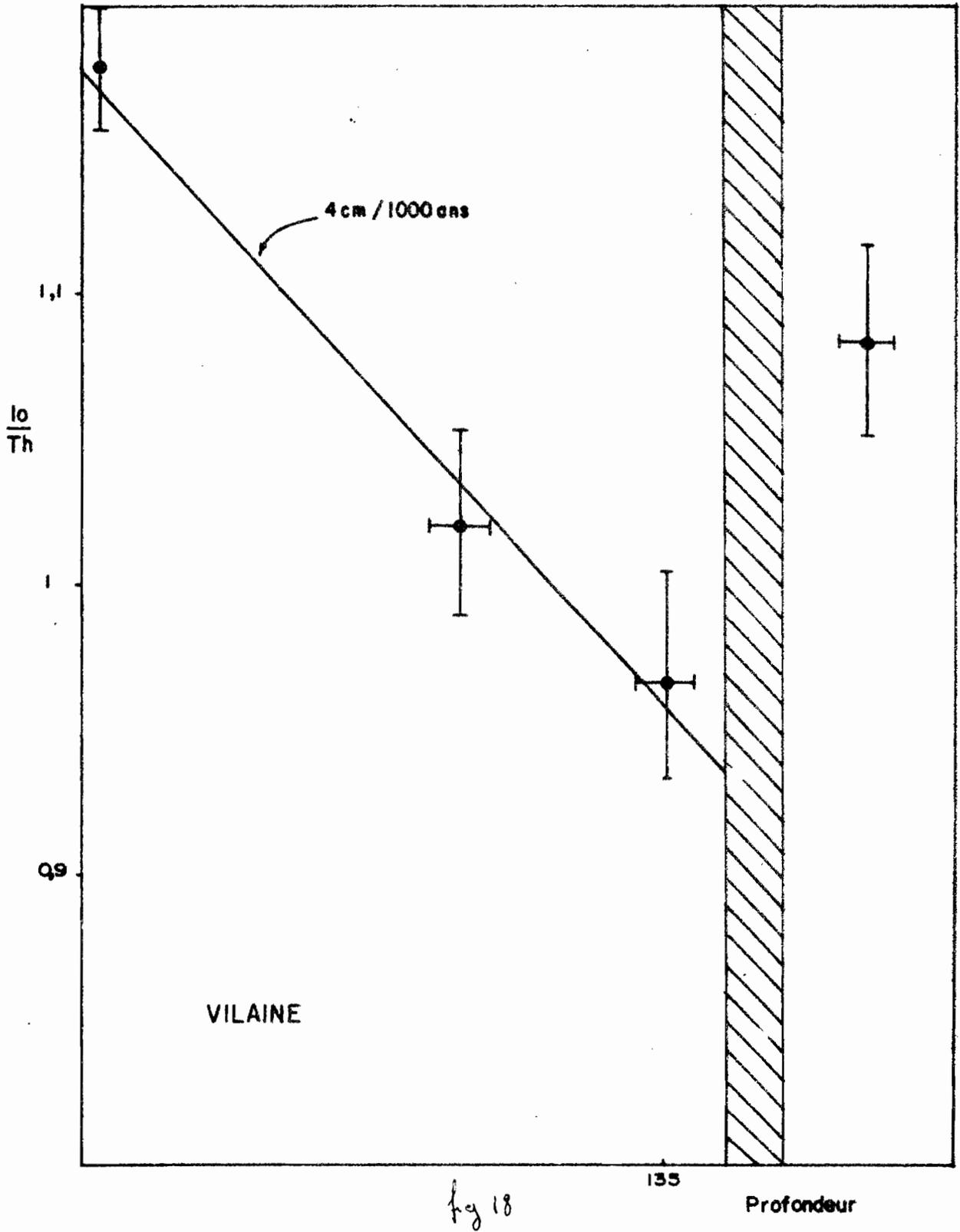
Rapport $\text{Io}/\text{Th } ^{232}$ *fig 18-19*

Notons que ce rapport n'est pas homologue du précédent car Io n'est pas fils de ^{232}Th mais de ^{234}U .

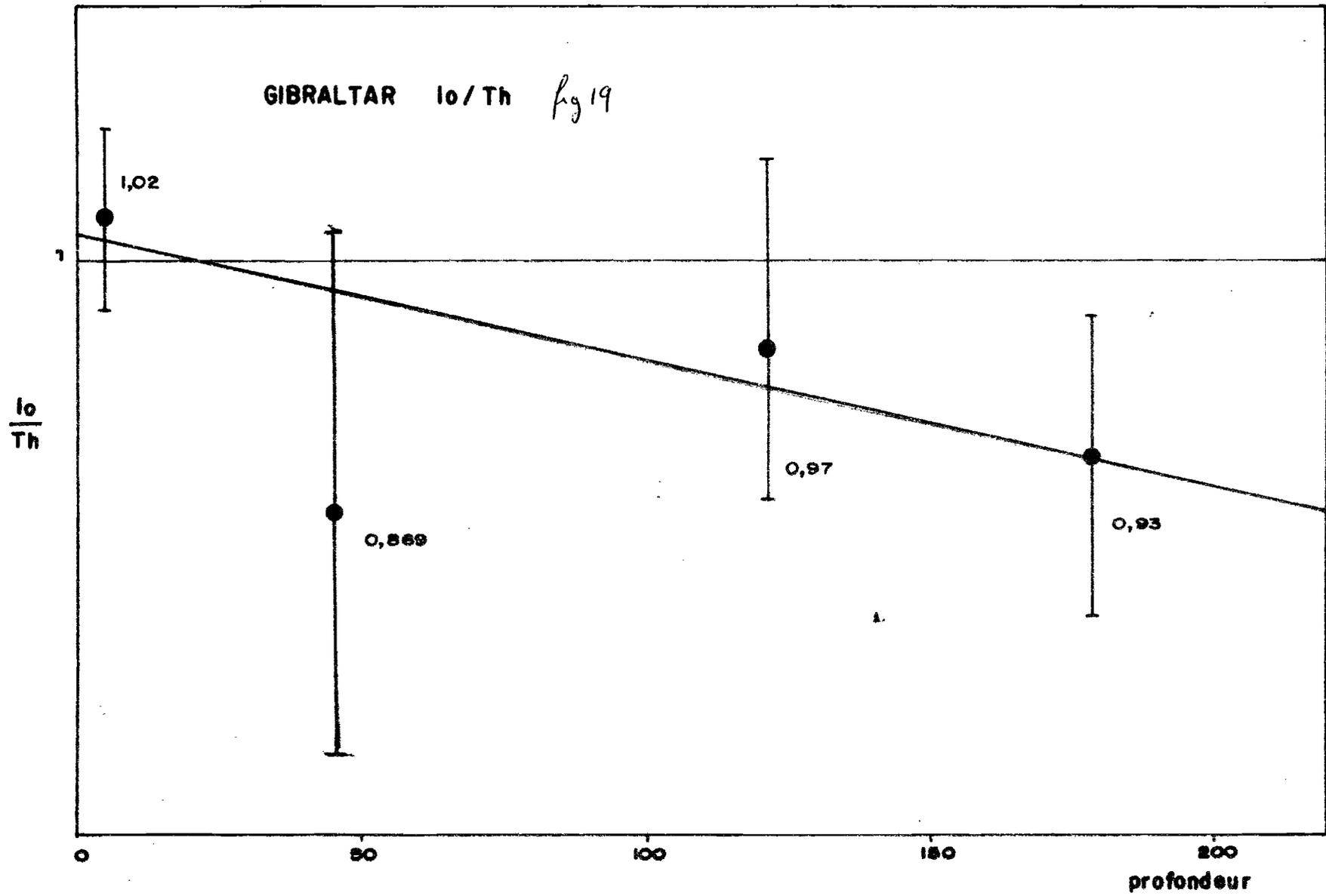
Dans une carotte la variation observée reflète essentiellement la variation due à la décroissance de Io lorsque celui-ci est en excès par rapport à U ce qui est généralement le cas.

Dans les carottes étudiées la variation de Io/Th est très faible, ce qui qualitativement indique soit une grande vitesse de sédimentation soit une très forte influence détritique et probablement un mélange des deux.

Cherchant à fixer un ordre de grandeur nous avons examiné la décroissance de ce rapport dans les sédiments de la Vilaine nous avons obtenus des valeurs de 5 à 10 cm par 1 000 ans.



GIBRALTAR ^{10}Th fig 19



A titre de comparaison nous avons reporté nos résultats sur un graphique de Teh-Lung-Ku et W. Broeker (1968) (Fig. 20)

Ce résultat est contradictoire avec celui que l'on obtient par la méthode 234 U.

Pour la carotte Gibraltar, les vitesses seraient plus faibles.

b) Valeurs à l'origine (c'est à dire des couches sommitales)
234 U - 238 U

Les valeurs trouvées sont plus faibles que celles de l'eau de mer, ce qui s'explique par la diffusion de 234 U. Pour le sommet de Gibraltar et pour le dragage de surface C₉, les valeurs sont cependant supérieures à l'équilibre, ce qui est conforme aux résultats de divers auteurs, mais n'est pas général. Ku cite des valeurs de surface inférieurs à 1.

Les valeurs pour VIL 3C₂ semblent fortes, ces résultats obtenus au C E A, sont sujet à caution.

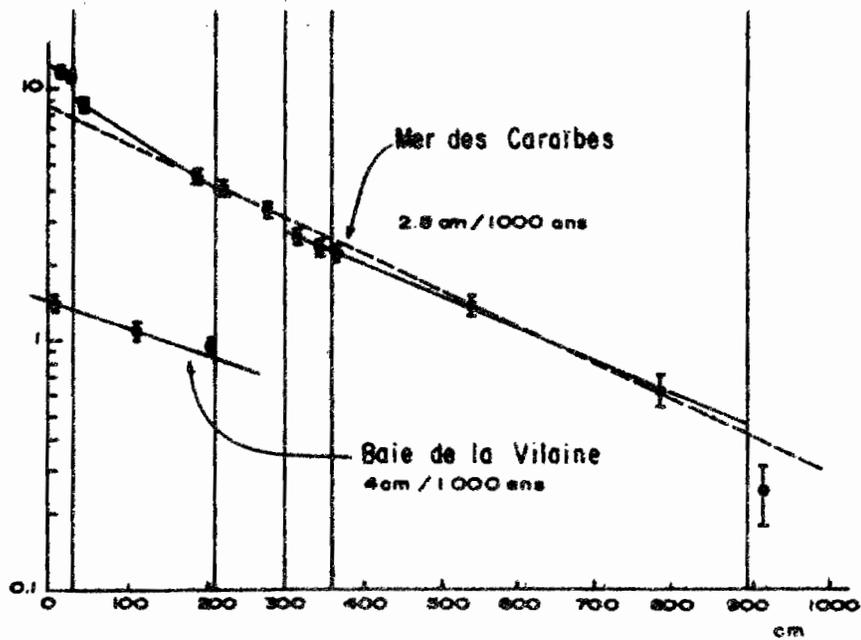
Nous avons inclus nos résultats dans un graphique donné par Veeh, qui montre les relations entre le fractionnement et l'environnement géochimique. *fig 21*

Io : 232 Th *fig 22*

Ces valeurs sont faibles, mais ne sont pas inconnues Goldberg Baranov etc, en citent dans l'océan Indien et dans l'Atlantique. La plupart du temps, il s'agit d'une forte influence de la sédimentation détritique.

On peut relever que les teneurs en Th par rapport à 3C₂ sont comparables aux teneurs des sédiments pélagiques d'océans tels que l'Atlantique Sud ou le Pacifique Sud.

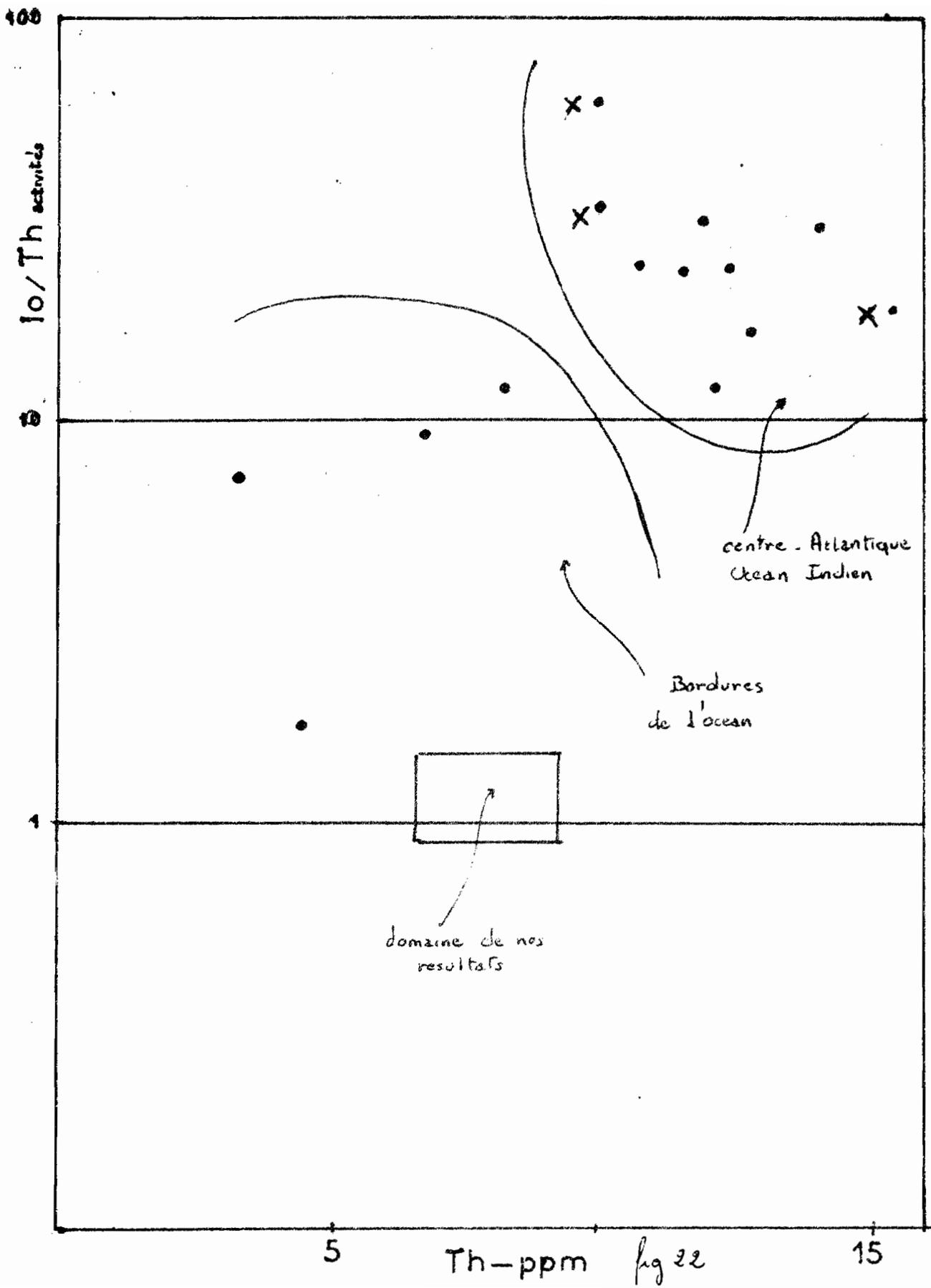
Dans les sédiments de l'Atlantique Nord ou de l'océan Indien, les teneurs en thorium 232 sont plus fortes. La proximité des continents et par conséquent les apports en détritiques plus importants se traduisent donc par des teneurs plus fortes en Th. Il n'en est rien ici, et il est difficile de proposer une explication.



COMPARAISON ENTRE LES TAUX DE SEDIMENTATION
DE LA MER DES CARAIBES ET LES TAUX SUPPOSES DE LA BAIE DE LA VILAINE

fig 20

reporté sur un graphique de Teh Lung Ku
et Wallace S. Broecker



En conclusion :

Afin de faire un bilan complet, il nous aurait fallu , dans le cas de la Vilaine, faire une étude systématique sur les rapports des apports solides et liquides de la Vilaine, sur l'eau et les suspensions de la baie, sur plusieurs carottes de sédiments de la baie et de sédiments hors de la baie .

Ce travail sortait du cadre d'une thèse de troisième cycle, nous avons dû nous contenter d'estimations très fragmentaires .

Pour des sédiments analogues à ceux de Gibraltar, c'est à dire déjà pélagiques, mais à forte influence continentale, il aurait fallu faire une étude de la variation I_0 excès / P_0 excès et la replacer dans un diagramme Concordia.

Le comptage du protoactinium est très long, pour chaque échantillon il faut au minimum, une semaine de comptage ; il est alors impossible avec un ensemble de comptage unique, de mener à bien toutes ces études . Ces réserves étant faites nous avons mis en évidence les faits suivants

Nous avons confirmé l'existence d'un déficit en ^{234}U , dans des carottes de sédiments . Ce déficit, découvert par Ku dans des sédiments pélagiques, se retrouve ici dans les sédiments côtiers, et le phénomène apparaît donc comme général. L'hypothèse de Ku, du rejet de ^{234}U dans les sédiments, est donc aussi un phénomène général.

Par contre le modèle mathématique proposé par Ku, ne nous paraissant pas adapté, nous en proposons un autre attribuant un rôle important à la variation des conditions physico-chimiques, dans la carotte, et au fractionnement lors de l'altération.

Nous avons déterminé un ordre de grandeur pour les vitesses de sédimentation, des sédiments de la Vilaine et de ceux de Gibraltar . Cet ordre de grandeur est de l'ordre de 4 à 10 cm. par 1 000 ans .

Nous avons développé un modèle qui tente d'expliquer les rapports $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$, observés dans l'eau de mer .

Ce rapport étant à la base de la chronologie par la méthode $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$, il nous a paru intéressant d'étudier la variation de ce rapport au cours du quaternaire .

Si on suppose une variation périodique du débit des fleuves du aux variations glacio-eustatiques, le calcul peut nous montrer comment ce rapport varie durant le quaternaire, cela serait évidemment très important, les méthodes actuelles étant basées sur la pérennité du rapport $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ fixé à 1,15 .

B I B L I O G R A P H I E

- J. A. S. ADAMS G. E. RICHARDSON C. C. TEMPLETON Determination of thorium and uranium in sedimentary rocks by two independent methods.
GEO et COSMO acta 13^o 270 (1958)
- C. J. ALLEGRE De l'extension de la méthode de calcul graphique Concordia aux mesures d'âges absolus effectués à l'aide du déséquilibre radioactif. Cas des minéralisations secondaires d'uranium.
CR. Acad. Sci. Paris t 259 4086-89 (1964)
- ALMODOVAR Th isot. method for dating marines sediments
Thesis Carnegie Institute of Techno - Pittsburg - 1960
- BARANOV, E. KUZMINA. Io method of the age determination of sea sediments Direct determination of Io.
Dokl. Akad. Nauk. URSS 97-3-483 (1954)
- J. W. BARNES, E. J. LANG, H. A. POTRAZ. Ratio of Io to U in coral limestone
Science. 124 175-6 (1956)
- G. S. BIEN D. E. CONDIS . H. THOMAS The removal of soluble silica from fresh water entering the sea.
GEO. COSMO. ACTA 14 35 54 (1958)
- R. L. BLANCHARD U234/U238 Ratio in coastal marine water and Ca carbonates
J. G. R. 70 n^o 16 4055-56 - 1965
- R. L. BLANCHARD U decay series disequilibrium in age determination of marine Calcium Carbonates.
Dissertation Washington Univ. St Louis - 1963
- PH BOUYASSE, J. GONI CH PARENT et Y. Le CALVEZ (Mme) Recherches du B R G M sur le plateau continental. Premiers résultats sédimentologiques, micropaléontologiques et géochimiques (Baie de la Vilaine)
Bulletin du BRGM n^o 5 - 1966
- W. S. BROEKER A preliminary evaluation of U series in equilibrium as a tool for absolute ages measurements on marine carbonates
J. G. R. 68 281 734 - 1963
- W. S. BROEKER D. L. THURBER Dating of marines terraces by Io/u method
45^o annual meeting Am. Geo. Union Wash. DCI 20-1964

- W.S. BROEKER D.L THURBER U series dating of corals and oolites
from Bahaman and Florida key limestones
Sciences 149 55-58
- J.R.CARPENTER A study of the U series disequil. in Pleistocene
shallow water carbonates as a possible basis for
absolute ages determination.
M S thesis Florida State University - 1962
- P.R. CHALOV 234.238 on same secondary mineral.
Geochemistry USSR englishtranslat (traduct. C.E.A.)
-1959
- CHEMINEE J.L. NORDMANN D. - Dosage du potassium, de l'uranium
du radium et du thorium, par spectrométrie gamma dans
les laves d'Auvergne, du Velay et de la province Silienne.
Bull. Soc. Géol.France, 7,5,218-231 - 1963
- VV.CHERDINTSEV, P.ORLOV, E.ISABEV, V.IVANOV. Isotopes of U in
natural conditions. Isotopic composition of U of
minerals .
Geokhimiya 840 - 1961
- V.V.CHERDINTSEV I.KOSACHEVSKY G.KISLITSINA E. KUZMINA N. KIND
None equilibrium Uranium in carbonates deposits and
the determination of their ages
Geokhimiya n 2 pp 139-145 - 1966
- C.COQUEMA COULOMB Méthode de chronologie par le déséquilibre radioactif
GOLDSTEIN J.C. SCHILTZ
Rapport C.E.A. n° 2034 - 1961
- EVANS KIP MOBERG The Ra-Rn content of pacific ocean Water and
sédiments
Amer.Jour. Sci 36 241 - 1938
- E.FOYN B.KARLIK H.PETTERSON E.RONA the radioactivity of sea water
MEDD.OC.INST. GOTEBORG 2.21. - 1939
- E.D.GOLDBERG PICCIOTTO Th determination in manganese modules
SCIENCE 121 613-4 - 1955
- E.D.GOLDBERG ARRHENIUS Chemistry of pelagic sediments
GEO et COSMO ACTA 13 153-121 - 1958
- E.D.GOLDBERG KOIDE M. 10 /Th chrono.in deep-sea sediments of Pacific
Sciences 128 1003 - 1958

- E. D. GOLDBERG PATTERSON SHOW $^{10}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ and lead isotope ratio as indicator of oceanic water masses
Pro. secon int. conf. peaceful uses of atomic energy
Geneve 18 347-50 - 1958
- E. D. GOLDBERG M. KOIDE Geo chronological studies of deep-sea sediments by the $^{10}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ method
GEO et COSMOS acta 26 n. 415-450 - 1962
- P. M. HURLEY Direct radiometric measurement by gamma-ray scintillation spectrometry
Geol. Soc. Amer. Bull 67 395 - 404 - 1956
- N. ISAAC, E. PICCIOTTO ^{10}Pb determination in deep sea sediments nature
Nature 171 742-3 - 1953
- E. N. ISABEV E. P. USATOV V. V. CHERDINTSEV The isotopic composition of U in natural materials.
Radiochimiya 94 - 1960
- JOLY On the Ra content of deep-sea sediments
Phil. Mag 6 190 - 1908
- A. KAUFMAN The $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$ Dating of carbonates from lakes Bonneville and Lahontan
Ph dissertation Columbia University NY- - 1964
- A. KAUFMAN, W. S. BROEKER. Comparaison of the ^{230}Th and ^{14}C age for carbonates materials from lakes Lahontan and Bonneville.
J.G.R. 70 16 4 39-4054 - 1965
- F. F. KOCZY ^{232}Th in sea water and marines sediments
Geol. Foren Stocklom For 71 238 - 1949
- F. F. KOCZY, PICCIOTTO POULAERT WILGAIN Mesure isotopique du ^{232}Th dans l'eau de mer - 1957
- F. F. KOCZY, Ratio of $^{10}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ in deep sea sediments
Science 133 1978-9 - 1961
- KRÖL, Y. Vertical distribution of Ra in deep-sea sediments
Nature 171 - 1953
- KRÖL, Y. On the age determination in deep-sea sediments Ra measurements
Deep-sea res. 1. 211 - 1954
- KUTNETSOV LEGIN A. LISITSYN, Z. SIMOYAK radioactivity of ocean suspensions
1) Isotopes of Th in ocean suspensions
Translated from Radiokhimiya Vol 6 n° 2 - 1964
- MIYAKE SUGIMURA $^{10}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ chronologie of deep sea sediments of the Western Pacific ocean
Science 133 1823 - 1961

- MIYAKE SUGIMURA UCHIDA Ratio U234/U238 and the Uranium concentration in seawater in the western North Pacific
J.G.R. V 71 N° 12 - 1966
- MOORE SACKETT Residence time of Pa and Th in sea water. Abstracts 45^o Annual Meeting A G Union Wash
D C 119 - 1964
- NORDEMANN D. (1966) Emission gamma de quelques météorites et roches terrestres. Evaluation de la radioactivité du sol lunaire.
Thèse présentée à la Faculté des Sciences de L'Université de Paris.
- J.K.OSMOND J.R. CARPENTER H.L.WINDOM Th 230/U238 age of the pleistocene corals and solites of Florida.
J G R 70 n° 8 - 1965
- PETTERSON Teneur en Ra des dépôts des mers profondes
Résultats de campagnes scientifiques par Albert Ier Prince de Monaco Fasc 81 - 1930
- PETTERSON Das verhältnis Th zu Uran in den Gesteinen und in Meer
Mitt.D.Inst.F.Radiumf 400 a - 1937
- PETTERSON Radium in deep sea chronology
Nature 167 942 - 1951
- PETTERSON Ra and the deep sea
A. J. Sc 41 245 - 1953
- E. PICCIOTTO WILGAIN Th determination in deep sea sediments
Nature 175 632-3 - 1954
- E. PICCIOTTO Les isotopes du thorium dans l'océan et les sédiments océaniques
Inst. inter univ. Sci. Nuc. Bruxelles
rapp. annual 87 92 - 1954
- C. S. PIGGOT W. URRY Radioactivity of ocean sediments
III Radioactive relations in oceans waters and bottom sediments.
A. J. Sc 239 81 - 1941
- C. S. PIGGOT W. URRY Radioactivity of ocean sediments IV the Ra content content of sediments of the Cayman Trough
A. J. Sc 240. 1. - 1942
- H. POTRATZ W. SACKETT Io - U ratio in marine limestones
Internat. Cong. Oceano. Washington
D.C. 502 3 - 1959

- J. N. ROSHOLT U Migration and geochemistry of U deposits
in sandstones of apparent dates of U migration
Econ. Geol. V 56 p 1392 1403 - 1961
- J. N. ROSHOLT, C. EMILIANI, J. GEISS, F. KOCZY, P. WANGERSKY,
absolute dating of deep sea cores by $^{238}\text{Pa}/^{238}\text{Io}$ method
J. Geol 69 162 /185 - 1961
- J. N. ROSHOLT, C. EMILIANI, J. GEISS, F. KOCZY, P. WANGERSKY
 $\text{Io}/^{238}\text{Pa}$ dating $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ temperatures analysis of core A 254
B R C.
J.G.R. 67 2907-11 -1962
- J. N. ROSHOLT, E. GARNER, W. SHEILDS. Isotopic fractionation of U in
sandstone.
Science 139 224-42 - 1963
- J. N. ROSHOLT, HARSMAN, W. SHEILDS, E. GARNER Isotopic fractionation
of U related to roll features in sandstones shirlez
basin
Econ. Geol V. 59 p 570-585 -1964
- W. MSACKETT $\text{Io}/^{232}\text{Th}$ in marine deposited calcium carbonates and
related materials
Thesis Washington Univ. of St Louis - 1958
- W. M. SACKETT Pa content in ocean water
Science 132 1761 - 2 - 1960
- W. M. SACKETT , H. POTRATZ . Th content of ocean water
Science 128 204-5 - 1958
- W. M. SACKETT, H. K. POTRAZ. Subsurface geology of Eniwetok Atoll
dating of carbon rocks by $\text{Io}/^{232}\text{Th}$ method
U S Geol Surbey paper 260 BB - 1963
- M. SAKANQUE, K. KONISHI, K. KOMURA; Stepwise determination of
thorium protoactinium and uranium isotopes and their
applications for geochronological studies.
Symposium on radioactive dating and methods of low
level counting Monaco 1967
- M. TATSUMOTO E. D. GOLBERG Same aspect of the marine geochemistry of
Geo and Cosmo 17 201-208 - 1959
- TEH LUNG KU. An evaluation of the $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ method as a tool for
dating pelagic sediments.
J.G.R. 70 n 14 3457-73 -1965

- D. L. THURBER Anomalous $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in nature
J.G.R. 67 4513 - 4523
- D. L. THURBER Natural variation in the ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and
 on investigation of the potential of ^{234}U for
 pleistocene chronology
Dissertation Columbia University - 1963
- D. L. THURBER W. BROEKER H. PORTRATZ R. BLANCHARD Uranium series of coral
 from Pacific atolls.
Science 149 55-58 - 1965
- W. URRY A. RONA Radioactivity of ocean sediments VII Ra-U content
 of ocean and rivers waters
A. J. Sc 250 241 - 1952
- S. UMEMOTO $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in seawater from the Kuroshio region
JGR V 70 n° 20 - 1965
- H. H. VEEH $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ages of pleistocene
 high sea level stand
- H. L. VOLCHOK J. L. KULP Age determination of deep sea cores.
 The ionium method
Geo. Soc. Amer. Bull 63 1386-7 - 1952
- H. L. VOLCHOK J. L. KULP The ^{10}Be method of age determination
Geo and Cosmo acta v. 11p 219-246 - 1957
- WEBER Isotope ratios in marine Mollusk shells after prolonged
 contact with flowing fresh water
Science 142-1966 - 1963
- G. WETHERILL. Discordant Uranium lead ages
Trans. Am. Geophys. Union 37. 320. - 1956

A N N E X E 1

Modèle G R G L B 1 : Diffusion de 234 U dans les sédiments

Nous distinguerons la concentration en 234 U et 238 U dans la phase solide et dans la phase liquide .

$$\text{Pour 234 U} : C_L^{eq} = \alpha(x) C'_S$$

$$\text{et pour 238 U} : C_L^{eq} = \alpha(x) C_S$$

avec, C_L^{eq} concentration dans le liquide en équilibre avec C_S concentration dans la phase solide .

$\alpha(x)$ est de la forme $A + B e^{-\mu x}$, ce qui revient à dire que la fixation est plus forte en profondeur, on peut rattacher ce coefficient au pouvoir réducteur du milieu .

En écrivant que C_L est la concentration totale dans la phase liquide , et si :

$$D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad \text{est la vitesse de diffusion dans la phase liquide,}$$

(avec D coefficient de diffusion)

$$- v \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad \text{la vitesse de déplacement relatif de la couche } x$$

$K [C^{eq} - C_L]$, la vitesse de réaction d'échange entre phase solide et liquide . En raison des propriétés particulières de 234 U, nous prendrons des constantes de vitesse K et K' différentes.

Il vient pour 234 U

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = - v \frac{\partial C_S}{\partial x} + K [C_L^{eq} - C_L]$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial x} - K [C_L^{eq} - C_L]$$

Pour 234 U, il faudra tenir compte de sa désintégration, et de sa création par U 238. On écrira :

$$\text{pour 234 U} \quad \frac{\partial C_S}{\partial t} = - v \frac{\partial C'_S}{\partial x} + K' [C_L^{eq} - C'_L] + C'_S(x)P - \lambda C'_S$$

$$\frac{C_L}{t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_L}{\partial x} + K' [C_L^{eq} - C_L] + C_L(x) P - \lambda' C_S$$

si l'état est stationnaire $\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{\partial C_L}{\partial t} = 0$

L'intégration de ces équations n'a pu être faite à temps. Cependant, et pour quelques cas particulier les courbes obtenues sont du même type que celles que donne K U.

La résolution complète demande en effet un gros ordinateur et ne pourra être faite avant quelques mois.

ANNEXE II

Modèle GRLB 2

Les hypothèses de bases sont semblables à celles de Veeh (1968)

Soit R_F le taux de ^{234}U apporté par les rivières

R'_F " ^{238}U " " "

R_S le taux de dépôt de ^{234}U dans les sédiments

" " ^{238}U "

R'_S

R_R le taux de dépôt de ^{234}U rejeté par les sédiments. Ce taux pourra être calculé à partir du 1er modèle lorsque ce dernier sera résolu numériquement

On peut écrire :

$$\frac{d \text{ } ^{234}\text{U}}{dt} = R_F + R_R - R_S + \lambda_{238} \text{ } ^{238}\text{U} - \lambda_{234} \text{ } ^{234}\text{U}$$

$$\frac{d \text{ } ^{238}\text{U}}{dt} = R'_F - R'_S$$

Si le régime est stationnaire

$$\frac{d \text{ } ^{234}\text{U}}{dt} = 0 \quad \frac{d \text{ } ^{238}\text{U}}{dt} = 0$$

$$\text{d'où : } R_F + R_R - R_S + \lambda_{238} \text{ } ^{238}\text{U} - \lambda_{234} \text{ } ^{234}\text{U} = R'_F - R'_S$$

$$\text{si on pose : } \frac{\lambda_{234} R_S}{\lambda_{238} R'_S} = 1,15 = J$$

$$\text{et } \frac{\lambda_{231} R'_F}{\lambda_{238} R'_F} = K$$

et puisque $R'_F = R'_S$

il vient

$$R'_F \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{231}} (K - 1,15) - R'_R + \lambda_{238} {}^{238}\text{U} - \lambda_{231} {}^{234}\text{U} = 0$$

$$R'_F = R'_R - \lambda_{238} {}^{238}\text{U} + \lambda_{231} {}^{234}\text{U}$$

$$\frac{\lambda_{238}}{\lambda_{231}} (K - 1,15)$$

et puisque dans la mer

$$\frac{\lambda_{231} {}^{234}\text{U}}{\lambda_{238} {}^{238}\text{U}} = 1,15$$

$$R'_F = R'_R - \lambda_{238} {}^{238}\text{U} (1 - 1,15)$$

$$\frac{\lambda_{238}}{\lambda_{231}} (K - 1,15)$$

On a supposé que J était constant et égale à 1,115 pendant le dernier 1 MA d'années, cependant, on peut essayer de voir qu'elle peut être l'influence des variations de R'_F sur J ($R'_F = c^{ste}$)

$$\text{d'où } J = \frac{\lambda_{238} R'_F K - R'_R - \lambda_{238} {}^{238}\text{U}}{\lambda_{231} R'_F - \lambda_{238} {}^{238}\text{U}}$$

Du fait des glaciations le débit des fleuves a varié entraînant une variation de R'_F . On supposera que cette variation est sinusoidale et qu'elle traduit les cycles hydroclimatiques du quaternaire .

$$R_P = R'_F \max \left(1 + \sin \frac{2\pi}{T} t \right)$$

d'où

$$J = \frac{K \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{234}} R'_F \max \sin \frac{2\pi}{T} t + K \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{234}} R'_F \max - R_F + \lambda_{238}^{238}U}{\frac{\lambda_{238}}{\lambda_{234}} R'_F \max \sin \frac{2\pi}{T} t + \frac{\lambda_{238}}{\lambda_{234}} R'_F \max + \lambda_{238}^{238}U}$$

L'étude de cette fraction permet de tracer la courbe on a porté en regard les variations de R'_F .

Si l'on suppose que $R'_F \max$ correspond aux interglaciaires et que R'_F est minimum aux époques (sous nos climats) glaciaires.

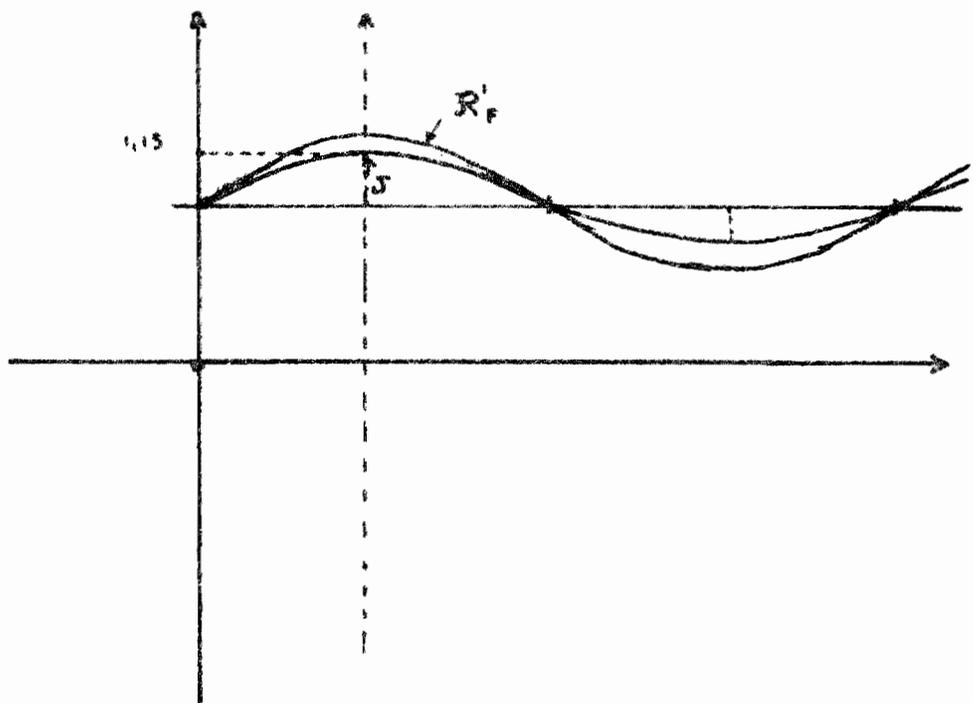
Il en résulte que J serait plus grand pendant les interglaciaires que pendant les glaciaires .

La valeur 1,15 de notre interglaciaire serait une bonne estimation de $R'_F \max$.

Les dépôts de terrasses étant dus a des périodes chaudes les datations faites sur elle ne seraient pas ou peu affectées alors que les datations faites sur des sédiments de périodes glaciaires le seraient fortement.

D'une manière plus précise l'âge conventionnel

calculé avec $\left(\frac{^{238}U}{^{234}U} \right) = 1,15$ sera correcte pour les périodes intégrales et trop vieux par rapport à l'âge réel pour les périodes glaciaires .



Influence des variations de R'_F sur J —

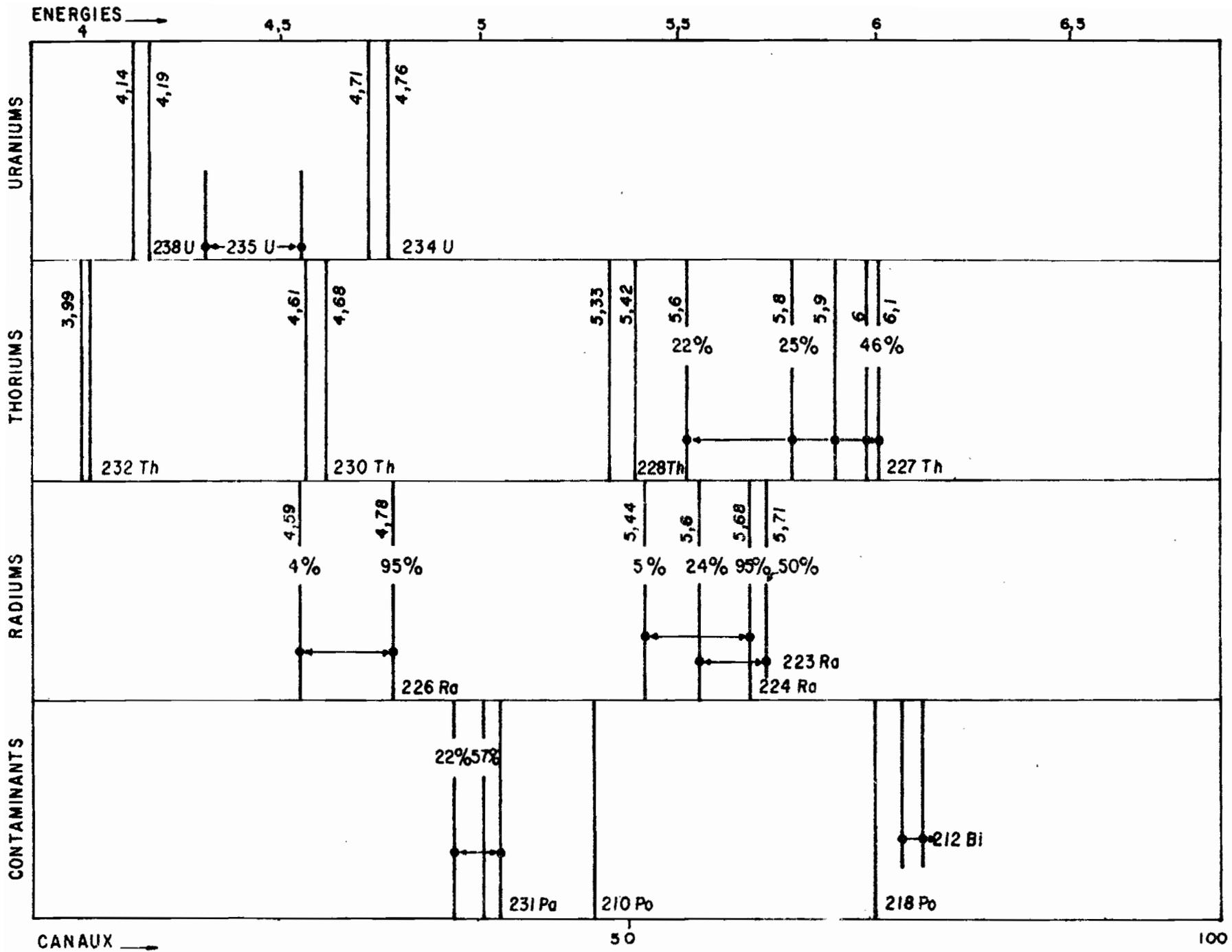
ANNEXE III.

- Tableau des énergies des éléments mentionnés

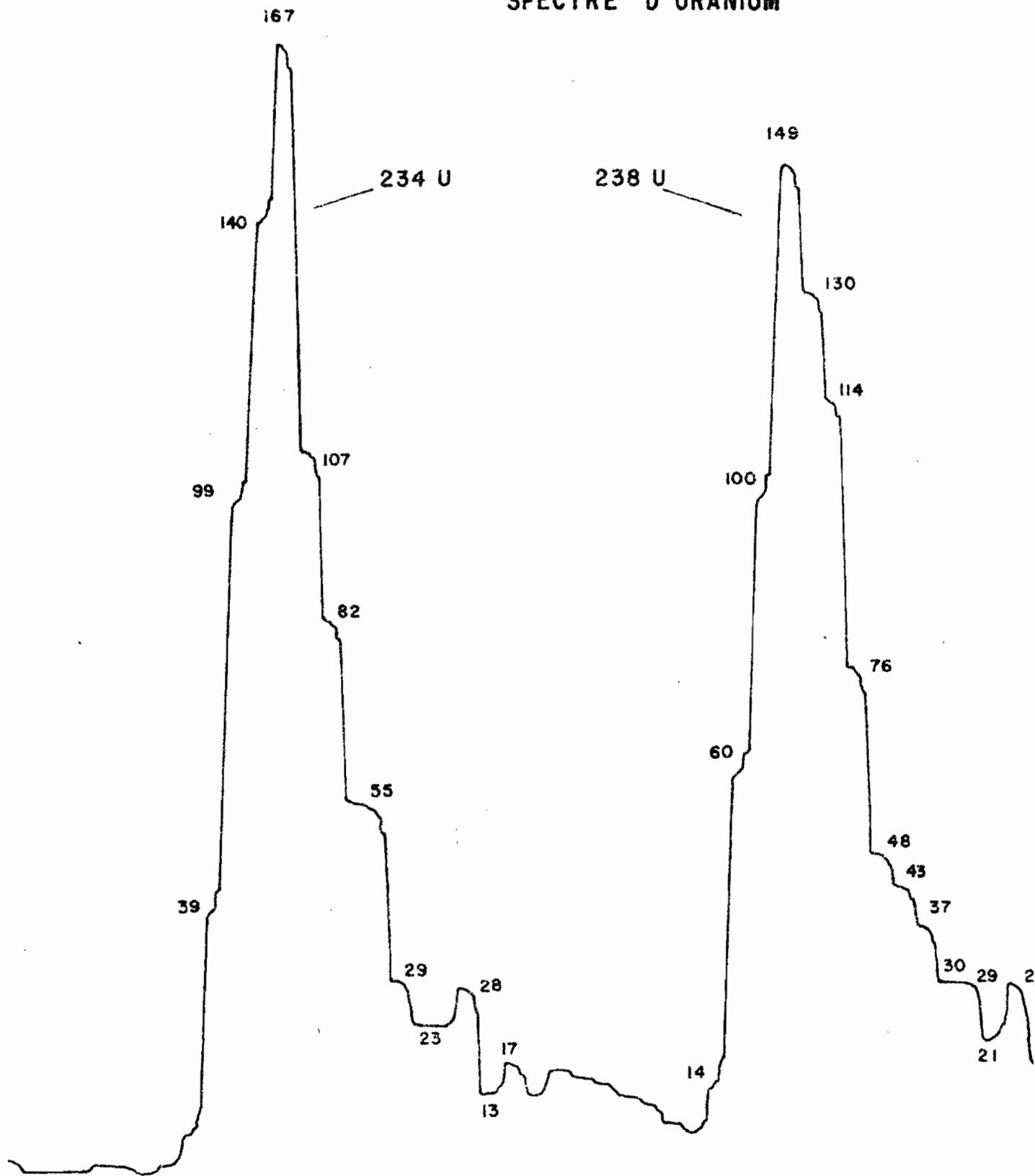
- Spectre d'uranium *

- Spectre de thorium *

* L'enregistreur inversant les spectres, les basses énergies sont à droites les fortes à gauche.



SPECTRE D'URANIUM



SPECTRE DU THORIUM

228 Th

153

134

126

122

82

78

74

48

43

42

227 Th

21

12

22

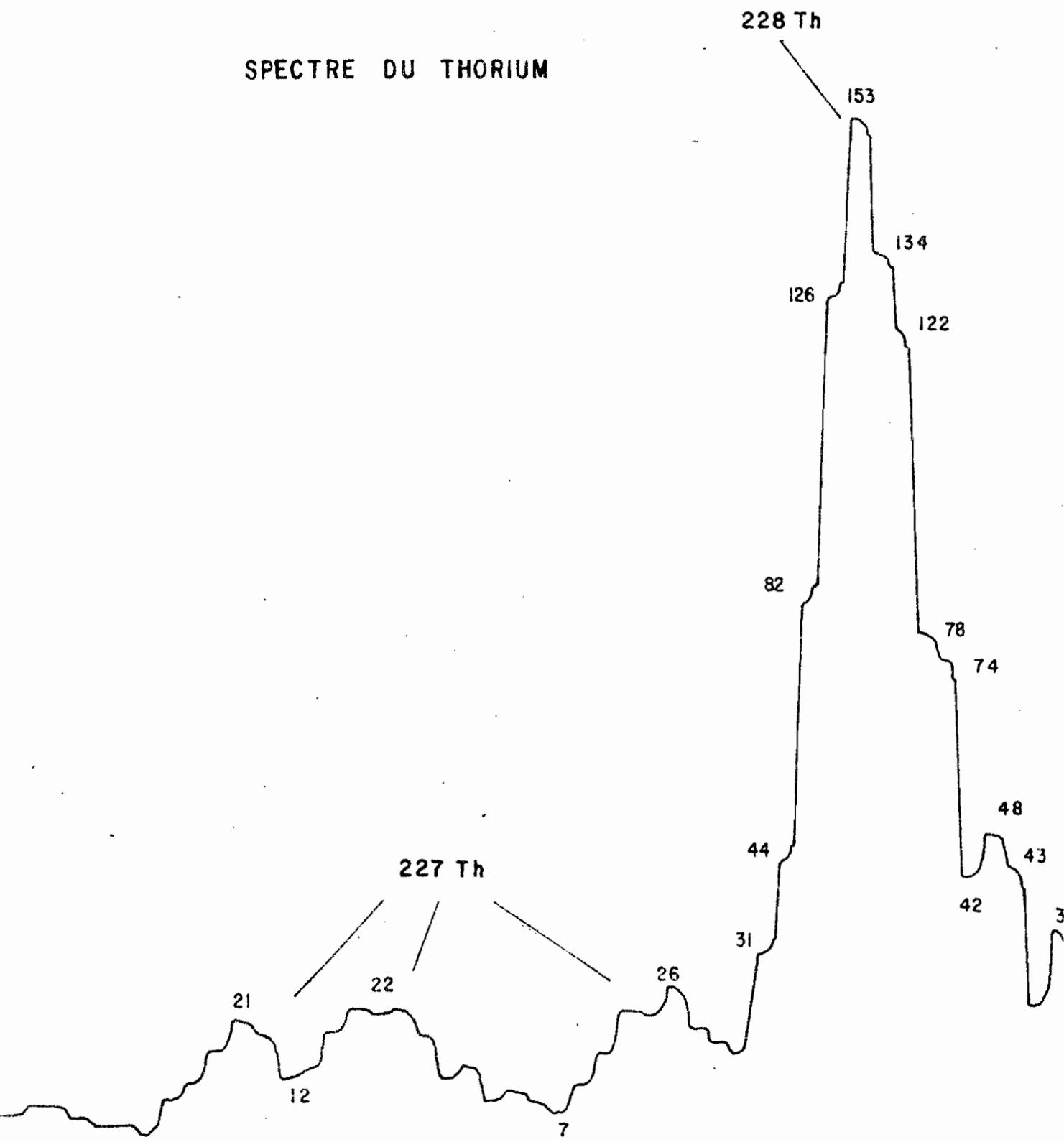
7

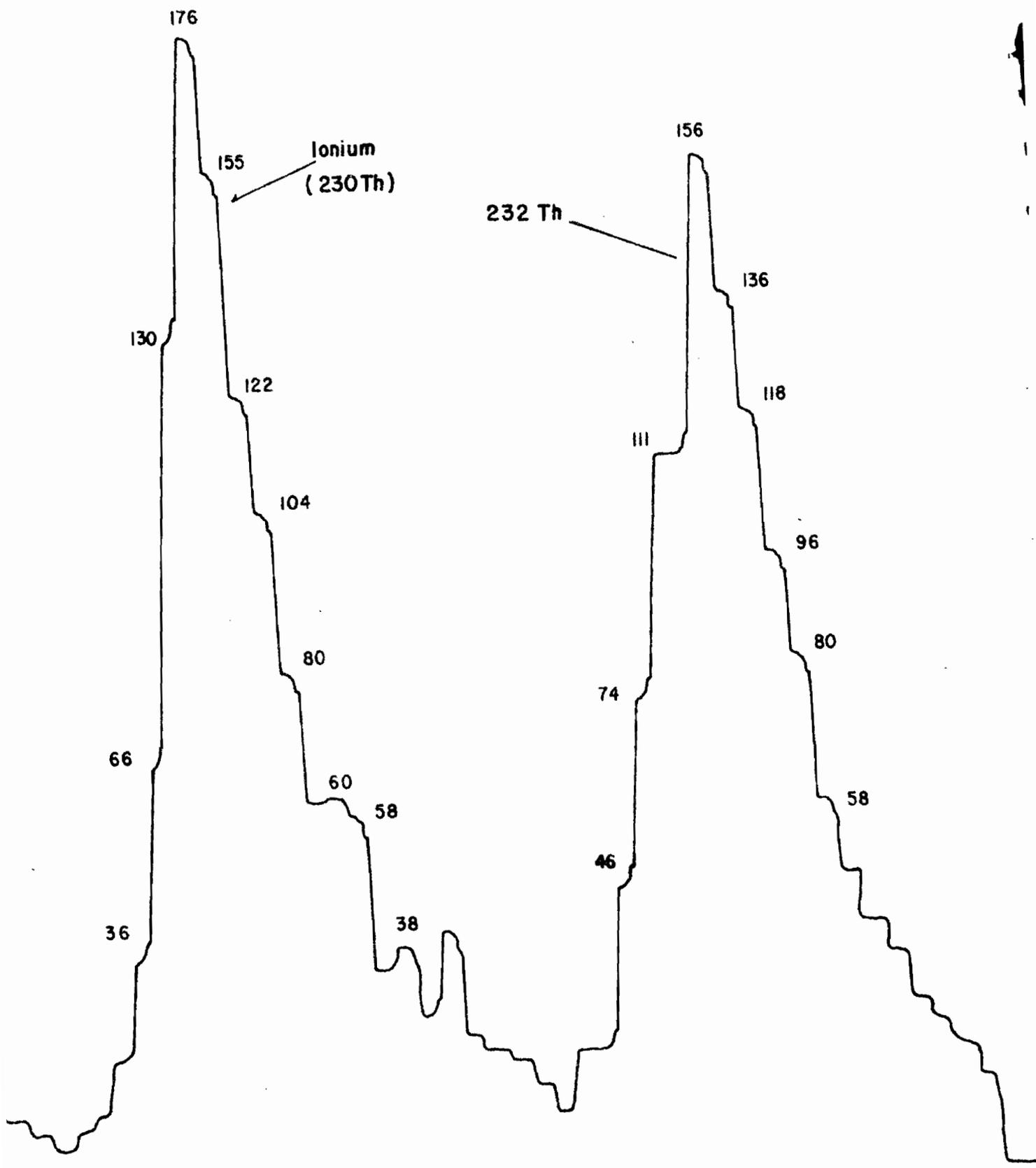
26

31

44

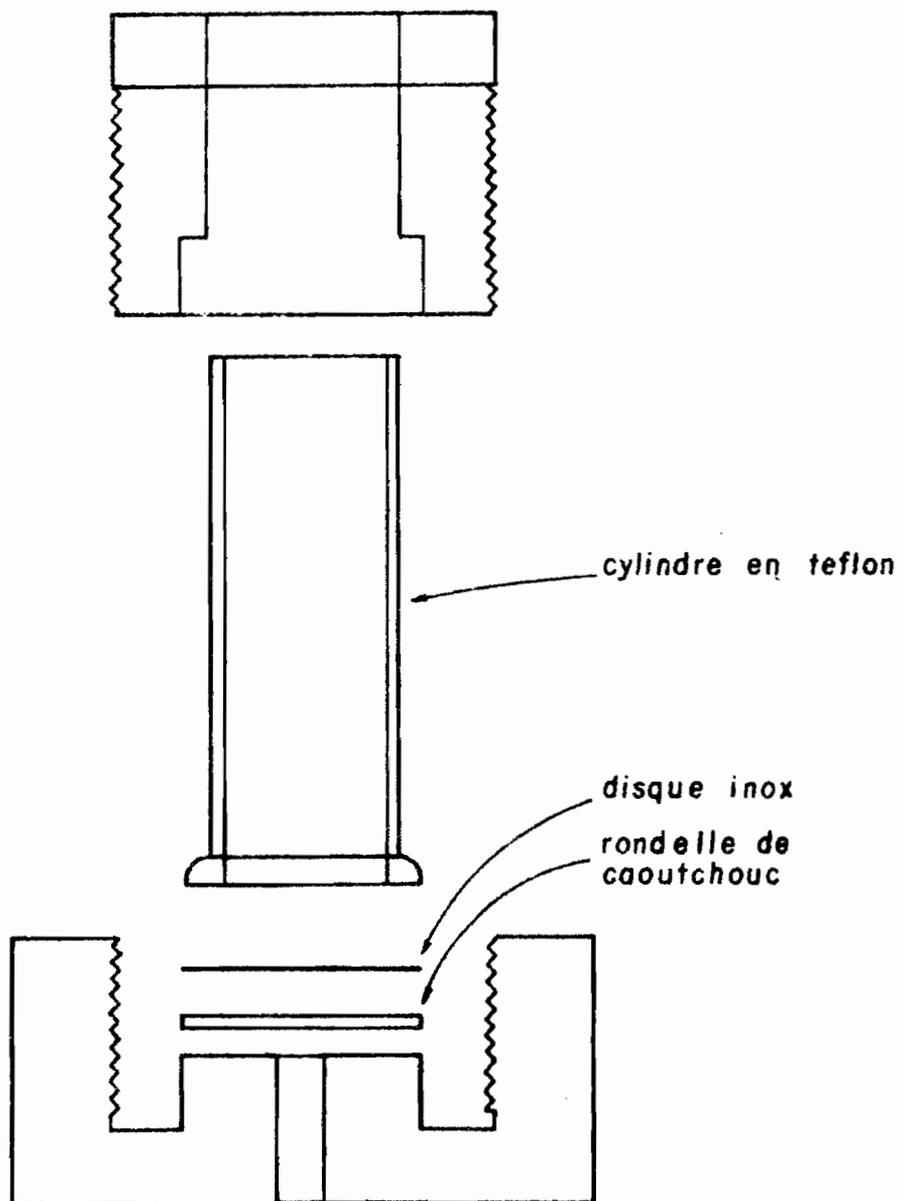
3



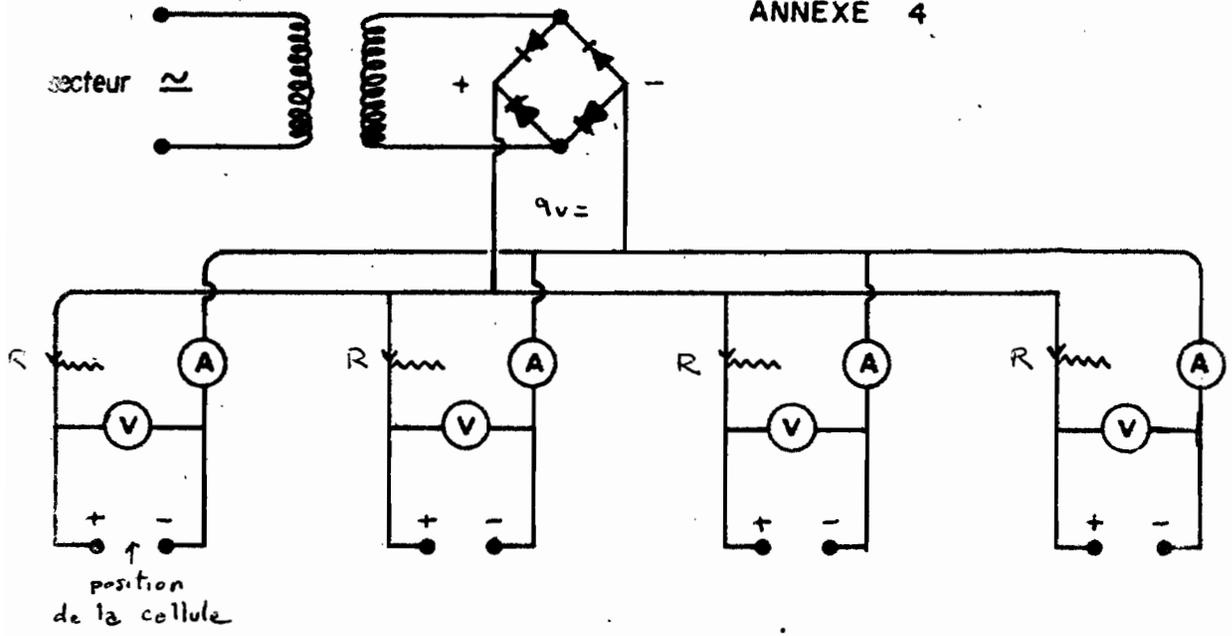


ANNEXE IV.

Schéma de l'électrodeposeur et de la cellule d'électrodépôt.



CELLULE D'ELECTROLYSE MODELE C.E.A



SCHEMA ELECTRIQUE

ELECTRODEPOSEUR ET CELLULE D'ELECTRODEPOT EN PLACE