Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 45 (1965)

Heft: 1

Artikel: Données sur les teneurs en hafnium et en yttrium des zircons

Autor: Chessex, Ronald / Delaloye, Michel

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-35196

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 14.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Données sur les teneurs en hafnium et en yttrium des zircons

Par *Ronald Chessex* et *Michel Delaloye* (Genève)

Avec 1 figure dans le texte

Abstract

We present in this paper some determinations of Hf and Y in zircons using X-Ray fluorescence method.

Most of the results are in good agreement with those of the literature. In igneous rocks of the calco-alkaline series, the Zr/Hf ratios of zircons, wich range from 48 to 29, decrease with the color index, i. e. from diorites to granites. In the alkaline series, zircons with the lowest Hf content are found in nepheline syenites. Y shows the same trend of variation.

The Zr/Hf ratios of zircons from metamorphic rocks may be considered as normal. Zircons of albitized granites are poor in Hf whereas those of autometasomatic granites are very rich in both Y and Hf.

Zircons of effusive rocks have Zr/Hf ratios more variable than those of plutonic rocks of the same composition.

INTRODUCTION

Les résultats que nous présentons dans les pages qui suivent ont été obtenus sur des concentrés de zircons ayant servi à des déterminations d'âges absolus. La méthode de la fluorescence X étant utilisée pour la détermination des teneurs en U, Th et Pb, il n'était pas difficile d'englober dans nos recherches d'autres éléments mineurs du zircon: hafnium, yttrium, terres rares, etc.

A ce jour, seul le premier de ces éléments a donné des résultats intéressants du point de vue pétrogénétique et la littérature est assez riche en publications traitant de ce sujet.

Les données concernant la teneur en Y des zircons sont par contre beaucoup plus fragmentaires. Cet élément étant toujours présent dans

nos concentrés, il nous a semblé intéressant d'étudier sa répartition afin de mettre en évidence une relation éventuelle avec la teneur en Hf et la radioactivité des zircons, la composition de la roche, etc.

Ces recherches ont été rendues possibles grâce à l'aide matérielle du Fonds national suisse pour la recherche scientifique.

SIGNIFICATION DU RAPPORT Zr/Hf DANS LES ZIRCONS

Les divers oligo-éléments présents dans un minéral n'ont pas tous la même signification. Ceux qui nous intéressent ont des caractères suffisamment voisins (rayon ionique, charge, type de liaison) du ion Zr^{4+} pour le remplacer diadochiquement.

A ce titre, l'ion le plus représentatif est Hf^{4+} (R[1]) = 0,78 Å) qui forme avec Zr^{4+} (R = 0,79 Å) une des paires d'éléments les plus classiques. Leur mariage est si parfait que le Hf, environ 50 fois moins abondant que le Zr dans l'écorce terrestre, ne forme jamais de minéral indépendant mais accompagne toujours le Zr.

En moyenne, la teneur en Hf des zircons est légèrement supérieure à 1%. Toutefois, certaines variétés rares de zircons de pegmatites (cyrtolite, alvite) peuvent contenir plus de 20% de Hf.

Parmi les autres ions susceptibles de remplacer Zr^{4+}, il faut citer Y^{3+}, U^{4+} et Th^{4+}, ions un peu plus volumineux que Zr^{4+} et Hf^{4+}, mais toujours présents dans les zircons. Toutefois, ces ions peuvent certainement aussi faire partie de minéraux en inclusions microscopiques dans le zircon.

Les études consacrées à la géochimie du Zr et de l'Hf dans les zircons et les roches[2]) traitent principalement des problèmes suivants:

— Relations entre le rapport Zr/Hf et la composition de la roche.
— Relation entre le rapport Zr/Hf et la genèse de la roche.
— Relation entre le rapport Zr/Hf et l'âge de la roche.
— Relation entre le rapport Zr/Hf et les teneurs en divers éléments (U et Th en particulier).
— Explication de la différence de comportement du Zr et de l'Hf dans différents processus géochimiques.

---

[1]) Les rayons ioniques de Zr^{4+} et Hf^{4+} sont donnés pour un nombre de coordination de 6. Dans le zircon, Zr^{4+} est à la coordinence 8 et Zr^{4+} = 0,82 Å.

[2]) Il semble que, dans la majorité des cas, le rapport Zr/Hf des zircons n'est pas significativement différent de celui de la roche qui les contient. La teneur en Zr et Hf est seulement beaucoup plus faible dans la roche que dans les zircons.

L'unanimité est loin d'être réalisée sauf, dans une certaine mesure, sur le premier de ces points. Par exemple, pour certains auteurs, il y a une relation entre l'âge de la roche et la teneur en Hf des zircons, pour d'autres pas. Cette teneur augmente-t-elle avec la radioactivité? Ce point est également controversé.

Evidemment, les processus naturels conduisant à la formation des roches étant si divers et complexes, il serait curieux que deux éléments, même très voisins chimiquement, suivent toujours exactement un chemin identique. On peut cependant affirmer que moins il y a de processus physicochimiques capables d'altérer le rapport normal d'une paire donnée d'éléments, meilleures sont les déductions géochimiques basées sur les analyses de ces altérations. Les résultats concernant la teneur en Hf des zircons sont donc particulièrement intéressants.

Naturellement, plus le nombre de résultats obtenus, sur des roches géologiquement et pétrographiquement bien connues, sera élevé, plus il sera facile d'établir des règles régissant la distribution des oligo-éléments dans les roches et les minéraux.

Pour la discussion qui va suivre, il nous a paru judicieux d'établir une discrimination entre les résultats disponibles et de les grouper de la manière suivante:

— Les données concernant des zircons de type particulier, souvent métamictes et enrichis en certains éléments (Hf, Y, U, Th, H_2O) et que l'on trouve essentiellement dans des roches peu fréquentes, certaines pegmatites particulièrement.

Il est difficile de tirer des règles générales de la répartition de ces éléments dans les zircons. Il n'y a pas de liaison évidente entre leur abondance et la composition de la roche.

— Les résultats concernant les zircons contenus sous forme de minéraux accessoires dans des roches cristallines, plus ou moins bien représentées dans l'écorce terrestre (granite, syénite, etc.) et de compositions chimique et minéralogique bien définies entre certaines limites.

Ces résultats, obtenus à partir de concentrés d'innombrables cristaux, sont les plus valables, statistiquement, pour la résolution de ces problèmes. Les zircons que nous avons étudiés appartiennent tous à ce dernier groupe.

Les résultats qui ont été publiés à ce jour concernent essentiellement les zircons des roches ignées; ceux des roches métamorphiques n'ont guère été étudiés. On donne généralement la valeur du rapport Zr/Hf, plus significative que celle de la teneur en Hf.

Le tableau 1, établi avec les données fournies par la littérature, nous montre que:

— Dans les roches plutoniques de la série calco-alcaline (gabbro, diorite, granodiorite, granite), le rapport Zr/Hf des zircons diminue parallèlement à l'indice de coloration de la roche.
— Dans les roches de la série alcaline (granite alcalin, syénite, syénite néphélinique), le rapport Zr/Hf est le plus faible dans les granites et le plus élevé dans les syénites néphéliniques.

Tableau 1. *Rapports Zr/Hf des zircons en fonction de la composition de la roche*

Type de roche	Zr/Hf
gabbro, diorite	60—70 *)
diorite quartzique, tonalite	45—65
granodiorite	35—55
granite calco-alcalin	30—45
granite alcalin	20—30
syénite	20—60
syénite néphélinique	60–150

*) La plus grande partie des valeurs reportées dans la littérature est comprise entre les limites données dans ce tableau.

Les roches effusives, les pegmatites ainsi que les roches d'origine métasomatique contiennent des zircons dont la teneur en Hf est beaucoup plus variable. Les zircons des pegmatites et des roches autométasomatisées sont généralement enrichis en Hf tandis que ceux des roches métasomatiques d'exocontact et des zones albitisées sont pauvres en Hf. C'est un fait établi que le Zr et l'Hf tendent à se séparer durant le stade post-magmatique.

Si la littérature est assez riche en données sur la teneur en Hf des zircons, la distribution de l'Y dans ce minéral n'a que peu été étudiée jusqu'à maintenant. La teneur en Y augmente-t-elle parallèlement à celle en Hf, U et Th? Pour Mineev (1960), la réponse est positive, pour Lyakhovich et Shevaleevskii (1962), elle est négative.

DONNÉES TECHNIQUES

Il s'agit de doser, quantitativement, par la fluorescence des rayons X, les éléments Zr, Hf et Y, toujours présents dans nos zircons.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un spectrographe Philips PW 1540, où l'échantillon à analyser est placé dans le vide. Le rayonnement d'excitation est produit par une anticathode de Mo type 25715/60. Le rayonnement de fluorescence, produit par les atomes contenus dans la substance irradiée, est dispersé par réflexion sur un cristal de LiF (d = 2,014 Å). Chaque composante est ensuite mesurée par un compteur à scintillations; les impulsions produites sont proportionnelles aux quanta des photons incidents, ce qui permet l'utilisation d'un discriminateur des hauteurs d'impulsions à un canal.

Les intensités des composantes intéressantes pour les dosages sont mesurées en comptant les impulsions pendant cinq périodes de trente secondes sur le maximum de la raie et, pendant le même laps de temps, sur le fond continu. Par soustraction, on obtient l'intensité absolue de la raie.

Les positions angulaires des raies et du fond continu sont les suivantes:

Elément	Raie	Position 2θ	Fond continu 2θ
Zr	K_α	22,57°	22,00°
Hf	L_γ	34,04°	34,70°
Y	K_α	23,81°	24,50°

Préparation des échantillons: les zircons qui sont analysés ici pour la détermination des teneurs en Zr, Hf et Y ont été concentrés pour faire, en premier lieu, les dosages d'U, Th et Pb afin de calculer leur âge apparent par la méthode du „Pb total". Dans ce but, 200 mg. de zircon ont été mélangés à 800 mg. de $CaCO_3$ puis comprimés en pastilles (voir A. Buchs, 1962). Nous avons utilisé ces mêmes pastilles pour les dosages de Zr, Hf et Y.

Préparation des étalons

a) Pour le dosage de Zr et Hf: Le zircon naturel, $ZrSiO_4$, contient, approximativement, 65% de ZrO_2 et 35% de SiO_2. Des mélanges ayant une composition bien définie, dans le champ de celles des zircons naturels, ont été préparés au moyen de substances spectrographiquement pures de Johnson & Matthey, Londres. Le ZrO_2 „specpur" contient une proportion connue de HfO_2. Il suffit donc de rajouter une certaine quantité de HfO_2 de la même provenance pour obtenir quatre étalons titrant de 1,105 à 3,078% de Hf. Ces „zircons standards" sont ensuite pressées sous forme de pastilles.

b) Pour le dosage de l'Y: x g. de YO_2 sont incorporés à $2-x$ g. d'un mélange ZrO_2—SiO_2 (65%—35%) afin d'obtenir des concentra-

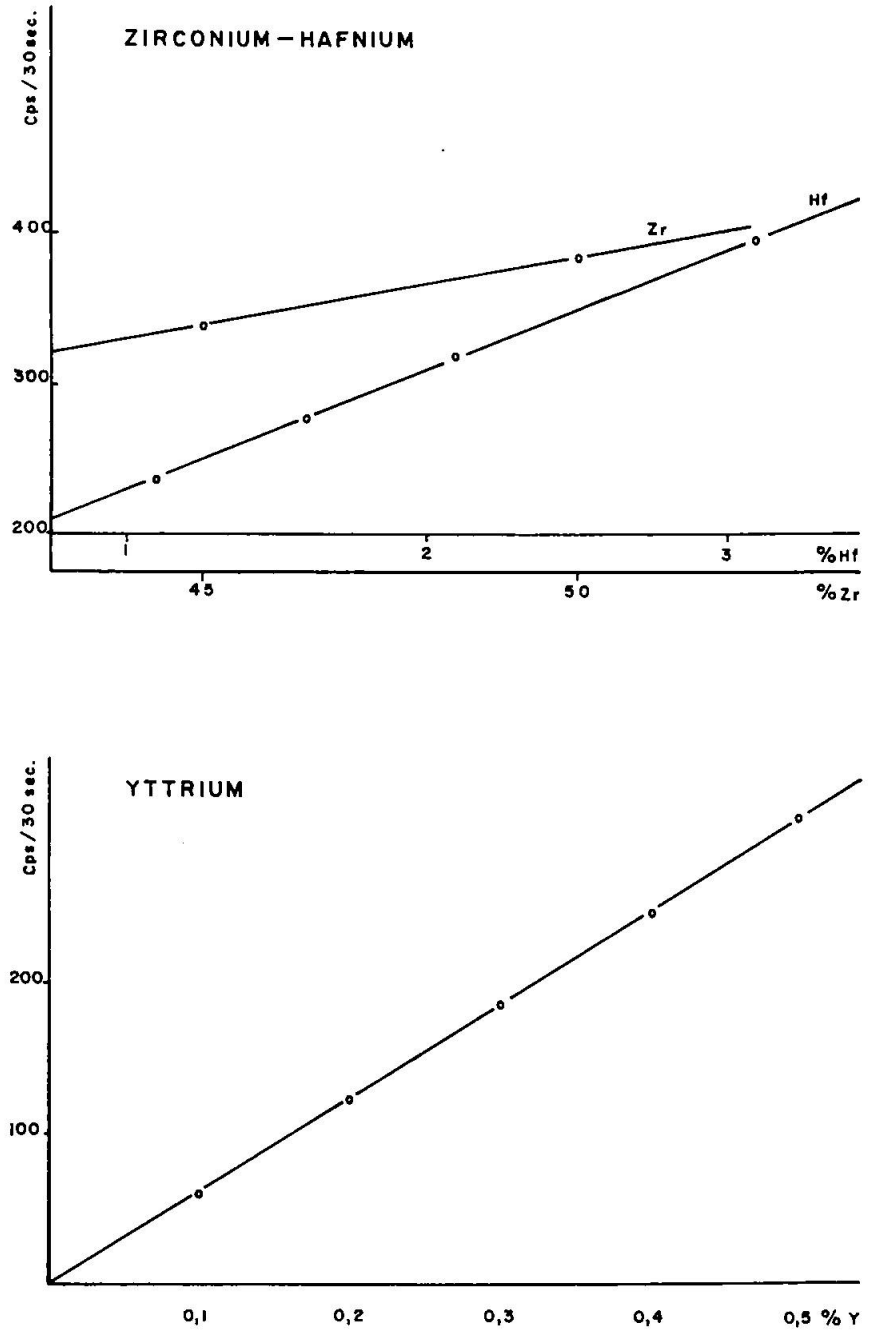

Fig. 1. Courbes d'étalonnage pour Zr, Hf et Y.

tions en Y de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 et 0,5%. Ces mélanges sont ensuite traités de la même manière que les précédents.

Interférences dues aux autres éléments: Il arrive que les raies des éléments utilisés pour l'analyse soient diffractées à des angles identiques ou très proches de ceux de raies caractéristiques d'autres éléments. Le dosage sera ainsi perturbé.

Dans le cas qui nous intéresse, les éléments suivants interfèrent aux positions choisies pour les mesures:

Zr	22,57°	U L_β 6^I;	Th L_β 2^I
	22,00°	Pa L_β 4^I;	I K_β^{II}
Hf	34,04°	Ir L_β 4^I;	Ir L_β 6^I
	34,70°	Au L_η^I	
Y	23,80°	Pa_η L^I;	Rb K_β^I
	24,50°	Th L_η^I	

Les raies de l'U et du Th qui peuvent gêner les mesures sont excessivement faibles. Certains échantillons peuvent parfois être très riches en Th; dans ce cas, les dosages de Zr et Y manquent de précision. Ce cas est heureusement très rare. Tous les autres éléments sont inconnus dans les zircons.

Les interférences fondamentales provoquant une diminution ou une augmentation de l'émission par l'excitation ou l'absorption de rayonnement produit par les autres éléments présents ne semblent pas introduire des erreurs mesurables. Ce phénomène a lieu ici entre Zr, Hf et Y d'une part, U, Th et Pb d'autre part.

SUBDIVISIONS ADOPTÉES

Les résultats présentés portent sur plusieurs types de roches. Les moyennes (teneurs en Hf et Y, rapports Zr/Hf) calculées sur chacun de ces types vont dépendre, dans une certaine mesure, des subdivisions que nous aurons adoptées. Pour ce travail, nous avons établi la classification suivante:

1. Roches sédimentaires. Il s'agit de roches arénacées dont les zircons sont essentiellement d'origine détritique.

2. Roches métamorphiques.

a) Ectinites. Nos échantillons sont des roches métasédimentaires appartenant aux zones des micaschistes supérieurs et inférieurs ainsi qu'à celle des gneiss supérieurs (faciès schistes verts et sommet du faciès amphibolite à almandin).

b) Migmatites, gneiss œillés et granitiques. Nous avons groupé dans cette classe des roches assez variées: des migmatites stratoïdes (endomigmatites) intercalées dans des séries d'ectinites; des migmatites fondamentales (embréchites, agmatites, etc.). Les termes ultimes de la migmatisation: granites et granodiorites d'anatexie en gisements relativement homogènes, ont été placés dans les roches plutoniques.

La plupart des gneiss œillés ou granitoïdes ont été placés dans cette classe, même si certains échantillons sont d'origine controversée ou considérés comme étant des orthogneiss („gneiss d'Arolla", „gneiss de Randa") qui auraient pu, éventuellement, être placés dans les roches plutoniques.

3. Roches effusives et hypabyssales. Nous avons groupé toutes ces roches, de compositions assez voisines d'ailleurs, car nos analyses sont peu nombreuses.

4. Roches plutoniques. Nous avons adopté, pour subdiviser ces roches, des limites assez élastiques car, dans nombre de cas, les analyses chimiques et modales que nous possédons sont trop rares ou imprécises. Nous avons distingué:

a) Granites à tendance alcaline, contenant toujours plus de feldspath potassique que de plagioclase (albite ou oligoclase acide) et dont la teneur en CaO est inférieure à 1,5%.

b) Granites calco-alcalins, ayant une teneur en CaO habituellement comprise entre 1,5 et 3,0% et dont l'indice feldspathique est proche de 0,5.

c) Granodiorites, pauvres en feldspath potassique et contenant plus de 3% de CaO.

Il est évident que certains échantillons auraient aussi bien pu être classés sous granodiorite que sous granite calco-alcalin, par exemple. Nous avons tenu compte non seulement de nos mesures mais également de celles publiées dans la littérature.

Certains granites ont manifestement subi des actions métasomatiques ayant modifié leur composition originelle — granite à tourmaline du massif de Predazzo, granites albitiques en blocs exotiques associés aux ophiolites dans le Flysch de certaine nappe préalpine. Ces métasomatoses ayant également altéré le rapport Zr/Hf des zircons, nous avons classé ces roches à part.

Nous n'avons pas inclus le seul échantillon de syénite néphélinique que nous avons analysé dans le groupe des syénites car, par la teneur en Hf très faible de leurs zircons, les syénites néphéliniques se séparent nettement de tous les autres types de roches.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Tous les résultats que nous avons obtenus ont été groupés dans le tableau 2. Nous y avons également reporté la radioactivité des zircons, exprimée en désintégrations alpha/mg·h car les comparaisons entre

cette dernière valeur et les teneurs en Hf et Y sont intéressantes. Sur le tableau 3 figurent les moyennes établies pour chaque groupe de roches.

1. Roches sédimentaires

Les zircons de trois roches sédimentaires seulement ayant été concentrés, la moyenne établie sur ces résultats n'a guère de valeur statistique. Il est d'ailleurs impossible de comparer nos données avec celles d'autres auteurs car les résultats publiés concernent uniquement les zircons de roches éruptives et métamorphiques.

On devrait normalement s'attendre à trouver des valeurs proches de celles obtenues sur les ectinites, les granodiorites et les diorites quartziques. En effet, la majorité des zircons de ces sédiments arénacés est d'origine détritique, et nous savons que la composition moyenne de l'écorce terrestre est assez proche de celle des granodiorites.

Le tableau 3 nous montre en effet que le rapport Zr/Hf (40) et la teneur en Y (0,18%) des zircons des roches sédimentaires sont très proches de ceux déterminés sur les zircons des granodiorites (Zr/Hf = 39, Y = 0,19%). Par contre, leur radioactivité (297 α/mg·h) est plus proche de celle des zircons des diorites quartziques (317 α/mg·h) que des granodiorites 456 α/mg·h).

Les zircons des arkoses permo-carbonifères (Zr/Hf = 33 et 41) semblent provenir d'un matériel de composition moyenne plus acide que ceux de la molasse chattienne (Zr/Hf = 46).

2. Roches métamorphiques

La littérature est également très pauvre en données concernant les teneurs en éléments mineurs des zircons de roches métamorphiques. Nos conclusions sont donc provisoires.

a) Ectinites

Ces roches n'ayant pas subi, lors de leur métamorphisme, de changements de composition notable, on peut également s'attendre à trouver des valeurs voisines de celles obtenues sur les zircons des roches sédimentaires, des granodiorites et des diorites quartziques.

Le rapport Zr/Hf moyen des ectinites (44) est voisin de celui des diorites quartziques (45). La teneur en Y (0,18%), par contre, est un peu plus élevée, identique à celle des roches sédimentaires.

Tableau 2. *Résultats*

Zircon No	Type de roche	Massif, unité tectonique*)	% Hf	Zr/Hf	% Y	Activité (α/mg·h)
		1. Roches sédimentaires				
125 Mo 1	Grès de la Molasse	Chattien (Oligocène sup.), Plateau suisse	1,04	46	0,17	284
114 GB 4	Grès conglomératique	Permo-Carbonifère, nappe du Gd. St. Bernard	1,30	33	0,21	282
157 GB 11	Grès conglomératique	Permo-Carbonifère, nappe du Gd. St. Bernard	1,13	41	0,15	330
		2. Roches métamorphiques				
		a) Ectinites				
135 GB 5	Schiste sériciteux	Schistes de Casanna, nappe du Gd. St. Bernard	0,98	47	0,15	220
156 GB 10	Conglomérat de Niouc	Schistes de Casanna, nappe du Gd. St. Bernard	1,39	34	0,21	258
167 SL 5	Gneiss à muscovite	Zone de Sesia-Lanzio	0,78	61	0,07	312
171 Cv 2	Gneiss à 2 micas	Zone du Canavèse	1,06	43	0,07	195
89 St 1	Gneiss à biotite	Zone de Strona	1,24	38	0,26	283
134 Si 2	Gneiss à biotite	Nappe de la Silvretta (Austro-alpin sup.)	1,21	40	0,29	324
		b) Migmatites, gneiss œillés, gneiss granitiques				
73 AR 3	Endomigmatite (gneiss rubané)	Massif des Aiguilles-Rouges (Cristallin externe)	1,36	37	0,28	378
90 AR 5	Migmatite fondamentale	Massif des Aiguilles-Rouges (série de Fully)	1,32	37	0,07	298
84 AR 4	Migmatite granodioritique	Massif des Aiguilles-Rouges (Arpille)	1,28	38	0,16	355
137 Aa 1	Migmatite granodior. à pinite	Massif de l'Aar (sér. d'Innert.-Lauterbrunnen)	1,07	45	0,24	195
141 Aa 2	Endomigmatite (gneiss œillé)	Massif de l'Aar (série d'Erstfeld)	1,20	39	0,25	237
130 P 3	Gneiss rubané	Massif du Combeynot (Cristallin externe)	1,32	36	0,27	375
126 Bd 4	Gneiss granitique	Massif du Vieux-Chaillol (Cristallin externe)	1,20	39	0,20	169
122 Ant 4	Gneiss œillé	Nappe d'Antigorio (Pennique inférieur)	1,21	40	0,18	762
145 GB 8	Gneiss œillé de Randa	Nappe du Gd. St. Bernard (Pennique moyen)	1,14	41	0,34	528
155 GB 9	Gneiss œillé de Randa	Nappe du Gd. St. Bernard (Pennique moyen)	1,03	42	0,19	467

143 GB 7	Gneiss œillé	Schistes de Casanna, nappe du Gd. St. Bernard	1,23	39	0,29	182
144 Tb 1	Gneiss œillé	Nappe de Tambo (Pennique moyen)	1,31	37	0,32	536
91 MR 2	Gneiss migmatitique	Nappe du Mont-Rose (Pennique supérieur)	1,35	37	0,08	306
147 GP 2	Gneiss granitique	Massif du Grand-Paradis	1,30	36	0,33	488
97 Mg 1	Gneiss quartzeux	Nappe de la Margna (série de la Maloja)	1,31	37	0,26	218
144 DB 1	Gneiss d'Arolla	Nappe de la Dent-Blanche (Austro-alpin inf.)	1,21	37	0,22	716
142 Si 3	Gneiss œillé	Nappe de la Silvretta (Austro-alpin sup.)	1,29	37	0,36	465
		3. Roches effusives et hypabyssales				
92 E 2	Porphyre quartzifère	Massif de l'Esterel (Provence)	0,76	71	0,23	134
115 Bo 1	Porphyre quartzifère	Bouclier de Bolzano (Trentin)	1,26	39	0,17	253
138 GR 3	Orthophyre	Massif des Grandes-Rousses (Cristallin externe)	0,93	49	0,21	270
63 PD 1	Cendres rhyolitiques	Puy de Dôme, Auvergne (Massif Central)	0,86	57	0,26	68
		4. Roches plutoniques				
		a) Diorites quartziques, tonalites, monzonites				
154 Pz 2	Monzonite	Massif de Predazzo (Alpes dolomitiques)	1,13	43	0,19	335
121 TV 4	Monzodiorite quartzique	Massif de Traversella (zone de Sesia-Lanzio)	1,08	44	0,15	829
110 Ha 2	Diorite quartzique	Habkern, bloc exotique dans Flysch ultra-helv.	1,11	44	0,22	240
29 Bs 1	Diorite quartzique gneissique	Zone de Melirolo-Bassetta (zone du Tonale)	1,06	46	0,06	181
44 Bs 2	Diorite quartzique gneissique	Zone de Melirolo-Bassetta (zone du Tonale)	1,06	48	0,05	106
30 Ad 1	Tonalite	Massif de l'Adamello (Alpes dolomitiques)	1,19	41	0,08	272
47 Ad 2	Tonalite	Massif de l'Adamello (Alpes dolomitiques)	1,06	48	0,06	254
		b) Granodiorites				
48 AR 1	Granodiorite d'anatexie	Massif des Aiguilles-Rouges (série de Fully)	1,27	38	0,14	324
72 MR 1	Granodiorite	Nappe du Mont-Rose (Pennique supérieur)	1,28	38	0,16	511
109 Ha 1	Granodiorite	Habkern, blocs exotiques dans Flysch ultra helv.	1,33	37	0,21	316

*) Pour obtenir des renseignements plus précis sur la provenance des échantillons, consulter Buchs et coll. (1962) et Chessex et coll. (1964).

Zircon No	Type de roche	Massif, unité tectonique*)	% Hf	Zr/Hf	% Y	Activité (α/mg·h)
96 Be 1	Granodiorite	Nappe de la Bernina (Austro-alpin inférieur)	1,23	40	0,16	638
100 Be 2	Granodiorite	Nappe de la Bernina (Austro-alpin inférieur)	1,20	42	0,13	636
51 Ad 3	Granodiorite	Massif de l'Adamello (Alpes dolomitiques)	1,42	34	0,11	435
78 Ad 4	Granodiorite	Massif de l'Adamello (Alpes dolomitiques)	1,24	40	0,22	450
87 Py 2	Granodiorite gneissique	Massif de la Junquera (Pyrénées orientales)	1,23	43	0,14	306
165 Py 3	Granodiorite	Massif de la Junquera (Pyrénées orientales)	1,19	41	0,17	301
75 CB 2	Granodiorite	Massif de la Costa-Brava (Catalogne, Espagne)	1,24	40	0,33	555
95 CB 6	Granodiorite	Massif de la Costa-Brava (Catalogne, Espagne)	1,21	40	0,33	547
		c) Granites calco-alcalins				
49 V 2	Granite de Vallorcine	Massif des Aiguilles-Rouges (Cristallin externe)	1,26	38	0,24	511
101 Bd 2	Granite de St. Colomban-les-Villards	Massif de Belledonne (Cristallin externe)	1,32	36	0,13	1033
128 Bd 5	Granite contaminé (type St. Colomban-les-Villards)	Massif de Belledonne (Cristallin externe)	1,17	41	0,11	673
133 T 1	Granite	Nappe de Tasna (Austro-alpin inf. ou Penn. sup.)	1,14	41	0,17	367
152 DB 2	Granite à hornblende	Nappe de la Dent-Blanche (Austro-alpin inf.)	1,31	35	0,12	341
31 Bl 3	Granite	Massif du Bergell (zones pennique et austr.-alp.)	1,17	39	0,14	1303
57 Bl 5	Granite	Massif du Bergell (zones pennique et austr.-alp.)	1,22	38	0,15	1293
42 Ba 2	Granite blanc**)	Massif de Baveno (zones d'Ivrée et Strona)	1,15	43		509
46 Eb 2	Granite du Monte-Capanne	Ile d'Elbe (Apennins, Toscane)	1,33	36	0,40	2826
50 Eb 3	Granite du Monte-Capanne	Ile d'Elbe (Apennins, Toscane)	1,35	36	0,32	3121
131 Ga 1	Granite	Massif de Gavoranno (Apennins, Toscane)	1,23	37	0,22	430
68 MM 1	Granite porphyrique	Mayet-de-Montagne, Forez (Massif Central)	1,42	33	0,17	785
76 Gu 1	Granite	Guéret, Limousin (Massif Central)	1,54	31	0,25	539
82 R 1	Granite	Royat, Auvergne (Massif Central)	1,32	37	0,17	453
74 S 1	Granite	Sidobre, Montagne-Noire (Massif Central)	1,25	38	0,18	690
172 Gd 1	Granite	Bouclier groenlandais (Sanérutien)	1,33	36	0,15	498

		d) Granites à tendance alcaline				
175 AR 7	Granite de Pormenaz**	Massif des Aiguilles-Rouges (Cristallin externe)	1,24	38		579
34 MB 1	Granite (Protogine)	Massif du Mont-Blanc (Cristallin externe)	1,32	37	0,13	1061
53 MB 2	Granite (Protogine)	Massif du Mont-Blanc (Cristallin externe)	1,35	36	0,27	1423
105 P 2	Granite	Massif du Combeynot (Cristallin externe)	1,60	29	0,32	1390
139 P 4	Granite	Massif du Pelvoux (Cristallin externe)	1,27	37	0,30	1484
59 Ant 3	Granite gneissique	Coupole de Verampio (Pennique inférieur)	1,75	29	0,11	931
45 Ba 3	Granite rose	Massif de Baveno (zones d'Ivrée et Strona)	1,39	36	0,32	1114
64 SJ 1	Granite	St. Julien, Forez (Massif Central)	1,67	29	0,32	1358
81 A 3	Granite	St. Cierge-la-Serre, Vivarais (Massif Central)	1,54	30	0,36	1307
		e) Syénites				
107 GR 1	Syénite de Lauvitel	Massif des Grandes-Rousses (Cristallin externe)	1,18	40	0,11	980
108 GR 2	Enclave surmicacée dans la syénite de Lauvitel	Massif des Grandes-Rousses (Cristallin externe)	1,35	37	0,22	939
23 B 1	Syénite	Massif de Biella (zone de Sesia-Lanzio)	1,24	39	0,07	750
60 B 3	Syénite	Massif de Biella (zone de Sesia-Lanzio)	1,31	36	0,07	890
159 B 5	Syénite	Massif de Biella (zone de Sesia-Lanzio)	1,36	35	0,06	812
104 Mt 1	Syénite	Massif du Montgenèvre (Dauphiné)	1,17	40	0,91	118
		f) Syénites néphéliniques				
83 Py 1	Syénite néphélinique	Fitou, Pyrénées orientales	0,55	83	0,82	1614
		g) Granites à composition aberrante				
117 Pz 1	Granite rose à tourmaline	Massif de Predazzo (Alpes dolomitiques)	2,14	19	0,73	1428
158 Pz 3	Granite rose à tourmaline	Massif de Predazzo (Alpes dolomitiques)	2,88	15	0,63	1608
177 BEP 4	Granite albitisé**	Blocs exotiques dans Flysch des Préalpes sup.	0,93	49		315
181 BEP 1	Granite albitisé**	Blocs exotiques dans Flysch des Préalpes sup.	1,04	42		873

**) Les teneurs en Y des échantillons 42 Ba 2, 175 AR 7, 177 BEP 4 et 181 BEP 1 n'ont pas encore été déterminées.

Tableau 3. *Géochimie du zircon: teneurs en Hf et en Y, rapports Zr/Hf, activité alpha*

Type de roche	Nbre. d'éch.	% Hf (variations)	% Hf (moyenne)	Zr/Hf (variations)	Zr/Hf (moyenne)	% Y (variations)	% Y (moyenne)	Activité (α/mg·h) (moy.)
Roches sédimentaires	3	1,04—1,30	1,16	33—46	40	0,15—0,21	0,18	297
Roches métamorphiques								
a) Ectinites	6	0,78—1,39	1,11	34—61	44	0,07—0,29	0,18	265
b) Migmatites, gneiss œillés, gneiss granitiques	17	1,03—1,36	1,24	36—45	38	0,07—0,36	0,24	393
Roches effusives	4	0,76—1,26	0,95	39—71	54	0,17—0,26	0,22	181
Roches plutoniques								
a) Diorites quartz., tonalites, monzonites	7	1,06—1,19	1,10	41—48	45	0,05—0,22	0,12	317
b) Granodiorites	11	1,19—1,42	1,26	34—43	39	0,11—0,33	0,19	456
c) Granites calco-alcalins	16	1,14—1,54	1,28	31—43	37	0,11—0,40	0,19	960
d) Granites à tendance alcaline	9	1,24—1,75	1,46	29—38	33	0,11—0,36	0,27	1183
e) Syénites	6	1,17—1,36	1,27	35—40	38	0,06—0,91	0,24	748
f) Syénites néphéliniques	1		0,55		83		0,82	1614
g) Granites à composition aberrante	4	0,93—2,88		15—49				

b) Migmatites, gneiss œillés et granitiques

Pour ces divers types de roches, les points de comparaison manquent également. La plupart des résultats obtenus sur des roches métasomatiques intéressent des produits d'origine post-magmatique (filons, pegmatites, zones de contact).

Nous n'avons pas trouvé, comme TUGARINOV (1956), que les zircons des schistes, gneiss et migmatites avaient un rapport Zr/Hf relativement faible (26—34; moyenne, 29). Les résultats que nous avons obtenus (36—45; moyenne, 38) sont donc assez nettement supérieurs. Le rapport Zr/Hf moyen est intermédiaire entre celui des granodiorites (39) et des granites calco-alcalins (37), ce qui est parfaitement normal, la composition moyenne des migmatites étant un peu plus acide que celle des ectinites, vraisemblablement intermédiaire entre celles des granites et des granodiorites.

Les phénomènes de métasomatose qui ont contribué à la formation de ces migmatites n'ont donc pas altéré le rapport Zr/Hf des zircons. Il est important de relever ce fait car, pour LYAKHOVICH et SHEVALEEVSKII (1962), les rapports Zr/Hf des granites métasomatiques sont toujours plus faibles que ceux des granites magmatiques. Or, d'après nos observations, cela ne semble pas être le cas. C'est principalement lors de métasomatoses tardives, postmagmatiques, qu'il y a fractionnement net de l'Hf et du Zr.

La teneur en Y des zircons des migmatites (0,24%) est relativement élevée si on la compare à celle des zircons des granites calco-alcalins et des granodiorites (0,19%). Il y a donc, semble-t-il, un léger enrichissement en Y par rapport à Hf, U et Th durant le métamorphisme et la granitisation. En effet, la radioactivité des zircons des migmatites (393 α/mg·h) est légèrement inférieure à celle des granodiorites (456 α/mg·h) mais nettement plus faible que celle des granites (960 α/mg·h).

3. *Roches effusives*

Les zircons des quatre roches effusives étudiées ont des rapports Zr/Hf assez variables (39—71; moyenne, 54) et leur teneur moyenne en Hf (0,95%) est faible. Leur radioactivité est également très faible (moyenne, 181 α/mg·h) tandis que leur teneur en Y est relativement élevée (moyenne, 0,22%).

Les analyses reportées dans la littérature montrent exactement la même tendance. Pour KOSTERIN et coll. (1960), elle résulte de la cristalli-

sation rapide de ces roches qui a eu pour effet d'inhiber la séparation du Zr et de l'Hf dans le magma lors de la différenciation.

4. Roches plutoniques

a) Diorites quartziques, tonalites, monzonites

Le rapport Zr/Hf moyen des zircons de ces roches est de 45, et tous les résultats sont compris entre 41 et 48. Cette moyenne est très proche de celle obtenue sur les zircons des ectinites (44). Elle est aussi nettement plus élevée que celle des zircons des granodiorites (Zr/Hf, 39). On peut considérer cette relation comme parfaitement normale.

Nos rapports sont, en moyenne, légèrement plus faibles que ceux reportés dans la littérature. Dans les roches du batholite de la Californie du Sud, les rapports Zr/Hf des diorites quartziques et tonalites sont compris entre 59 et 67 (moyenne, 63). Les auteurs russes (Pavlenko et coll., 1957; Shevaleevskii et coll., 1960; Lyakhovich et Shevaleevskii, 1962) donnent des valeurs comprises entre 45 et 60.

La teneur en Y (0,12%) est nettement plus faible que celle de tous les autres types de roches. Les zircons des diorites quartziques, tonalites et monzonites sont donc, en moyenne, les plus pauvres en Y.

b) Granodiorites

Les rapports Zr/Hf des zircons des granodiorites (34—43; moyenne, 39) sont nettement plus faibles que ceux des diorites quartziques (moyenne, 45), mais ne sont que légèrement supérieurs, par contre, à ceux des granites calco-alcalins (moyenne, 37). Le test de Fischer nous prouve que cette dernière différence ne peut être considérée comme statistiquement significative. Elle semble néanmoins exister comme le prouvent les résultats obtenus à ce jour.

Si les zircons des granites calco-alcalins sont un peu plus riches en Hf que ceux des granodiorites, leur teneur moyenne en Y, par contre, est identique (0,19%). Cette valeur est nettement plus élevée que celle mesurée sur les diorites quartziques (0,12%) et plus faible que celle des granites alcalins (0,27%).

Ainsi, le changement d'alcalinité dans les limites granite calco-alcalin à granodiorite n'apparaît pas dans les teneurs en Y des zircons et faiblement dans celles en Hf. Toutefois, on peut affirmer que d'une manière générale, sans prendre en considération des cas particuliers, la teneur en Y des zircons augmente parallèlement à celle du Hf, de l'U et du Th, en même temps que l'acidité de la roche croît.

c) Granites calco-alcalins

Les rapports Zr/Hf de ces granites, de loin les plus nombreux, sont compris entre 31 et 43, avec une moyenne de 37. Ces valeurs sont également moins élevées que celles mesurées par GOTTFRIED et coll. (1956) sur les granites et monzonites quartziques du batholite de la Californie du Sud (Zr/Hf, 33—50; moyenne, 42). Les zircons des roches ignées de ce massif sont plus pauvres en Hf que la moyenne. En effet, la plupart des granites normaux et monzonitiques contiennent des zircons ayant un rapport Zr/Hf compris entre 30 et 45, la moyenne étant inférieure à 40. Les rapports Zr/Hf inférieurs à 30 sont caractéristiques de certains types de roches acides.

La teneur moyenne en Y (0,19) est donc identique à celle mesurée sur les zircons des granodiorites, mais nettement plus faible que celle des zircons des granites à tendance alcaline (0,27%). Par contre, la radioactivité (960 α/mg·h) est intermédiaire entre celle des zircons des granodiorites (465 α/mg·h) et des granites alcalins (1183 α/mg·h).

Le changement de composition entre granodiorite et granite calco-alcalin se marque donc plus nettement dans la radioactivité des zircons que dans les teneurs en Hf et surtout en Y.

d) Granites à tendance alcaline

Conformément à ce que l'on pouvait prévoir, les zircons de ces roches sont plus riches en Hf que ceux des précédentes (Zr/Hf, 29—38; moyenne, 33). Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont été publiées).

La teneur moyenne en Y des zircons (0,27%) est également plus élevée que celle des roches ignées moins riches en silice (granites calco-alcalins, granodiorites, diorites quartziques, syénites); leur teneur en U et Th est aussi nettement plus élevée.

e) Syénites

D'après les analyses disponibles, il semble que la teneur en Hf de ces roches soit, en moyenne, un peu plus faible que celle des granites alcalins bien que pour PAVLENKO et coll. (1957), le changement d'alcalinité dans les limites granite à syénite n'apparaît pas dans les rapports Zr/Hf.

Nos valeurs sont comprises entre 35 et 40 (moyenne, 38). Ainsi, les syénites se trouvent dans le voisinage des granodiorites et des granites calco-alcalins plutôt que dans celui des granites alcalins bien qu'elles soient plus proches de ces derniers par leur teneur en alcalis.

La répartition du Hf dans les zircons semble donc dépendre, en

premier lieu, dans les roches ignées normales, de l'indice de coloration de la roche, en accord avec les conclusions de SHEVALEEVSKII et coll. (1960). Rappelons que, d'après BARTH (1962), l'indice de coloration moyen des granites est voisin de 9, celui des syénites de 16 et celui des granodiorites de 18.

Les teneurs en Y sont plus variables dans les zircons des syénites que dans ceux des granites. Ainsi, les zircons de la syénite de Biella n'en contiennent que 0,07% tandis que ceux de la syénite du Montgenèvre en contiennent 0,91%. Par contre, la radioactivité des zircons de la syénite de Biella est beaucoup plus élevée (750—890 α/mg·h) que celle des zircons de la syénite du Montgenèvre (118 α/mg·h). Il est intéressant de constater que, dans ce cas particulier, la teneur en Y augmente lorsque la radioactivité diminue alors que si l'on prend en considération l'ensemble de nos résultats, Y, Hf et radioactivité augmentent parallèlement.

f) Syénites néphéliniques

Les zircons de ces roches ont fait l'objet de nombreuses études, par les auteurs russes particulièrement. Ils sont caractérisés par un rapport Zr/Hf élevé, c'est-à-dire que leur teneur en Hf est faible. Dans certains faciès mélanocrates ou hybrides, le rapport Zr/Hf peut dépasser 200 (PAVLENKO et coll., 1957). Rappelons que les syénites néphéliniques sont parmi les roches les plus riches en Zr et que cet élément est souvent fixé, en partie, dans d'autres minéraux que le zircon.

Le seul zircon de syénite néphélinique que nous avons analysé provient de la petite intrusion de Fitou, près de Narbonne, au nord de l'extrémité orientale des Pyrénées. Son rapport Zr/Hf est de 83, parfaitement normal pour ce type de roche.

On constate donc que, durant l'évolution d'une série calco-alcaline, la teneur en Hf des zircons augmente tandis qu'elle diminue durant celle d'une série alcaline dont les termes les plus tardifs sont des syénites néphéliniques.

Si la teneur en Hf des zircons de cette syénite néphélinique de Fitou est faible (0,55%), celle en Y est élevée (0,82%). Donc, dans ce cas particulier également, Hf et Y ne varient pas dans le même sens.

g) Granites de type aberrant

Les roches que nous avons placées dans ce groupe ont subi des actions métasomatiques postérieurement à leur cristallisation.

Il résulte des exemples précédents que la teneur en Hf des zircons dépend en grande partie de la composition de la roche qui les contient. Ainsi, plus cette composition s'écarte de la normale, plus le rapport Zr/Hf des zircons s'en éloigne également.

Pour la plupart des auteurs, les roches ayant subi une autométasomatose postérieurement à leur cristallisation contiennent des zircons enrichis en Hf. Au contraire, les roches métasomatiques d'exocontact, les faciès marginaux résultant de l'assimilation et de la remise en mouvement métasomatique des roches encaissantes ainsi que les roches albitisées sont caractérisés par des zircons pauvres en Hf.

Certains types de métasomatose sont donc capables de séparer nettement l'Hf du Zr. La variation de la migration de Hf^{4+} et Zr^{4+} serait due aux légères différences existant entre ces ions (rayon ionique, potentiel d'ionisation, électronégativité, etc.). Nous ne voulons pas discuter maintenant ce problème car nous manquons encore de données physicochimiques et d'expériences de laboratoire pour résoudre tous les cas pouvant se présenter.

Le tableau 3 nous montre que nous avons deux types de granites bien distincts dans ce groupe:

— deux échantillons de granite rose à tourmaline du massif de Predazzo dont les zircons sont très riches en Hf (Zr/Hf, 15 et 19; % Hf moyen, 2,51); leur teneur en Y est également assez élevée (0,68%) ainsi que leur radioactivité (1518 α/mg·h).

— deux échantillons de granites alcalins à albite et orthose provenant de blocs exotiques dans le Flysch des nappes préalpines supérieures. L'un a été récolté au Jaunpass (Simmental), l'autre dans la région du col des Gets (Chablais). Ils accompagnent les roches du cycle ophiolitique alpin.

Ils n'ont pas à proprement parler une composition aberrante, mais ont certainement subi une métasomatose albitique en relation probable avec les venues spilitiques.

Les zircons de ces deux roches ont des rapports Zr/Hf très élevés (42 et 49) pour des granites alcalins, mais normaux pour des granites albitisés. Leur teneur en Y n'a pas encore été mesurée.

Nos résultats confirment donc les données acquises. Il semble bien que la présence de minéralisateurs, qui interviennent dans la formation de nombreuses pegmatites et roches autométasomatisées, accroît la tendance du Hf à migrer; les zircons formés dans ces conditions auront une teneur en Hf supérieure à la normale.

Au contraire, certains processus de métasomatose alcaline, l'abitisation en particulier, accroissent la capacité de migration du Zr; les zircons formés auront une teneur en Hf inférieure à la normale.

CONCLUSIONS

Nous formulons ci-dessous de brèves conclusions d'ordre général, qui se dégagent de notre étude ainsi que des données de la littérature. Nous comptons poursuivre ces recherches dans les temps à venir, car la validité des résultats dépend en grande partie du nombre d'échantillons analysés.

1. Dans la série calco-alcaline des roches plutoniques (gabbro, diorite, granodiorite, granite), la teneur en Hf des zircons augmente avec la teneur en silice de la roche. On peut également dire que le rapport Zr/Hf diminue parallèlement à l'indice de coloration de la roche.

Cela signifie que, dans un cycle orogénique donné, les roches les plus jeunes contiennent les zircons les plus riches en Hf.

2. La teneur en Y et la radioactivité des zircons augmente également des gabbros aux granites. Dans certaines roches, ou groupes de roches, il y a des exceptions à cette règle.

3. Dans les séries de roches plutoniques alcalines, où les roches les plus tardives sont parfois des syénites néphéliniques, c'est-à-dire où il y a sursaturation progressive en alcalis, les rapports Zr/Hf des zircons vont en augmentant.

Les zircons des syénites néphéliniques sont toujours très pauvres en Hf.

4. Les rapports Zr/Hf des zircons des roches effusives et hypabyssales ne montrent pas la même régularité que ceux des roches plutoniques.

5. Les zircons des granites d'anatexie n'ont pas une teneur en Hf plus élevée que ceux des granites d'origine magmatique, contrairement à ce que Lyakhovich et coll. (1962) ont observé.

6. Les teneurs en Hf et Y des zircons des roches sédimentaires et métamorphiques, migmatites comprises, peuvent être considérées comme normales, par référence à celles des roches ignées de même composition.

7. Les zircons des roches autométasomatisées sont riches en Hf.

8. Les zircons des roches albitisées sont pauvres en Hf.

9. On n'observe pas de relation entre l'âge absolu de la roche et la teneur en Hf des zircons.

10. La teneur en Hf des zircons semble être indépendante de la locali-

sation géographique des roches étudiées. Toutefois, nous n'avons probablement pas encore un nombre suffisant d'échantillons de diverses provenances pour trancher cette question.

La teneur en Hf et Y des zircons semble dépendre, au premier chef, de la composition de la roche et, dans une mesure moindre, de son mode de formation.

BIBLIOGRAPHIE

BSMP = Bulletin suisse de Minéralogie et Pétrographie

Buchs, A. (1962), Helv. Chimica Acta, III, 741.

Buchs, A., Chessex, R., Krummenacher, D. et Vuagnat, M. (1962), BSMP, 42, 295.

Chessex, R., Delaloye, M., Krummenacher, D. et Vuagnat, M. (1964), BSMP, 44, 43.

Dennen, W. H. et Shields, R. (1956), Amer. Mineral., 41, 655.

Gerasimovskii, V. I., Tuzova, A. M. et Shevaleevskii, I. D. (1962), Geokhimiya, 6, 585.

Goldschmidt, V. M. (1954), Geochemistry. Oxford, Univ. Press.

Gottfried, D., Waring, C. L. et Worthing, H. W. (1956), Bull. Geol. Soc. Amer., 67, 1700.

Khalezova, E. B. et Sosnovskaya, L. I. (1963), Geokhimiya, 1, 72.

Kosterin, A. V., Shevaleevskii, I. D. et Rybalova, E. K. (1960), Geokhimiya, 5, 541.

Lipova, I. M., Shevaleevskii, I. D. et Tuzova, A. M. (1957), Geokhimiya, 2, 159.

Lyakhovich, V. V. (1962), Geokhimiya, 1, 39.

Lyakhovich, V. V. et Shevaleevskii, I. D. (1962), Geokhimiya, 5, 508.

Mineev, D. A. (1960), Geokhimiya, 2, 156.

Pavlenko, A. S., Vainshtein, E. E. et Shevaleevskii, I. D. (1957), Geokhimiya, 5, 411.

Pavlenko, A. S., Vainshtein, E. E. et Turanskaya, N. V. (1959), Geokhimiya, 4, 357.

Rankama, K. et Sahama, Th. G. (1950), Geochemistry. Chicago, Univ. Press.

Shevaleevskii, I. D., Pavlenko, A. S. et Vainshtein, E. E. (1960), Geokhimiya, 3, 262.

Tugarinov, A. I., Vainshtein, E. E. et Shevaleevskii, I. D. (1956), Geokhimiya, 4, 361.

U.S. Geol. Survey, Bull. 1021-A (1954).

Manuscrit reçu le 30 octobre 1964.