

Mesure de l'âge de l'ytthrocrasite de Mitwaba (Katanga) par la méthode au plomb.

II. — Mesures isotopiques,

par P. EBERHARDT, J. GEISS, H. R. VON GUNTEN,
F. G. HOUTERMANS et P. SIGNER.

Physikalisches Institut der Universität Bern.

La première partie de cet article (LEDENT, PICCIOTTO et POULAERT) décrit les analyses chimiques de l'ytthrocrasite de Mitwaba et conclut aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} \text{Th} &= 7,3 \pm 0,1 \quad \% ; \\ \text{U} &= 3,3 \pm 0,1 \quad \% ; \\ \text{Pb} &= 0,90 \pm 0,01 \quad \% . \end{aligned}$$

Nous donnons ici les résultats des analyses isotopiques du plomb et des mesures du RaD et du ThB ainsi que la discussion de l'âge de cette ytthrocrasite.

Les analyses isotopiques ont été effectuées avec le spectromètre de masse de l'Institut de Physique de Berne. La description détaillée de l'appareil et les techniques utilisées ont été publiées ailleurs (GEISS, 1954; EHRENBERG, GEISS et TAUBERT, 1955; EBERHARDT, GEISS et HOUTERMANS, 1955). Le spectromètre est du type Nier, 60°; les mesures sont effectuées sur PbS évaporé à 500° dans un petit four annexé à la source d'ions. L'intensité du courant ionique est mesurée pour les ions Pb⁺ et les ions PbS⁺. Les erreurs indiquées sur les abondances isotopiques représentent le triple de l'écart quadratique sur une série de 8 à 12 mesures.

Le plomb qui a servi aux mesures isotopiques a été isolé à partir d'un fragment de l'échantillon sur lequel a été effectuée l'analyse chimique de Bruxelles. Il faut souligner toutefois que l'analyse chimique a porté sur des fragments triés exempts de produits d'altération, tandis que pour l'analyse isotopique, l'échantillon total a été mis en solution.

La dissolution totale a été obtenue par des attaques successives avec NO₃H, l'eau régale, HF, Cl O₄H et par des fusions des résidus avec Na OH + Na₂O₂ et avec Na OH + borax. Le

plomb a été précipité sous forme de PbS à partir de cette solution. Un essai à blanc a montré que la contamination en plomb des réactifs est négligeable.

Les résultats des mesures au spectromètre de masse figurent au tableau I, qui donne les abondances relatives des isotopes 208, 207 et 204 par rapport à 206.

TABLEAU I.
Abondance des isotopes du plomb de l'ytthrocrasite.

| $\frac{208}{206} \times 100$ | $\frac{207}{206} \times 100$ | $\frac{204}{206} \times 100$ |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 50,27 ± 0,27 | 10,28 ± 0,07 | 0,199 ± 0,006 |

La présence de l'isotope 204 démontre que le plomb de l'ytthrocrasite n'est pas entièrement radiogénique et contient une certaine proportion de plomb commun.

Pour obtenir la composition du plomb radiogénique, on a soustrait la contribution du plomb commun en admettant que ce dernier est identique à celui du plomb de la galène de Mitwaba qui accompagne l'ytthrocrasite dans les mêmes filons. L'analyse isotopique du plomb de la galène de Mitwaba a été publiée par GEISS (1954).

Le tableau II donne les abondances des isotopes du plomb de l'ytthrocrasite, du plomb de la galène de Mitwaba et du plomb radiogénique qui résulte de la différence des deux. On voit que 91 % du plomb de l'ytthrocrasite sont radiogéniques.

TABLEAU II.
Composition du plomb radiogénique de l'ytthrocrasite.

| Isotope | 204 | 206 | 207 | 208 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Pb total yttrocrasite | 0,199 | 100 | 10,28 | 50,27 |
| Pb galène de Mitwaba | 0,199 | 3,54 | 3,17 | 7,49 |
| Pb radiogénique yttrocrasite .. . | — | 96,46 | 7,11 | 42,78 |

Le tableau III représente les concentrations des différents isotopes dans l'ytthrocrasite, obtenues en combinant les résultats des analyses chimiques de Bruxelles et des analyses isotopiques de Berne. On a pris comme rapport du nombre d'atomes U-238/U-235 = 139,0.

TABLEAU III.

| | Pb-206 | Pb-207 | Pb-208 | U-235 | U-238 | Th-232 |
|---|--------|--------|--------|---------|-------|--------|
| Grammes d'isotope pour 100 g d'ytthrocrasite | 0,540 | 0,0398 | 0,2395 | 0,00236 | 3,28 | 7,30 |
| Abondances relatives en nombre d'atomes | 1 | 0,0737 | 0,443 | 0,0384 | 5,26 | 12,1 |

On a calculé les âges correspondant aux rapports Pb-206/U-238, Pb-207/U-235 et Pb-208/Th-232 d'après les équations classiques. L'âge correspondant à Pb-207/Pb-206 est tiré des abaques de KULP, BATE et BROECKER (1954). Les valeurs des constantes utilisées sont les suivantes :

$$\lambda_{\text{U-235}} = 1,537.10^{-10} a^{-1}, \quad \lambda_{\text{U-238}} = 0,980.10^{-9} a^{-1},$$

$$\lambda_{\text{Th-232}} = 0,499.10^{-10} a^{-1}.$$

Les âges résultants sont donnés au tableau IV.

TABLEAU IV.

Âge de l'ytthrocrasite en millions d'années, suivant les différents rapports isotopiques.

| | Pb-207/ Pb-206 | Pb-206/ U-238 | Pb-207/ U-235 | Pb-208/ Th-232 |
|-----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Rapports | 0,0737 | 0,190 | 1,92 | 0,0368 |
| Âges | 1.045 | 1.130 | 1.100 | 725 |

Les rapports Pb/U et Pb/Th ont été aussi mesurés par la méthode du RaD (Pb-210) et du ThB (Pb-212) (HOUTERMANS, 1951; BEGEMANN et AL., 1953).

Le plomb qui a servi à ces mesures ainsi que le plomb analysé au spectromètre de masse ont été extraits de la même solution totale de l'ytthrocrasite.

Nous donnons seulement les résultats ici; les détails expérimentaux seront décrits dans une autre publication (VON GUNTEN, 1955).

L'activité spécifique en RaD trouvée est 45,9 désintégrations du RaD par seconde et par milligramme de Pb, ce qui correspond à un rapport chimique $Pb/U = 26,6 \%$.

Le rapport trouvé à Bruxelles par analyse chimique est de $27,2 \pm 1,5 \%$.

Cet excellent accord confirme la valeur du rapport Pb/U; il montre aussi que la période du RaD utilisée dans ces travaux ($T = 22,0$ ans) n'est pas erronée de plus de 5 % et que la famille de l'uranium est en équilibre radio-actif dans l'échantillon d'ytthrocrasite.

Par contre, il y a, comme on peut le voir au tableau V, une grande incertitude sur les mesures du thorium par la méthode du ThB, mesures que nous donnons seulement à titre indicatif. Ceci est dû à l'incertitude sur l'étalon de ThB dont nous disposons pour le moment, alors que pour le RaD nous disposons d'un excellent étalon dont la préparation a été décrite en détail dans un article antérieur (BEGEMANN et HOUTERMANS, 1952).

TABLEAU V.

Âges calculés à partir des rapports isotopiques et des mesures de RaD (Pb-210) et ThB (Pb-212).

| | Pb-210/Pb-206 | Pb-210/Pb-207 | Pb-212/Pb-208 |
|----------------|----------------|----------------|---------------|
| Âges | 1.106 ± 50 | 1.087 ± 50 | 950 ± 150 |

CONCLUSIONS.

L'erreur expérimentale sur les déterminations est de l'ordre de ± 50 millions d'années.

Les âges résultant des rapports Pb-206/U-238, Pb-207/U-235 et Pb-207/Pb-206 sont concordants dans la limite des erreurs expérimentales, ce qui démontre que le minéral n'a perdu

ni plomb (206 et 207), ni uranium, et que l'âge exact de l'ytthrocrasite de Mitwaba est compris entre 1030 et 1130 millions d'années.

Le rapport Pb-208/Th-232 donne, comme il arrive souvent, un âge trop faible qui peut s'interpréter par une perte sélective de Pb-208.

Nous remercions les Professeurs L. CAHEN et Y. DE MAGNÉE pour l'échantillon d'ytthrocrasite. Nous remercions également pour leur aide financière, la Commission Suisse d'Étude pour l'Énergie Atomique et la « Bernische Hochschulstiftung ».

BIBLIOGRAPHIE.

- BEGEMANN, F., BUTTLAR, H. V., HOUTERMANS, F. G., ISAAC, N. et PICCIOTTO, E., 1953, Application de la méthode du RaD à la mesure de l'âge chimique d'un minerai d'uranium. (*Geochim. et Cosmochim. Acta*, **4**, pp. 21-35.)
- BEGEMANN, F. und HOUTERMANS, F. G., 1952, Herstellung einer Radium D-E-F-Standard Lösung. (*Mitt. Inst. Radiumforsch. Wien*, n° 492; *Sitz. Ost. Ak. Wiss., Abt. II a*, **161**, pp. 245-249.)
- EHRENBERG, H. F., GEISS, J. und TAUBERT, R., 1955, Ein Massenspektrometer hoher Genauigkeit für Blei-Isotope. (*Zeitsch. für Angewandte Physik*, **7**, pp. 416-423.)
- GEISS, J., 1954, Isotopenanalysen an « Gewöhnlichen Blei ». (*Zeitsch. f. Naturforschung*, **9 a**, pp. 218-227.)
- GUNTEN, H. R. VON, 1955, Inauguraldissertation der phil.-naturwiss. Fakultät der Univ. Bern.
- HOUTERMANS, F. G., 1951, Über ein neues Verfahren zur Durchführung chemischer Alterbestimmungen nach der Blei-Methode. (*Sitzungsber. Heidelberger. Akad. Wiss.*, 1951, pp. 123-136.)
- KULP, J. L., BATE, G. L. and BROECKER, W. S., 1954, Present status of lead method of age determination. (*Am. Journ. of Science*, **252**, pp. 345-365.)

DISCUSSION

(suivant la communication sur l'âge de l'ytthrocrasite de Mitwaba).

Une discussion s'engage entre les auteurs et MM. Dubois et Cahen sur le point de savoir si les pertes éventuelles de plomb doivent être mises au compte de la température subie par le minéral après son dépôt.

M. Picciotto fait remarquer que, dans le cas de l'ytthrocrasite, la concordance des rapports Pb-206/U-238, Pb-207/U-235 et Pb-207/Pb-206 suffit à démontrer que l'échantillon n'a perdu ni

plomb-206 et 207, ni uranium. Pour le rapport Pb-208/Th-232, la discordance de l'âge s'explique par une perte sélective de Pb-208. Ce cas est assez fréquent, mais on n'en connaît pas d'explication claire.

A son avis, on doit exclure une erreur dans l'analyse du thorium étant donné les nombreux contrôles effectués. Il est probable que la discordance avec les résultats de Berne par la méthode du ThB est due à l'incertitude sur l'étalon de ThB utilisé.

M. Legrand demande si la méthode chimique employée pour la séparation du thorium est quantitative dans le cas d'une abondante présence de zirconium et hafnium. A quoi M. Picciotto répond que ces éléments constituent effectivement les seules interférences sérieuses dans la colorimétrie par le Toron mais que :

1° la teneur en zirconium et hafnium dans l'ytthrocrasite est très basse;

2° les méthodes de séparation utilisées sont suffisamment efficaces pour séparer le thorium du zirconium et de l'hafnium, notamment l'extraction au T.T.A;

3° la concordance des résultats obtenus par des méthodes différentes et dans les essais de fractionnement est une preuve de la pureté du thorium séparé.

M. Van Wambeke, intervenant à ce propos, dit que ses propres mesures spectroscopiques confirment que la teneur en zirconium de l'ytthrocrasite est relativement faible; elle oscille autour de 0,1 %. Les teneurs en Pb, U et Th qu'il a rencontrées dans divers échantillons d'ytthrocrasite sont très variables.

Dans une publication récente (B.S.B., sept. 1955) M. Van Wambeke avait déjà indiqué que la dénomination « yttrocrasite » pour le minéral de Mitwaba était erronée puisque la teneur en TiO_2 est beaucoup trop faible. L'étude du minéral est en cours par diffraction des rayons X. L'ytthrocrasite du Ruanda décrite dans la publication est, en fait, une fergusonite ».