

## Étude de l'hétérogénéité des zircons du granite d'Anfeg (Algérie) à l'aide de méthodes microanalytiques

par CHARLES KOSZTOLANYI\*, JEAN-FRANÇOIS ELOY\*\* et JEAN-MICHEL BERTRAND\*\*\*

\* Centre de Recherches sur la Géologie de l'Uranium (C.R.E.G.U.),  
B.P. 23, 54501 Vandœuvre-les-Nancy Cedex, France.

\*\* Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (C.E.A.-C.E.N.G.),  
Laboratoire S.E.A.-S.E.A.P.C., 38041 Grenoble Cedex, France.

\*\*\* Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques,  
B.P. 20, 54501 Vandœuvre-les-Nancy Cedex, France.

**Résumé.** — Des zircons du granite d'Anfeg (Algérie) ont été étudiés par microsonde électronique, par microsonde Raman et par spectrographie de masse à sonde laser (L.P.M.S.). Cette dernière technique permet d'effectuer des analyses par couches de 200 à 300 Å d'épaisseur.

Les mesures mettent en évidence l'hétérogénéité de la composition chimique des zircons issus d'un même échantillon. De plus, la répartition des éléments en fonction de la profondeur, à partir de la surface, est fortement variable. La variation de la teneur en Si et en Zr de couche en couche indique l'existence de zones avec excès de Si ou de Zr.

Les zones externes sont généralement fort appauvries en Si dont parfois la teneur ne dépasse pas 4 % (% atomique). Ce phénomène peut être attribué au remplacement de  $\text{SiO}_4^{4-}$  par les ions  $(\text{OH})_4^-$  dont la présence a été constatée par microsonde Raman.

Les zircons sont riches en éléments de substitution répartis d'une façon irrégulière avec fortes concentrations localisées dans des zones étroites où leur teneur atteint des valeurs considérables notamment : Ge 3,6 %, Hf 2,2 %, Sm 2,3 %, Yb 1,1 %, Gd 0,64 %.

Les zones riches en Pb radiogénique sont décalées par rapport à celles riches en U. Ce fait indique la migration des éléments intermédiaires de la chaîne radioactive au sein des cristaux, notamment au niveau de  $^{222}\text{Rn}$ .

**Mots-clés :** zircon, hétérogénéité, microsonde Raman, microsonde électronique, spectrométrie de masse à sonde laser.

*The chemical heterogeneity of zircons from the Anfeg granite (Algeria) investigated by microanalytical techniques.*

**Abstract.** — Zircons from the Anfeg granite (Algeria) were investigated by electron and Raman microprobe techniques and by laser probe mass spectrometry. The latter method enables the analysis of 200-300 Å depth layers.

The analytical results show that the composition of the zircon grains is heterogeneous. In addition, the element distributions vary greatly from rims to cores.

The variation of Si and Zr contents in the layers suggests the existence of zones enriched in Si or Zr. The outer zones are generally depleted in Si, sometimes showing less than 4 atom % This phenomenon may result from the substitution of  $(\text{OH})_4^-$  for  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Raman spectroscopy confirms the presence of  $(\text{OH})^-$ . The zircons are also rich in substituted cations. The latter are irregularly distributed, with high concentrations in narrow zones : e.g. Ge 3.6, Hf 2.2, Sm 2.3, Yb 1.1, Gd 0.64 atom %.

It is shown that the U rich zones are not rich in radiogenic Pb. This suggests that migration of certain elements has occurred in the crystal cores. Such elements were intermediate in the U-Pb radioactive decay chain, possible near  $^{222}\text{Rn}$ .

**Key words :** zircon, chemical heterogeneity, laser probe mass spectrometry, electron microprobe, Raman microprobe.

## INTRODUCTION

Le zircon est un minéral accessoire répandu dans les roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaires, sous forme de microcristaux.

L'aspect des zircons est fort variable. Les cristaux sont parfois bien développés, quadratiques, bipyramidés, mais souvent arrondis et cassés, nuancés jaunes, verts, roses ou bruns. Leur couleur et leur transparence dépendent des impuretés qu'ils contiennent. Fréquemment, sous le microscope, on peut observer un noyau autour duquel se sont formées des zones de croissance (Hoppe, 1959).

De nombreux auteurs (Nagasawa, 1970 ; Köppel et Grünenfelder, 1971 ; Medenbach, 1976 ; Exley, 1980 ; Caruba et Iacconi, 1983) ont étudié la composition chimique fort variable des zircons. Suivant les conditions physico-chimiques du milieu de genèse, de nombreuses substitutions isomorphiques peuvent se produire : remplacement de Zr par Hf, Th, U et terres rares, de Si par Ge et P et les groupes  $\text{SiO}_4^{4-}$  par  $(\text{OH})^-$ . Les cristaux renferment souvent des inclusions solides.

Vu les grandes variations dans la composition des zircons, des informations sur la distribution des divers éléments dans les cristaux s'imposent. Au cours de ce travail la répartition des éléments dans les diverses zones des zircons a été étudiée à l'aide de techniques microanalytiques modernes permettant l'exploration par points d'une dizaine de  $\mu\text{m}^2$  et par couche de 200 Å d'épaisseur. Les couches externes, réputées riches en éléments de substitution (Steiger et Wasserburg, 1966 ; Davis *et al.*, 1968 ; Köppel et Grünenfelder, 1971 ; Medenbach, 1976 ; Pagel, 1981) ont été examinées d'une façon approfondie.

### I. ORIGINE DES ZIRCONS ÉTUDIÉS

Les zircons étudiés proviennent du granite d'Anfeg (Hoggar Central, Algérie) daté par la méthode U-Pb (Bertrand *et al.*, 1984) pour cerner la chronologie d'un événement tecto métamorphique majeur affectant le Hoggar Central polycyclique (Boullier et Bertrand, 1981). Les points analytiques d'un échantillon de ce granite définissent une Discordia qui recoupe la Concordia à 615 M.a., âge interprété comme celui de

la mise en place du granite. Cependant, quatre fractions du deuxième échantillon (P 59) sont situées sur la Concordia entre 600 et 580 M.a. ; cette disposition des points pourrait correspondre à un événement thermique postérieur à la mise en place du granite. Ceci implique une mobilité relative de l'U et du Pb, différente d'une simple perte épisodique en Pb radiogénique. Les teneurs moyennes, déterminées au spectromètre de masse à thermoionisation, sur sept fractions, sont de 251 ppm pour U et de 23 ppm pour Pb (à 98 % radiogénique). Des zircons d'une de ces fractions (P 59c) ont été choisis pour la présente étude microanalytique. Les formes cristallographiques des zircons sont fréquemment estompées par arrondissement de leurs angles. La taille des grains est de l'ordre de  $50 \times 200 \times 50 \mu\text{m}$ . Cependant, on peut distinguer deux types de zircons dans cet échantillon.

*Type A* : cristaux allongés automorphes, translucides, de couleur brun jaunâtre, renfermant de nombreuses inclusions solides (Figure 1a).

*Type B* : zircons trapus et fortement arrondis, sans forme cristallographique visible, de couleur brun sombre (Figure 1b).

## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

### II.a. Techniques analytiques

#### 1. Microsonde électronique (Camebax)

Les analyses ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes : tension d'accélération 15 kV, temps de comptage 6 s, courant d'échantillon 6  $\mu\text{A}$ , diamètre de la sonde 13  $\mu\text{m}$ . Les étalons utilisés pour la détermination des divers éléments sont : verre T.R. 3 (Ce), apatite (Ca, P), zircon natural homogène (Zr),  $\text{UO}_2$  synthétique (U),  $\text{ThO}_2$  (Th), galène (Pb), hématite synthétique (Fe), rhodonite (Mn), rutile synthétique (Ti), albite (Si),  $\text{YVO}_4$  (Y). Le programme de correction utilisé est le Z.A.F. Cor. 2 (Henoc et Tong, 1978).

#### 2. Microspectrométrie Raman

La microsonde à effet Raman utilisée pour cette étude est une M.O.L.E. conçue par Delhaye et Dhamelincourt (1975) et construite par

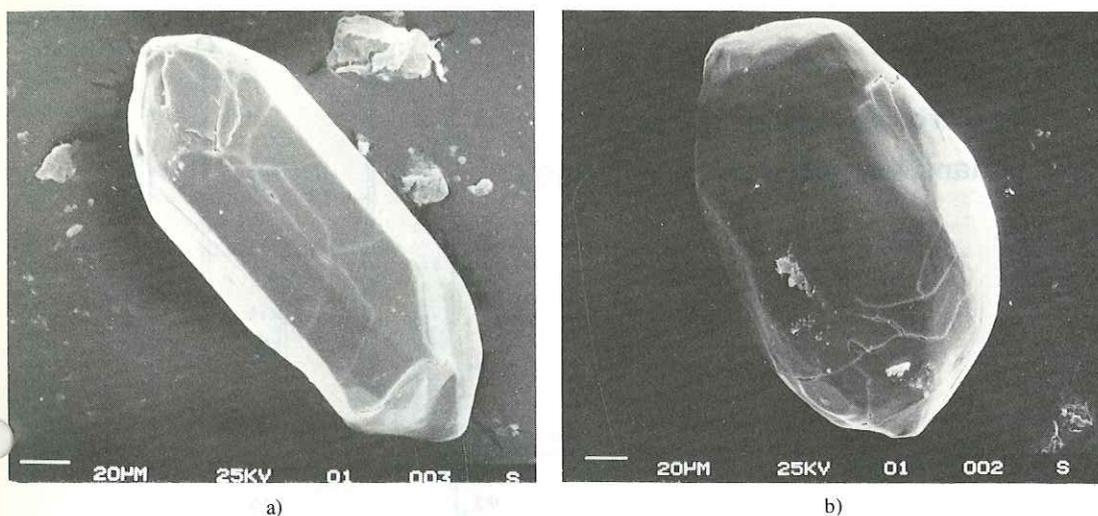


FIG. 1. — Morphologie des zircons de l'échantillon P 59c (a. type A - b. type B).  
Morphology of the zircons from sample P 59c (a. type A - b. type B).

la Société Jobin Yvon. La radiation excitatrice de longueur d'onde 514,5 nm d'un laser à argon ionisé a servi pour les expériences. L'objectif utilisé était un Leitz NPL 160 X à ouverture numérique 0,95. Une technique décrite par Dharmelincourt *et al.* (1979) permet l'identification des substances solides, liquides ou gazeuses, d'un volume de l'ordre de  $10 \mu\text{m}^3$ , par analyse non destructive.

### 3. Spectrométrie de masse à sonde laser L.P.M.S.

Cette technique décrite par Eloy et Lebel (1978) et Eloy (1983) permet d'analyser des cristaux par couches de 200-300 Å. Les cristaux de l'échantillon pressés dans une pastille d'indium sont montés dans le porte-échantillon. Un système d'observation microscopique rend possible l'identification individuelle de chaque grain dans la source d'ions. Le laser fonctionne en tirs répétitifs, à la cadence de 0,5 Hz. Le prélèvement laser a été réglé à un diamètre inférieur à 15  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur prélevée par tirs répétitifs permet l'exploration jusqu'à une profondeur à 50-100  $\mu\text{m}$ , avec résolution latérale de 2 à 3  $\mu\text{m}$ . Une méthode automatique de dépouillement et de correction des résultats s'appuyant sur la modélisation d'équilibre thermique local (L.T.E.) de l'interaction laser-matière, appliquée d'une façon originale par Deloule et Eloy (1982) a été utilisée. La méthode de correction basée sur l'équation Saha-Eggert appli-

quée par Anderson et Hinthorne (1973) permet d'introduire les facteurs d'ionisation dans le calcul des concentrations relatives effectuées à partir des hauteurs des pics. La précision des mesures peut être estimée entre  $\pm 10 \%$  pour les éléments majeurs et  $\pm 30 \%$  pour les éléments mineurs. A titre d'illustration, nous présentons un spectre de masse obtenu sur le zircon P 59c grain n° 2 (Figure 2).

## II.b. Résultats des analyses

### 1. Analyse des zircons par la microsonde électronique

Plusieurs grains de zircon de l'échantillon P 59c ont été analysés par la microsonde électronique. Les analyses indiquent des variations dans la composition chimique au sein des cristaux. Le rapport Si/Zr avoisine l'unité à l'intérieur des cristaux, mais il varie assez nettement à proximité des bordures. La répartition des éléments en traces est fortement variable à l'intérieur d'un même grain (Tableau I).

### 2. Etude par microsonde Raman

Plusieurs grains de deux types de cristaux ont été analysés par la microsonde M.O.L.E. Les spectres Raman obtenus dans le domaine de vibrations des solides cristallins entre 150 et 1 200  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 3) correspondent à celui du zircon déterminé par Dawson *et al.* (1971).

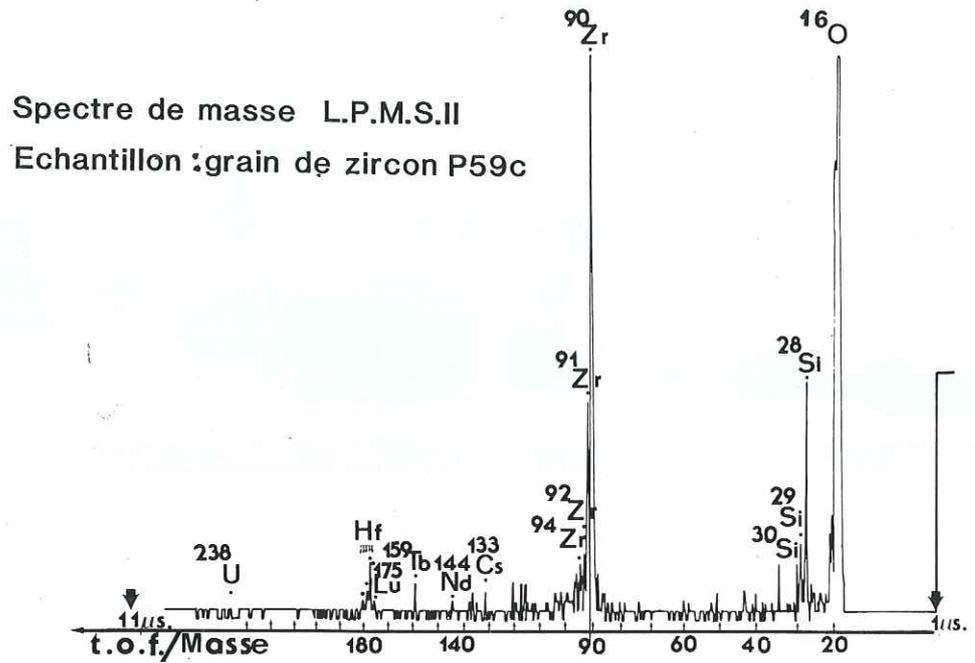


FIG. 2. — Spectre de masse d'un zircon P 59c en fonction de masse/temps de vol des ions accélérés (T.O.F.) compris entre 1 et 10  $\mu$ s (résolution : 10 n sec par canal).

Mass spectra of a zircon P 59c according to mass/time of flight of accelerated ions (T.O.F.) 1 to 10  $\mu$ s (resolution : 10 n sec per channel).

N° du cristal	Position de la sonde	Y	Ce	La	Fe	Mn	Si	Ca	Ti	Al	U	Th	Pb	Zr	P	O calculé
5	Coeur	0,08	0,15	0,00	0,01	0,00	17,2	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,02	16,4	0,00	66,00
	Coeur	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	17,7	0,01	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04	17,6	0,05	64,6
6	Bord	0,08	0,20	0,00	0,00	0,00	16,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,8	0,02	68,3
	Coeur	0,00	0,07	0,01	0,00	0,01	16,6	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	16,8	0,03	66,3
7	Bord	0,03	0,10	0,00	0,00	0,01	13,5	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	7,4	0,00	78,8
	Bord	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	15,4	0,01	0,00	0,03	0,04	0,09	0,02	15,7	0,01	67,6
	Coeur	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	17,0	0,06	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	17,2	0,00	65,5
8	Bord	0,03	0,00	0,00	0,04	0,00	17,3	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,6	0,00	66,0
	Bord	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	12,4	0,10	0,00	0,35	0,00	0,02	0,02	8,8	0,02	77,8
	Coeur	0,00	0,02	0,02	0,06	0,00	15,8	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	15,5	0,00	68,1
9	Bord	0,05	1,50	0,01	0,00	0,00	16,5	0,32	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	14,0	0,07	67,5
	Bord	0,02	0,00	0,03	0,03	0,00	16,9	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	15,2	0,00	67,6
	Coeur	0,00	0,07	0,00	0,00	0,06	17,9	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,34	17,5	0,00	64,00

TABLEAU I. — Composition chimique (en % atomique) des zircons P 59c, obtenue par analyses à la microsonde électronique (Université Nancy I).

Chemical composition (atomic %) of zircons P 59c obtained by electron microprobe (Nancy University I).

Dans le domaine spectral des vibrations de déformation de  $H_2O$  (autour de  $1\ 600\ cm^{-1}$ ) aucune bande n'a été trouvée. Deux bandes

larges sont présentes autour de  $2\ 900$  et  $3\ 200\ cm^{-1}$  (Figure 4). Dawson *et al.* (1971) les attribuent aux vibrations des groupes  $(OH)^-$ .

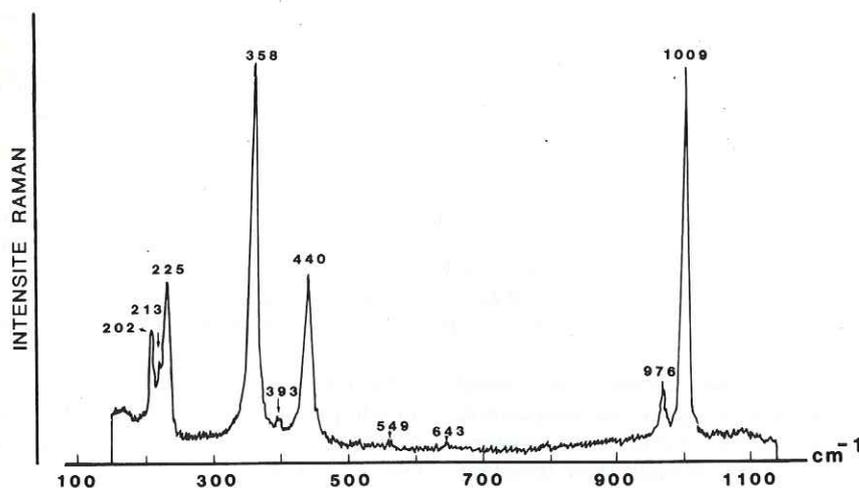
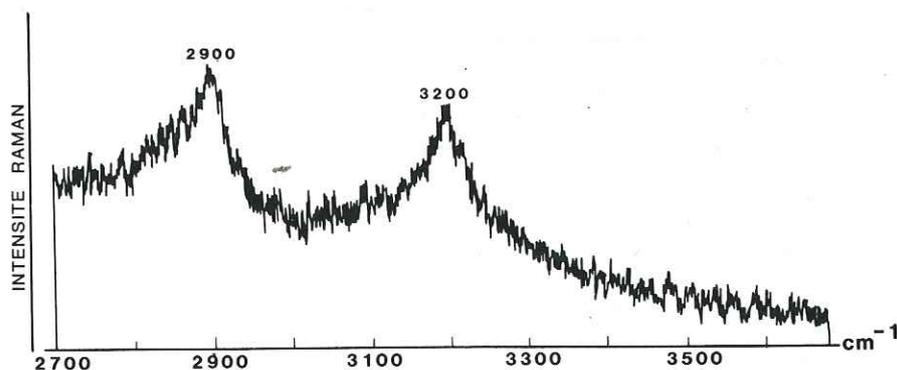


FIG. 3. — Spectre Raman du zircon P 59c.

Raman spectrum of zircon P 59c.

FIG. 4. — Spectre Raman d'un zircon P 59c dans le domaine spectral 2700-3700  $\text{cm}^{-1}$ .Raman spectrum of a zircon P 59c in the 2700-3700  $\text{cm}^{-1}$  spectral range.

Ces bandes n'ont pas été systématiquement retrouvées dans tous les spectres enregistrés à partir des différents cristaux.

### 3. Résultats des analyses par L.P.M.S.

Trois cristaux ont été analysés par L.P.M.S., l'un est du type A (P 59c1), un autre du type B (P 59c2) et le troisième a une morphologie intermédiaire (P 59c3). Les deux premiers cristaux ont été analysés en plusieurs tranches de profondeur successives, le troisième en une seule.

Chaque tranche correspond à une épaisseur arbitraire, comprise entre 0,2 et 0,6  $\mu\text{m}$ , conte-

nant 6 à 18 couches de 200-300  $\text{\AA}$ , correspondant à la capacité d'érosion d'un tir laser.

Les résultats globaux (Tableau II) donnent la teneur moyenne des éléments calculée à partir de la totalité des spectres enregistrés pour un cristal. Toutefois, il faut noter que l'épaisseur n'a jamais dépassé 2  $\mu\text{m}$  pour un zircon d'une épaisseur de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . Ces résultats reflètent la variation de la composition des zones externes où les substitutions sont les plus prononcées. Afin d'obtenir des résultats plus complets, il faudrait dans l'avenir, procéder à d'autres expériences plus longues pour que les cratères atteignent le cœur des zircons.

% atomique Référence	O dosé	Si	Zr	Hf	Ge	U	Th	Pb	Ti	Gd	Nd	La	Sm	Er	Eu	Tb	Yb	Lu	Ce
P 59 c 1	64,4	13,40	15,80	1,00	1,30	0,11	0,11	0,10	0,04	0,58	0,31	0,02	1,27	0,04	0,20	0,06	0,90	0,37	0,14
P 59 c 2	68,20	5,64	22,40	1,34	0,06	0,11	0,06	0,05	0,05	0,27	0,16	0,05	0,46	0,08	0,05	0,05	0,64	0,19	0,13
P 59 c 3	68,50	10,50	19,60	1,26	-	0,09	0,05	0,04	-	0,16	1,31	0,02	0,18	0,12	-	0,04	0,64	0,20	0,14

TABLEAU II. — *Composition globale (en % atomique) des zones analysées (par L.P.M.S.) des zircons P 59c.* La teneur moyenne de chaque élément a été calculée en prenant en compte tous les spectres enregistrés pour ce cristal, y compris ceux pour lesquels la teneur est nulle.

*Bulk compositions (atomic % obtained by L.P.M.S.) of P 59c zircon analysed zones.* The content average for each element is calculated over all the recorded spectra for the crystal, including those with zero values.

L'examen des résultats globaux par cristal permet les remarques suivantes : la composition chimique du grain P 59c1 est la moins éloignée de celle de  $ZrSiO_4$ . Si, partiellement remplacé par Ge, est légèrement déficitaire. Zr et ses substituants, Hf, Th, et U sont excédentaires. La teneur en terres rares est élevée (3,9 %) et plus particulièrement celle en Sm.

Le grain P 59c2 est caractérisé par un déficit important en Si, la teneur en Ge y est également basse. Zr et Hf dominant dans les couches corticales, le dosage de l'O indique un léger excédent. Ce grain est par ailleurs moins riche en éléments traces que P 59c1.

Le grain P 59c3 a des concentrations en Si, Zr et Hf intermédiaires entre celles des deux précédents. Ge n'y est pas détecté, par ailleurs ce cristal est moins riche en éléments traces que les deux précédents. Cependant l'abondance de Nd doit être signalée. Les teneurs en U et Ce sont semblables dans les trois cristaux.

L'étude des résultats analytiques par tranche en fonction de la profondeur (Tableau III) apporte des renseignements supplémentaires.

P 59c1 a été analysé en deux tranches 1a et 1b. 1a comprend les couches entre 0,5 et 0,8  $\mu m$  de profondeur (8 spectres). 1b comprend les couches entre 0,8 et 1,5  $\mu m$  (14 spectres).

La composition chimique des deux tranches est fort différente. La tranche 1a est déficitaire en Si, tandis que Zr + Hf sont excédentaires. Ge n'est présent que dans cette tranche. Sm, Ce et Pb y sont plus abondants que dans 1b. Dans la tranche 1b Si dépasse sa valeur stoechiométrique. Cette tranche est également enrichie en Th et en terres rares. L'uranium est distribué d'une façon identique entre les deux tranches.

L'analyse du cristal P 59c2 a été effectuée en trois tranches :

2a comprend les couches 0,6 et 1  $\mu m$  de profondeur (16 spectres).

2b les couches entre 1 et 1,4  $\mu m$  (18 spectres).

2c les couches entre 1,4 et 1,6  $\mu m$  (6 spectres).

La tranche 2a est particulièrement déficiente en Si dont la teneur augmente régulièrement en

% atomique Référence	Profondeur en $\mu m$	O dosé	Si	Zr	Hf	Ge	U	Th	Pb	Ti	Gd	Nd	La	Sm	Er	Eu	Tb	Yb	Lu	Ce	$\frac{Th}{U}$	$\frac{Pb}{U}$
P 59 c 1/a	0,5 - 0,8	65,00	5,50	20,70	1,30	3,60	0,12	0,04	0,18	0,04	0,49	-	-	2,30	-	-	0,07	0,60	0,19	0,18	0,34	1,50
P 59 c 1/b	0,8 - 1,5	64,00	17,90	13,00	0,80	-	0,11	0,15	0,05	0,05	0,64	0,49	0,03	0,67	0,06	0,30	0,06	1,10	0,48	0,12	1,36	0,45
P 59 c 2/a	0,6 - 1	68,40	3,40	22,90	2,20	0,20	0,19	0,10	-	0,06	0,33	-	0,07	0,88	0,07	-	0,05	0,55	0,19	0,24	0,53	0,36
P 59 c 2/b	1 - 1,4	68,50	6,30	22,60	0,80	-	0,07	0,03	0,05	0,02	0,15	0,25	0,03	0,16	0,09	0,09	0,03	0,49	0,15	0,05	0,43	0,71
P 59 c 2/c	1,4 - 1,6	66,60	9,60	20,50	0,60	-	0,04	0,07	0,03	0,11	0,44	0,30	0,04	0,22	0,08	0,09	0,09	0,78	0,31	0,06	1,75	0,75

TABLEAU III. — *Composition (en % atomique obtenue par L.P.M.S.) par tranche en fonction de la profondeur des zircons P 59c.* La teneur moyenne de chaque élément a été calculée sur tous les spectres d'une tranche définie d'un cristal y compris ceux pour lesquels la teneur est nulle.

*Zircon P 59c layer compositions (atomic % obtained by L.P.M.S.) as a function of the depth.* Each element content is calculated over the spectra of a defined crystal layer, (including those with zero values).

fonction de la profondeur. Ge est accumulé exclusivement dans une zone étroite de la tranche 2a. La teneur en Zr est approximativement la même dans les trois tranches. Hf, Sm, Ce et U sont prépondérants dans la tranche 2a et leur teneur décroît en s'enfonçant. La figure 5 représente la décroissance des teneurs en uranium de tranche en tranche en fonction de la profondeur. Pb n'est pas décelé dans 2a. La tranche 2b est la plus pauvre en éléments de substitution. La tranche 2c est plus riche en terres rares que 2a et 2b. La répartition de Th est irrégulière.

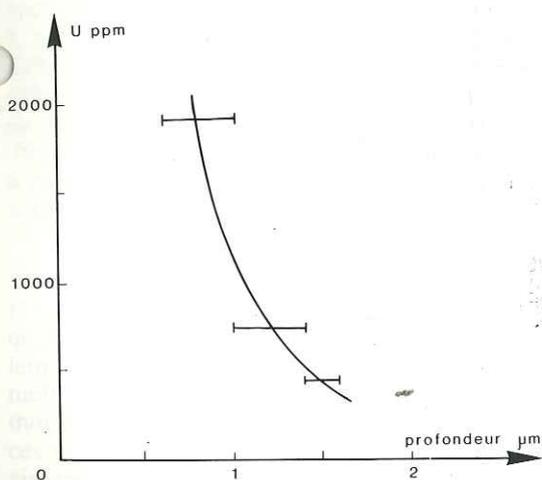


FIG. 5. — Variation de la concentration moyenne de l'U en fonction de la profondeur des couches analysées, dans P 59c/2.

( ——— indique l'épaisseur des tranches).

U average concentration variation in function of the analysed slice depth in P 59c/2.

( ——— indicates the layer thickness).

### III. DISCUSSION

D'après les résultats présentés au chapitre précédent, la composition des zircons de l'échantillon P 59c est variable (Tableaux I, II). L'hétérogénéité se reflète davantage dans les profils de distribution des éléments en fonction de la profondeur (Figure 6), que dans les tableaux qui ne donnent que des valeurs moyennes.

De l'examen de ces résultats, il apparaît que les couches externes sont plus ou moins déficientes en Si dont la teneur croît avec la profondeur. L'enrichissement en Si est souvent accom-

pagné de l'appauvrissement en Zr, et inversement. Les dosages par L.P.M.S. indiquent que les couches superficielles, particulièrement pauvres en Si, sont excédentaires en O, ce qui s'explique par la substitution de  $\text{SiO}_4^{4-}$  par  $(\text{OH})_4^-$ . La présence de  $(\text{OH})^-$  est démontrée par la microsonde Raman. Un tel phénomène a déjà été mentionné dans d'autres zircons, naturels ou synthétiques, (Frondel et Collette, 1957 ; Mumpton et Roy, 1961 ; Dawson *et al.*, 1971 ; Caruba *et al.*, 1975 ; Caruba et Iaconi, 1983).

Les couches externes sont enrichies en Hf dont la teneur décroît vers les zones plus profondes. Quand les zircons contiennent du Ge celui-ci est concentré dans quelques couches corticales. En effet, dans P 59c1, Ge n'a été trouvé que dans 5 des 8 spectres de la tranche 1a ; deux en contiennent près de 14 %. Dans P 59c2, seulement 5 des 16 spectres obtenus sur 2a contiennent Ge. La figure 6 illustre ce phénomène. Le rapport  $\frac{\text{Si} + \text{Ge}}{\text{Zr} + \text{Hf}}$  avoisine l'unité dans

P 59c1 mais il est très inférieur à cette valeur dans P 59c2 (Tableau IV). C'est la preuve que les couches externes du cristal P 59c2 (cristal arrondi) sont beaucoup plus altérées que celles du P 59c1. Ce rapport pourrait servir d'indicateur de l'état d'altération des zircons. Ce est réparti d'une façon irrégulière dans les cristaux. La valence de cet élément n'est pas déterminable par les méthodes analytiques employées. La teneur en Sm est plus élevée dans les couches corticales, et décroît avec la profondeur ; en revanche les autres terres rares ont un comportement inverse.

La répartition hétérogène avec accumulations locales de  $^{238}\text{U}$ , de son descendant  $^{206}\text{Pb}$  (les autres isotopes n'ont pas été détectés) et de Th est démontrée par la microsonde électronique, et d'une manière plus précise grâce à la technique L.P.M.S.

Le rapport Pb/U varie de grain en grain, ainsi qu'en fonction de la profondeur dans le même grain (Tableau III). Il est intéressant de noter que les zones riches en U sont distinctes de celles riches en Pb radiogénique. Ce phénomène se manifeste d'une façon très nette dans P 59c/2. En effet les profils de distribution d'U et de Pb montrent que, dans ce cristal, l'uranium est le plus abondant dans la tranche externe (P 59c/2a) où Pb n'a pas été détecté ; par

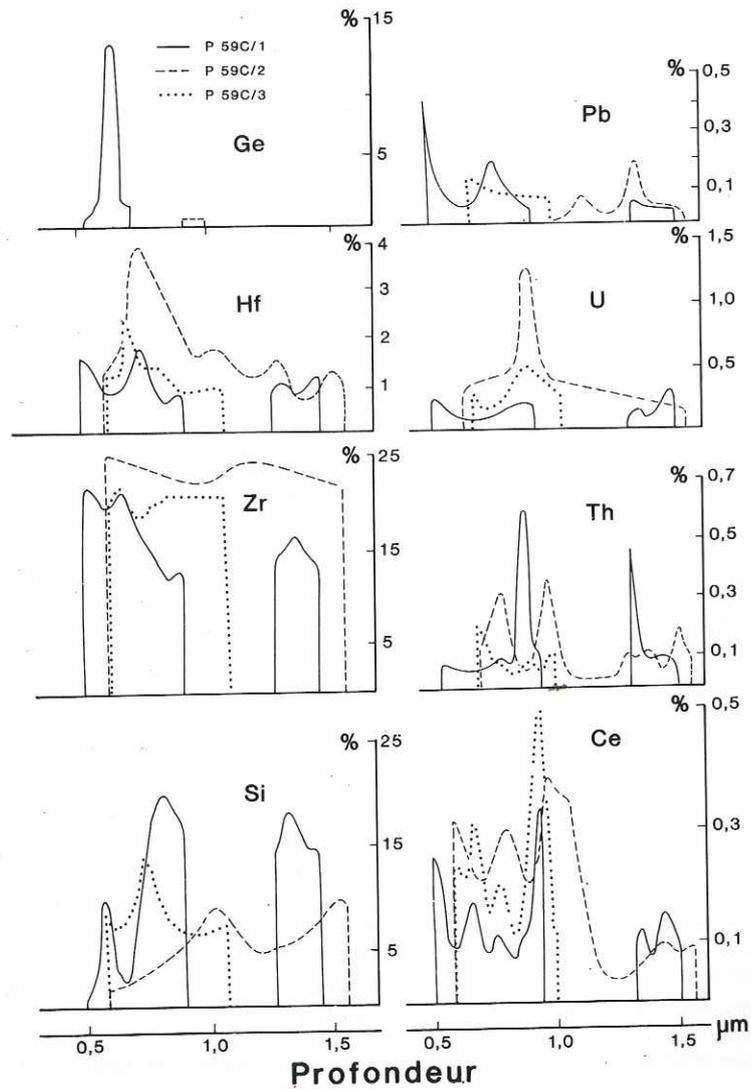


FIG. 6. — Profil de la répartition du Si, Zr, Hf, Ge, Ce, U, Th et Pb dans les zones extérieures des zircons.  
Distribution profile of Si, Zr, Hf, Ge, Ce, U, Th and Pb in zircon external zones.

Références	Profondeur	Si + Ge %	Zr + Hf %	$\frac{Si + Ge}{Zr + Hf}$
P59c 1a	0,5 - 0,8	9,1	22,0	0,41
P59c 1b	0,8 - 1,5	17,3	13,8	1,30
P59c 2a	0,6 - 1,0	3,6	25,1	0,14
P59c 2b	1 - 1,4	6,3	23,4	0,27
P59c 2c	1,4 - 1,6	9,6	21,1	0,45
P59c 3	0,6 - 1,1	10,5	20,9	0,50

TABLEAU IV. — Rapport  $\frac{Si + Ge}{Zr + Hf}$  par tranche.

$\frac{Si + Ge}{Zr + Hf}$  ratio for each layer.

contre, ce dernier s'est enrichi dans les zones où l'uranium décroît (Figure 6). Ce fait tend à prouver la migration du  $^{206}\text{Pb}$  ou celle d'un de ses ascendants à l'intérieur des zircons.

Divers auteurs (Giletti et Kulp, 1955 ; Nicolaysen, 1957 ; Davis *et al.*, 1968) ont essayé d'interpréter ce phénomène. L'explication la plus probable est la diffusion gazeuse de  $^{222}\text{Rn}$ , descendant intermédiaire de  $^{238}\text{U}$  (Giletti et Kulp, 1955).

Le zircon sert fréquemment de géochronomètre pour la détermination de l'âge de leur roche-hôte, par la méthode uranium-plomb. L'hétérogénéité des rapports Pb/U explique les différences d'âges des individus d'un même échantillon, quand on procède par des méthodes de datation sur cristaux séparés (Kosztolanyi, 1965 ; Roubault *et al.*, 1967). L'âge déterminé à partir d'un échantillon contenant plusieurs dizaines de zircons doit être considéré comme un âge moyen du lot.

Le rapport Th/U dans les tranches P 59c1b et P 59c2c dépasse largement la valeur 0,47 qu'Ahrens *et al.* (1967) considèrent comme valeur type dans les zircons granitiques. L'éventuelle présence d'inclusions de thorite ou de thorianite dans ces cristaux pourrait expliquer ces rapports élevés. De telles inclusions dans les zircons ont été observées par plusieurs auteurs, entre autres : Frondel et Collette (1957), Steiger et Wasserburg (1966), Köppel et Grünenfelder (1971), Caruba *et al.* (1975), Caruba et Iacconi (1983), Zimmer (1983).

## CONCLUSIONS

Les méthodes microanalytiques permettant l'exploration point par point et par couches successives, des cristaux apportent des moyens d'investigation nouveaux pour l'étude de la répartition des éléments dans les minéraux. Les analyses des zircons du granite d'Anfeg par les microsondes électronique et Raman, ainsi que par L.P.M.S. donnent les résultats suivants :

1. La répartition des éléments majeurs est homogène à l'intérieur des cristaux ; elle devient hétérogène dans les zones corticales où il existe des couches alternativement excédentaires en Zr et en Si. Les zones les plus externes sont généralement déficitaires en Si.

2. Dans les couches superficielles en Si des  $(\text{OH})_4^-$  se sont substitués aux  $\text{SiO}_4^{4-}$ . La présence de  $(\text{OH})^-$  est démontrée par microspectrométrie Raman.

3. La distribution des éléments de substitution varie en fonction de la profondeur. Certains d'entre eux Hf, Ge, Sm, U et Ce sont principalement accumulés dans les couches superficielles, alors que la plupart des terres rares le sont dans les zones plus éloignées des bords.

4. Les zones de concentration de l'U et celles du Pb radiogénique sont décalées, ce qui prouve la migration des descendants de  $^{238}\text{U}$ , au sein des cristaux, probablement au niveau de  $^{222}\text{Rn}$ .

5. L'accumulation de Th localisée dans certaines tranches indiquée par le rapport Th/U supérieur à 1 pourrait signifier la présence d'inclusions de thorite ou de thorianite.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leurs vifs remerciements à Messieurs B. Poty directeur du Centre de Recherches sur la Géologie de l'Uranium (CREGU), A. Silvent chef de S.E.A.P.C. au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (C.E.N.G. du C.E.A.). M. Cuney et M. Pagel chercheurs au CREGU, P. Holliger ingénieur au C.E.A., Mesdames A.M. Boullier et A. Michard chercheurs au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (C.R.P.G.) de Nancy pour leurs précieux conseils et pour leurs critiques.

Reçu le 2 octobre 1984

Manuscrit révisé reçu le 17 janvier 1985

Accepté le 6 novembre 1985

## RÉFÉRENCES

AHRENS, L.H., CHERRY, R.D. and ERLANK, A.J. (1967). — Observation on the Th-U relationships in zircons from granitic rocks and from kimberlites.

*Geochim. Cosmochim. Acta*, 81, 2879-2887.  
ANDERSON, C.A. and HINTHORNE, J.R. (1973). — Thermodynamic approach to the quantitative inter-

- pretation of sputtered ion mass spectra. *Anal. Chem.*, 45, 1421-1437.
- BERTRAND, J.M., MICHARD, A., DAUTEL, D. et PILLOT, M. (1984). — Ages éburnéens et pan-africains au Hoggar Central (Algérie). Conséquence géodynamique. *C.R. Acad. Sci.*, à paraître.
- BOULLIER, A.M. et BERTRAND, J.M. (1981). — Tectonique tangentielle profonde et couloirs mylonitiques dans le Hoggar Central polycyclique (Algérie). *Bull. Soc. Géol. France*, 23, 17-22.
- CARUBA, R., BAUMER, A. et TURCO, G. (1975). — Nouvelles synthèses hydrothermales du zircon, substitutions isomorphiques ; relation morphogénétique de croissance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 11-26.
- CARUBA, R. et IACCONI, P. (1983). — Les zircons des pegmatites de Narssarsuk (Groënland). L'eau et les groupements OH dans les zircons métamictes. *Chemical Geology*, 38, 75-92.
- DAVIS, G.L., HART, S.R. and TILTON, G.R. (1968). — Some effects of contact metamorphism on zircon ages. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 5, 27-34.
- DHAMELINCOURT, P., BENY, J.M., DUBESSY, J. et POTY, B. (1979). — Analyse d'inclusions fluides à la microsonde M.O.L.E. à effet Raman. *Bull. Minéral.*, 102, 600-610.
- DAWSON, P., HARGREAVE, M. and WILKINSON, G.R. (1971). — The vibrational spectrum of zircon ( $ZrSiO_4$ ). *J. Phys. C : Solid. St. Phys.*, 4, 240-256.
- DELHAYE, M. et DHAMELINCOURT, P. (1975). — Raman microprobe and microscope with laser excitation. *J. Raman Spectroscopy*, 3, (1), 33-43.
- DELOULE, E. and ELOY, J.F. (1982). — Improvements of laser probe mass spectrometry for the chemical analysis of fluid inclusions in ores *Chemical Geology*, 37, 191-202.
- ELOY, J.F. (1983). — The quantitative microanalyse of solid samples with the laser probe mass spectrometry II (L.P.S.M.II). 10<sup>e</sup> Congrès International d'optique des rayons X et de microanalyse. Toulouse 1983, *J. de Physique, Colloque C2 suppl.*, 2, 45, C2 265-269.
- ELOY, J.F. and LEBEL, L. (1978). — Preliminary analysis of fluid inclusions using laser probe mass spectrometer. In: Assoc. Genesis Ores Deposited (I.A.G.O.D.) Salt Lake City. Utah.
- EXLEY, R.A. (1980). — Microprobe studies of R.E.E.-rich accessory minerals implications for Skye granite petrogenesis and R.E.E. mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 48, 97-100.
- FRONDEL, C. and COLLETTE, R.L. (1957). — Hydrothermal synthesis of zircon, thorite and huttonite. *Amer. Mineral.*, 42, 759-765.
- GILETTI, B.J. and KULP, J.L. (1955). — Radon leakage from radioactive minerals. *Amer. Mineral.*, 40, 481-496.
- HENOC, J. et TONG, M. (1978). — Automatisation de la microsonde. *J. Micros. Electron.*, 3, 247-254.
- HOPPE, G. (1959). — Über die Verwendbarkeit der akzessorischen Zirkone zu Alterbestimmungen. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, 93, 45-66.
- KÖPPEL, V. and GRÜNENFELDER, M. (1971). — A study of inherited and newly formed zircons from paragneisses and granitised sediments of the Strona-Ceneri-Zone (Southern Alps). *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 51, 385-409.
- KOSZTOLANYI, Ch. (1965). — Nouvelle méthode d'analyse isotopique des zircons à l'état naturel. *C.R. Acad. Sci.*, 260, 5849-5851.
- MEDENBACH, O. (1976). — Geochemie der Elemente in Zircon und ihre räumliche Verteilung. Eine Untersuchung mit der Elektronenstrahlmikrosonde. These Ruprecht Karl Universität, Heidelberg, 58 p.
- MUMPTON, F.A. and ROY, R. (1961). — Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 21, 217-238.
- NAGASAWA, H. (1970). — Rare-earth concentration in zircons and apatites, and their host dacites and granites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9, 359-364.
- NICOLAYSEN, L.O. (1957). — Solid diffusion in radioactive minerals and the measurement of absolute age. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11, 41-59.
- PAGEL, M. (1981). — Facteurs de distribution et de concentration de l'uranium et du thorium dans quelques granites de la chaîne hercynienne d'Europe. Thèse d'Etat INPL Nancy, 566 pages.
- ROUBAULT, M., COPPENS, R. et KOSZTOLANYI, Ch. (1967). — Détermination de l'âge individuel de zircons des roches granitiques par la mesure du rapport  $^{207}Pb/^{206}Pb$ . In: Radioactive dating and methods of low level counting. International Atomic Energy Agency, Vienne, 359-370.
- STEIGER, R.H. and WASSERBURG, G.J. (1966). — Systematics in the  $Pb^{208}$  -  $Th^{232}$ ,  $Pb^{207}$  -  $U^{235}$  and  $Pb^{206}$  -  $U^{238}$  systems. *J. Geophys. Res.* 71/24, 6065-6090.
- ZIMMER, P. (1983). — Etude expérimentale à haute température et haute pression, du système ternaire  $UO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $SiO_2$  en présence d'une phase fluide. Comparaison avec les systèmes  $ZrO_2$ - $ThO_2$ - $SiO_2$  et  $UO_2$ - $ZrO_2$ - $SiO_2$ . Implications géologiques. Thèse de troisième cycle. Université Nancy I.