UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO)

THÈSE présentée par :

Jehiel NTEME MUKONZO

soutenue le : **18 juin 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre / Thermochronologie

Diffusion de l'argon dans les micas : calibration empirique et simulations atomistiques

THÈSE dirigée par :

M. BRAULT Pascal	Directeur de recherche, Université d'Orléans

CO-ENCADRANT :

M. SCAILLET Stéphane	Chargé de recherche, CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

M. FERRARIS Cristiano	Maitre de conférences, MNHN Paris
Mme GAUTHERON Cécile	Professeure des universités, Université Paris Saclay

---

JURY :

M. MOREIRA Manuel	Professeur des universités, Université d'Orléans (Président)
Mme VERATI Chrystèle	Maitresse de conférences, Université Côte d'Azur
M. FERRARIS Cristiano	Maitre de conférences, MNHN Paris
Mme GAUTHERON Cécile	Professeure des universités, Université Paris Saclay
M. BRAULT Pascal	Directeur de recherche, Université d'Orléans
M. SCAILLET Stéphane	Chargé de recherche, CNRS Orléans

INVITÉS :

M. GARDÉS Emmanuel	Chargé de recherche, CNRS Caen
M. TASSAN-GOT Laurent	Directeur de recherche, Université Paris Saclay

Remerciements

Mes remerciements se dirigent en premier vers mes encadrants : Stéphane Scaillet et Pascal Brault. Merci à Stéphane de m'avoir donné l'opportunité de me présenter aux auditions de l'école doctorale, à l'issue desquelles j'avais été sélectionné pour entreprendre cette thèse. Je lui exprime ma gratitude pour son encadrement et sa disponibilité durant ces trois années et demie. Sa rigueur scientifique et sa quête perpétuelle de la perfection m'ont obligé à sortir de ma zone de confort et à me surpasser ; j'en ai tiré que des avantages. Quant à Pascal, je le remercie de m'avoir initié aux simulations atomistiques. Je le remercie également pour ses conseils et remarques, qui m'ont permis notamment d'améliorer ce manuscrit.

Je tiens également à témoigner ma gratitude à Emmanuel Gardes pour son implication dans la caractérisation microstructurale des échantillons et pour le gros travail d'extraction des lames FIB et d'imagerie STEM et MET qu'il a réalisé au CIMAP (Caen, France). Mes remerciements s'adressent également à Laurent Tassan-Got (IJClab, Orsay, France), pour son aide dans la dérivation des expressions analytiques des coefficients de diffusion.

Ce travail de longue haleine a nécessité l'aide et la collaboration de plusieurs autres personnes que je tiens également à remercier. Je pense notamment à Peter I. Nabelek (Université du Missouri, USA) qui nous a fourni les échantillons sur lesquels j'ai travaillé. Un grand merci aux gars de la plateforme Argon – Argon de l'ISTO, Florian Duval et Angelo Mottolese. Merci à Florian pour son aide précieuse dans les recharges et la préparation des navettes d'irradiation. Merci à Angelo pour l'automatisation de l'acquisition des mesures. Mes remerciements s'adressent également à l'équipe de la plateforme Mesures Physiques de l'ISTO, en particulier à Ida Di Carlo pour son assistance lors des sessions de mesure à la microsonde électronique, et à Patricia Benoist-Julliot pour la métallisation des échantillons. Un grand merci également à Michel Pichavant pour son aide dans la concep-

tion des expériences hydrothermales et à Rémi Champallier pour son aide dans l'utilisation des autoclaves. Même si ces expériences n'ont finalement pas été insérées dans ce manuscrit, les résultats seront surement exploités ultérieurement. Je remercie également tout le personnel de l'ISTO (direction, personnel administratif, chercheurs, post-docs ou thésards) que j'ai croisé durant ces trois années et demie, et qui ont d'une manière ou d'une autre contribué à l'aboutissement de ce travail. Un clin d'œil spécial à Alexane Legay, ma collègue de bureau, avec qui j'ai eu des discussions enrichissantes sur la thématique de la diffusion de l'argon dans les micas.

Je ne saurai clore ces remerciements sans exprimer ma gratitude à Cristiano Ferraris, Cécile Gautheron, Manuel Moreira et Chrystèle Verati pour leur participation à mon jury de thèse.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents, Antoinette Eyumu et Hippolyte Nteme, ainsi que mes frères et soeurs pour leur soutien inconditionnel. Un grand merci également à tous ceux et celles que je n'ai pas cités mais qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre.

Table des matières

Table des figures **xix**

Liste des tableaux **xxi**

Introduction générale **1**

1 Contexte général **3**

2 Etat de l'art **11**

2.1 Datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ 11

2.2 Fondamentaux de la diffusion dans les solides 13

2.2.1 Approche phénoménologique (continuum macroscopique) 13

2.2.2 Approche atomistique 14

2.2.3 Différents types de diffusion 14

2.2.4 Mécanismes de diffusion 15

2.3 Diffusion de l'^{40}Ar dans les micas : travaux antérieurs 16

2.3.1 Calibration de la dépendance de la diffusion de l'^{40}Ar vis-à-vis de la température 17

2.3.2 Effet de la composition 20

2.3.3 Effet de la pression 20

2.3.4 Effet des défauts microstructuraux 22

2.3.5 Synthèse 23

2.4 Cristallochimie des micas 23

2.4.1 Structure cristalline 24
2.4.2 Classification des micas 24
2.4.3 Caractéristiques cristallochimiques des micas 26
2.4.4 Variations chimiques dans les micas 30

I Approche empirique **35**

3 Etude du comportement de l'^{40}Ar dans les micas naturels : cas de la muscovite du granite Harney Peak **37**

3.1 Introduction 37
3.2 Géologie du complexe granitique de Harney Peak (Dakota du sud) 40
3.3 Choix et description des échantillons 44
3.3.1 Texture 44
3.3.2 Morphologie des micas 46
3.4 Méthodes analytiques 48
3.4.1 Datation in situ ^{40}Ar/^{39}Ar 48
3.4.2 Analyses chimiques 48
3.4.3 Analyses microstructurales 49
3.5 Résultats 49
3.5.1 Cartographie in situ des âges ^{40}Ar/^{39}Ar 49
3.5.2 Composition chimique des échantillons 57
3.5.3 Nanostructure (imagerie STEM-MET) 62
3.6 Discussion 64
3.6.1 Signification des zonations chimiques 64
3.6.2 Origine des défauts lenticulaires : défauts primaires ou artefacts ? . 66
3.6.3 Interprétation de la variation des âges 69
3.6.4 Mécanismes de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite 72
3.6.5 Modélisation numérique de la diffusion de l'^{40}Ar 75
3.7 Conclusions 82

II Approche théorique **87**

4 Modélisation moléculaire **89**

4.1 Introduction . . . 89
4.2 Dynamique moléculaire . . . 91
4.2.1 Principe . . . 91
4.2.2 Potentiels interatomiques . . . 92
4.2.3 Intégration de l'équation du mouvement . . . 95
4.2.4 Ensembles statistiques . . . 96
4.2.5 Thermostats et barostats . . . 98
4.2.6 Techniques de simulation . . . 99
4.3 Théorie de l'état de transition . . . 102

5 Physique élémentaire de la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas 105
5.1 Introduction . . . 105
5.2 Modèles et méthodes . . . 106
5.2.1 Modèles cristallins utilisés . . . 106
5.2.2 Calcul des interactions . . . 107
5.2.3 Méthodologie . . . 109
5.3 Validation du champ de force . . . 113
5.4 Position initiale de l'^{40}Ar . . . 113
5.5 Diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite . . . 116
5.5.1 Diffusion interstitielle . . . 116
5.5.2 Diffusion lacunaire . . . 119
5.6 Diffusion de l'^{40}Ar dans la phlogopite . . . 136
5.6.1 Barrières de migration . . . 138
5.6.2 Calcul des coefficients de diffusion . . . 142
5.7 Conclusions . . . 145

6 Effets des substitutions isomorphiques sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas 147
6.1 Introduction . . . 147
6.2 Modèles et méthodes . . . 148
6.2.1 Modèles cristallins . . . 148
6.2.2 Détermination des propriétés structurales . . . 154
6.3 Résultats . . . 155

6.3.1 Substitutions isomorphiques dans la muscovite 155
6.3.2 Substitution isomorphique dans la phlogopite 164
6.4 Discussion 167
6.5 Conclusions 175

7 Effets de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas 179
7.1 Introduction 179
7.2 Méthodes 180
7.3 Résultats 182
7.3.1 Cas de la muscovite 182
7.3.2 Cas de la Phlogopite 192
7.4 Conclusions 199

III Discussion et Conclusions 201

8 Discussion 203
8.1 Approche empirique vs approche théorique 203
8.2 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans les micas 204
8.2.1 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite 205
8.2.2 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la phlogopite 207
8.3 Comparaison avec les études antérieures 209
8.4 Facteurs contrôlant la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas 212
8.4.1 Effets microstructuraux 212
8.4.2 Effet des fluides 213
8.5 Implications pour la thermochronologie ^{40}Ar/^{39}Ar 216

9 Conclusions et perspectives 219

Bibliographie 225

Annexes 261

A Datation ^{40}Ar/^{39}Ar 263

A.1 Protocole analytique 263
A.2 Tableaux d'analyses $^{40}Ar/^{39}Ar$ 265

B Analyses chimiques **301**
B.1 Techniques utilisées 301
B.2 Tableaux d'analyses ponctuelles (microsonde) 303
B.3 Cartes chimiques (MEB) 312

C Analyses microstructurales **319**
C.1 Techniques utilisées 319
C.2 Résultats supplémentaires 321

Table des figures

1.1 Illustration schématique du trajet P-T-t suivi par deux roches impliquées dans une zone de subduction. (Redessiné à partir de Gerya et Stöckhert, 2006). 4
1.2 Représentation schématique du concept de température de fermeture (Dodson, 1973). Abréviations : T_c : température de fermeture, T_0 : température initiale du système, D/P : rapport isotopique fils/père avec $D/P = 0$ correspondant à un système complètement ouvert (équilibre continu), t_c : temps écoulé depuis la fermeture du système. 6
1.3 Gamme de température de fermeture de différents chronomètres. 7

2.1 Schéma de désintégration de ^{40}K en ^{40}Ar et ^{40}Ca. c.e. − capture électronique. 12
2.2 Différents types de spectres d'âges obtenus par chauffage par palier. 13
2.3 Illustration de la marche au hasard d'un atome dans un cristal (Mehrer, 2007). 15
2.4 Mécanismes de diffusion dans les solides. a) diffusion via les lacunes. b) diffusion interstitielle directe. c) diffusion interstitielle indirecte. d) diffusion par échange. 16
2.5 Diagramme d'Arrhenius montrant les différents paramètres de l'^{40}Ar dans les micas. Bleu : muscovite ; Orange : biotite et phlogopite. 18

2.6 Illustration de la structure des micas. a) modèle boules – bâtonnets d'une structure de mica dioctaédrique vue de la direction a en perspective. Les couches tétraédriques (T), octaédriques (M) et inter-feuillets (I) sont délimitées à droite de la figure. b) Modèle de bloc de la même structure de mica vue également de la direction a et montrant l'agencement des octaèdres et tétraèdres, qui forment des couches TMT séparées par les couches interfoliaires. c) Structure des couches tétraédriques et octaédriques dans les micas dioctaédriques et trioctaédriques. 25

2.7 Rotation des tétraèdres : à gauche la couche tétraédrique avec symétrie hexagonale ; à droite avec symétrie ditrigonale. α est l'angle entre les arêtes de deux tétraèdres partageant un sommet (Pignatelli, 2011). 27

2.8 a) Basculement des tétraèdres mesuré par Δz. b) représentation des angles ψ et τ qui mesurent respectivement la distorsion des octaèdres et l'élongation des tétraèdres (Pignatelli, 2011). 28

2.9 a) Plans idéaux des micas et des feldspaths dans le système $NaAlO_2$ – $KAlO_2$ – $CaAlO_4$ – Al_2O_3 avec le quartz et l'eau en excès. b) Tracé de micas blancs naturels dans le plan idéal (Guidotti, 1984). c) Représentation schématique du gap de miscibilité défini révélé par les données de micas naturels (Guidotti, 1984). 31

2.10 Effets des substitutions isomorphiques sur la structure des micas blancs. a) diminution du volume du cristal avec l'augmentation du rapport Na/Na+K (Guidotti, 1984). b) Expansion du paramètre b en réponse à l'augmentation de la concentration en (Fe^{2+}, Mg) (Guidotti, 1984). c) Amplification de l'élongation des tétraèdres en réponse à l'augmentation, de la teneur en Si (Brigatti et Guggenheim, 2002). 33

2.11 Plan idéal des biotites dans lequel les seules substitutions possibles sont Mg $\leftrightarrow$ Fe^{2+} et la substitution de Tschermak : ^{VI}Al + ^{IV}Al $\leftrightarrow$ (Fe^{2+}, Mg) + Si. Seuls les cations tétraédriques et octaédriques sont mentionnés dans les formules des pôles pures. 34

3.1 Carte géologique de la partie sud des Black Hills. Les lignes tiretées représentent les failles, les lignes épaisses sont les isogrades : K – disthène ; St – staurolite ; S – première sillimanite ; SK – seconde sillimanite. L'unité tuffacée souligne les structures majeures de plissement. Carte redessinée à partir de Nabelek et al. (1999). 42
3.2 Histoire thermique post-magmatique de la partie sud des Black Hills reconstruite sur la base de plusieurs thermochronomètres. Le granite de Harney Peak s'est d'abord refroidit à une vitesse de 2 à 4 °C/Ma puis a connu un refroidissement lent de 0.5 à 0.1 °C/Ma (Dahl et Foland, 2008). 43
3.3 Texture des échantillons étudiés. a et b. cristaux automorphes de muscovite dans les échantillons HP-10D et HP-13A respectivement. c. agrégats de muscovites dans l'échantillon HP-2A. d – f. cristaux de muscovite résorbés et présentant une fine couronne réactionnelle. g. Feldspaths non altérés (échantillon HP-13A). h. feldspaths altérés (HP-34C). 45
3.4 Grains de muscovite sélectionnés. 47
3.5 Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains de l'échantillon HP-10D (pluton central). Les cartes d'âges révèlent une zonation irrégulière, caractérisée par un rajeunissement cœur → bordures et la présence des sous-domaines isolés conservant des âges > 1.60 Ga. La ligne rouge tiretée délimite les délaminations périphériques. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm. 51
3.6 Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains de l'échantillon HP-13A (pluton central). Tous les grains montrent un rajeunissement cœur → bordures et la présence des sous-domaines conservant des âges ≥ 1.60 Ga. La ligne rouge tiretée délimite les délaminations périphériques. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm. 53
3.6 (Suite) 54

3.7 Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains de l'échantillon HP-34C. Tous les grains préservent des âges supérieurs à l'âge de la cristallisation du HPG et montrent une zonation complexe. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions plutôt similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm. 56

3.8 Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains des échantillons HP-45B et HP-2A. Les deux grains montrent un rajeunissement cœur → bordures. La ligne rouge tiretée délimite les délaminations périphériques. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions plutôt similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm. 57

3.9 Analyses de la composition chimique réalisées à la microsonde électronique dans des grains de muscovite des échantillons HP-10D, HP-13A et HP-34C. 59

3.10 Profils chimiques parallèles au plan (001) montrant la distribution spatiale des éléments majeurs dans deux grains des échantillons HP-13A et HP-34C. 60

3.11 Cartes chimiques montrant la distribution spatiale du Na dans les grains de l'échantillon HP-13A. Les profils A-B montrent une diminution systématique du Na vers les bordures. Le K montre le comportement inverse. Dans tous ces grains le profil en Na se superpose à celui des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$. 61

3.12 Microstructure des grains de muscovite étudiés. a-c) Images STEM réalisées perpendiculairement au plan (001) dans les zones indiquées sur les cartes d'âges et de Na. Elles révèlent la présence de défauts microstructuraux en forme de délaminations parallèles au plan (001), plus abondants dans les zones pauvres en Na (zones plus jeunes). d) Image MET réalisée dans une zone riche en défauts microstructuraux (grain HP-10D (M11)). Elle montre la présence des deux domaines de feuillets subparallèles (d_1 et d_2) séparés par des défauts lenticulaires. 63

3.13 Diagramme illustrant la relation entre le nombre d'atomes de Na perdus et ceux de K introduits dans la muscovite (ΔK et ΔNa sont calculés à partir des données des profils A-B présentés dans la figure 3.10). 67

3.14 Diagramme montrant l'absence de corrélation entre le rayon des cristaux et leur âge intégré. 73

3.15 Anti-corrélation entre l'âge maximum enregistré et le pourcentage des zones riches en défauts dans les grains. 75
3.16 Courbes de refroidissement utilisées dans le modèle numérique. 77
3.17 a) Diagramme d'Arrhénius illustrant le domaine de diffusivité permettant de préserver les âges au cœur du cristal (zone en orange). Les paramètres de la littérature sont donnés pour comparaison. Ils surestiment la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas. b) Profil coeur-bordure obtenu avec les couples (E_{v}, D_0^{v}) déterminés empiriquement. 80
3.18 Résultats de la modélisation de la diffusion multi-chemins. Pour chaque grain : i) carte d'âges in situ, ii) schéma illustrant les différentes zones auxquelles les fractions volumiques variables ont été attribuées, iii) carte d'âges modélisée, iv) profil comparant les variations d'âge entre les observations et la modélisation. 83
3.18 (Suite) 84

4.1 Représentation schématique des interactions liées (double traits) et non liées (trait tireté) entre les atomes (cercles). 93
4.2 Représentation du potentiel de Lennard Jones en fonction de la distance entre deux atomes. 94
4.3 Etapes de calcul de l'algorithme de Verlet vitesse. 96
4.4 Conditions aux limites périodiques. L'atome en rouge sort de la boite primitive et est remplacé par son image par la face opposée. 100
4.5 Représentation schématique de la convention d'image minimale. Le cercle définit le rayon de coupure. 101
4.6 Illustration de la TST. Pour passer du site i au site j l'atome doit surmonter la barrière d'énergie E. La TST calcule la probabilité en unité de temps qu'un atome puisse traverser la barrière. 103

5.1 Structures cristallines utilisées. a) Muscovite (Ms) ; b) Phlogopite (Phl) ; c) distribution des atomes dans les couches tétraèdriques supérieures (T_{sup}) et inférieures (T_{inf}). Chaque anneau hexagonal comporte soit un, soit deux atomes de Al. Le nombre d'atomes Al dans deux anneaux hexagonaux en vis-à-vis est trois (principe d'équilibre de charge, Herrero el al., 1985, 1987). Les atomes sont représentés dans leurs rayons de van der Waals. 107

5.2 Principe de la méthode NEB. La ligne pointillée montre le chemin formé par les configurations construites au départ (par ex. par interpolation linéaire). Après l'application de la méthode NEB, les configurations se trouvent toutes le long du chemin d'énergie minimum (ligne continue). Le point vert correspond à l'état de transition (point-selle). 112

5.3 Variation de l'énergie du système lors du recul de l'^{40}Ar par rapport à l'énergie moyenne du système lorsque l'^{40}Ar occupe une lacune interfoliaire. La ligne rouge correspond à l'énergie du système moyennée sur 2.5 ps. La diminution de l'énergie à 50 ps correspond au départ de l'^{40}Ar du site interstitiel vers un site stable du réseau (lacune). 116

5.4 Configurations initiales avec l'argon en position lacunaire. a) Présence d'une lacune (carré sur l'image) dans l'espace interfoliaire. b) Plan interfoliaire dépourvu de lacunes. 117

5.5 Trajectoires de l'argon dans les simulations du modèle B. Dans la simulation à 600 °C l'^{40}Ar part du plan interfoliaire. 118

5.6 a) Distance parcourue par l'^{40}Ar pendant les simulations (modèle B). Dans la simulation à 600 °C l'^{40}Ar devient immobile à partir de 4500 ps. b et c. Evolution de l'énergie. b) et du volume. c) du système au cours des simulations. Dans la simulation à 600 °C, l'énergie et le volume diminuent à partir de 4500 ps. d)Diagramme d'Arrhénius des coefficients de diffusion interstitielle de l'^{40}Ar calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire. 120

5.7 Géométrie de la diffusion lacunaire dans le plan interfoliaire. a) Diffusion via des lacunes simples. b) Diffusion via des lacunes doubles. Les cercles oranges et verts correspondent respectivement aux atomes de K et ^{40}Ar. □ représente la lacune, $\overrightarrow{V_i}$ correspondent aux vecteurs déplacement et $\overrightarrow{\delta_i}$ indique les migrations préservant les doubles lacunes. 122

5.8 Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de l'^{40}Ar dans la muscovite. a) Histogramme des barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de l'^{40}Ar le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par l'^{40}Ar lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation négative entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et l'énergie électrostatique du système. 124

5.9 Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de K dans la muscovite. a) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de K le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par K lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation positive entre les barrières de migration de K et celles de l'^{40}Ar. 126

5.10 Diffusivité de l'^{40}Ar calculée pour la diffusion via les lacunes simples et via les lacunes doubles. Les résultats des études antérieures sont rapportés pour comparaison. 137

5.11 Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de l'^{40}Ar dans la phlogopite. a) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de l'^{40}Ar le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par l'^{40}Ar lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation négative entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et l'énergie électrostatique du système. 139

5.12 Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de K dans la phlogopite. a) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de K le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par K lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation positive entre les barrières de migration de K et celles de l'^{40}Ar. 141

5.13 Diffusivité de l'^{40}Ar dans la phlogopite calculée pour la diffusion via les lacunes simples et via les lacunes doubles. Les résultats des études antérieures sont rapportés pour comparaison. 144

6.1 Distribution des cations octaédriques dans les modèles comportant la substitution ^{VI}Mg + ^{IV}Si $\rightarrow$ ^{VI}Al + ^{IV}Al. 149

6.2 Distribution des cations octaédriques dans les modèles comportant la substitution $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}$Al. 150

6.3 Distributions de cations interfoliaires dans les modèles comportant la substitution Na $\rightarrow$ K. 151

6.4 Distributtion des atomes F et du groupe hydroxyle (OH) dans la couche octaédrique de la phlogopite. 152

6.5 Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la concentration en Si et Mg. 157

6.6 Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la concentration en Fe^{3+}. 160
6.7 Evolution des barrières de migration dans une muscovite dans laquelle coexistent les substitutions de Tschermak et ferrimuscovite. a) Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la teneur en $^{VI}Fe^{3+}$, celle de Mg étant fixée à 0.50 a.p.f.u. b) Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la teneur en Mg, celle de $^{VI}Fe^{3+}$ étant fixée à 0.50 a.p.f.u. 164
6.8 a) Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et des lacunes en fonction de la concentration en Na. b) Histogramme de fréquence des barrières de migration de Na et K dans le modèle Ms_Na_0.50. 166
6.9 Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction du rapport F/(OH+F). 169
6.10 Anticorrélation entre la barrière de migration de l'^{40}Ar et l'espacement interfoliaire dans les modèles Ms_Na et Ms_Fe. 170
6.11 a) Relation entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et la porosité ionique (Z) dans les différents modèles considérés dans ce travail. b) Relation entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et la porosité ionique (Z) dans les modèles comportant la substitution de Tschermak et/ou la substitution $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$. 171
6.12 Absence de corrélation entre la barrière de migration de l'^{40}Ar et l'espacement interfoliaire dans tous les modèles étudiés. 172
6.13 Relation entre les barrières de migration effectives de l'^{40}Ar et les paramètres structuraux de la couche octaédrique de la muscovite. Absence de corrélation entre les barrières et (a) l'angle d'aplatissement Ψ, (b) l'épaisseur de la couche octaédrique et (c) la longueur des liaisons M−O. 174
6.14 Relation entre les barrières de migration effectives de l'^{40}Ar et les paramètres structuraux de la muscovite. Corrélation entre les barrières et (a) l'angle d'élongation des tétraèdres τ, et (b) la longueur des liaisons I−O. 176

7.1 Compressibilité des paramètres de maille et du volume de la muscovite. Comparaison des résultats du modèle Ms (notre étude) avec celles de Ortega et al. (2010), Comodi et Zanazzi (1995), Curetti et al. (2006), Catti et al. (1994). Noter le très bon accord entre nos données (ClayFF) et celles de Ortega-Castro et al. (2010) obtenues via la DFT. 186
7.2 Compressibilité des paramètres de maille et du volume de la muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50). Comparaison de nos résultats avec ceux de Comodi et Zanazzi (1995). 187
7.3 Compressibilité des paramètres de maille de la muscovite. Comparaison des modèles Ms, Ms_Na_0.50 et Ms_MgFe_0.50. Axe_0 correspond à la longueur des axes a, b et c à $P = 0$ kbar. 188
7.4 Augmentation linéaire des barrières effectives de migration (E) dans la muscovite en fonction de la pression. Les barrières de K montrent une plus forte sensibilité à la pression que celles de l'^{40}Ar. E_0 représente la barrière de migration à P = 0 kbar. 190
7.5 Effet de la composition sur la sensibilité des barrières de migration à la pression. La barrière de migration de l'^{40}Ar montre une plus forte sensibilité à la pression dans la phengite (Ms_MgFe_0.50). 191
7.6 Dépendance à la pression de la diffusivité de l'^{40}Ar et K (ou lacunes) dans la muscovite. Les coefficients de diffusion sont calculés à T = 600 °C. La pente des droites donne le volume d'activation. 192
7.7 Compressibilité des paramètres de maille et du volume de la Phlogopite. Comparaison des résultats du modèle Phl (notre étude) avec ceux de Pavese et al. (2003), Comodi et al. (2004), Hernández-Laguna et al. (2019). Noter le très bon accord entre nos données (ClayFF) et celles de Hernández-Laguna et al. (2019) obtenues via la DFT. 196
7.8 Compressibilité des paramètres de maille de phlogopite. Comparaison des modèles Phl et Phl_F_1.00. Axe_0 correspond à la longueur des axes a, b et c à P = 0 kbar. 197

7.9 Augmentation linéaire des barrières effectives de migration (E) dans la phlogopite en fonction de la Pression. Les barrières de K montrent une plus forte sensibilité à la pression que celles de l'^{40}Ar. E_0 représente la barrière de migration à $P = 0$ kbar. 198
7.10 Effet de la composition sur la sensibilité des barrières de migration à la pression. Les barrières montrent une plus forte sensibilité à la pression dans la phlogopite (Phl). 199
7.11 Dépendance à la pression de la diffusivité de l'^{40}Ar et K (ou lacunes) dans la phlogopite. Les coefficients de diffusion sont calculés à $T = 600$ °C. La pente des droites donne le volume d'activation. 200

8.1 Diffusité de l'^{40}Ar dans la muscovite. Comparaison des paramètres déterminés empiriquement et ceux déduits des simulations atomistiques. Les résultats des deux approches sont en très bon accord. Noter cependant l'important écart entre les résultats de cette étude et ceux rapportés dans la littérature. 204
8.2 a-c) Différentes courbes de refroidissements considérées pour le calcul des températures de fermeture de l'^{40}Ar. Les courbes rouges correspondent à une durée de refroidissement de 400 Ma, 100 Ma pour les courbes en vert et 10 Ma pour les courbes en mauve. f(t) est une fonction linéaire du temps. d) Relation entre la température et la pression en fonction des différents gradients géothermiques considérés. 206
8.3 Illustration du concept de température de fermeture d'après la définition de Dodson (1973). 207
8.4 Quantité d'^{40}Ar perdu par une muscovite de 0.1 mm de rayon en fonction du temps de résidence à des températures de (a) 600 °C et (b) 650 °C. . . . 209
8.5 Profil cœur-bordure d'une phlogopite de 0.1mm de rayon ayant résidé à T = 1000°C et $P = 30$ kbar pendant 2Ga. Elle préserve un âge moyen de 1.79 Ga. 210

Liste des tableaux

3.1 Formule structurale des muscovites des échantillons HP-10D, HP-13A et HP-34C . . . 58

3.2 Couples (E_v - D_0^v) modélisés qui permettent de préserver l'âge du coeur. La gamme de D_0^v entre parenthèses représente l'incertitude de 50 °C sur l'histoire thermique. . . . 79

3.3 Valeurs de fD_0^d utilisées dans les modèles . . . 81

5.1 Paramètres d'intéractions utilisés dans les simulations (Cygan et al., 2004). Les charges entre parenthèses concernent la phlogopite ([a]Niu et al., 2010 ; [b]White, 1999). . . . 110

5.2 Comparaison des paramètres de maille et structuraux simulés avec le champ de force ClayFF avec les données expérimentales ([a]Catti et al., 1989 ; [b]Brigatti et Davoli, 1990) . . . 114

6.1 Composition des modèles utilisés . . . 153

6.2 Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet de la substitution de Tschermak $^{VI}Mg + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$. . . . 156

6.3 Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet de la substitution ferrimuscovite $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$. . . . 159

6.4 Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet combiné des substitutions de Tschermak et ferrimuscovite (Mg = 0.50 a.p.f.u) . . . 161

6.5 Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet des substitutions de Tschermak et ferrimuscovite (Fe = 0.50 a.p.f.u). . . . 162

6.6 Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet de la substitution paragonitique Na → K. 165
6.7 Paramètres structuraux et barrières de migration dans la phlogopite sous l'effet de la substitution F → OH. 168

7.1 Effet de la pression sur les paramètres structuraux et les barrières de migration de la muscovite idéale (Ms). 183
7.2 Effet de la pression sur les paramètres structuraux et les barrières de migration de la muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50). 184
7.3 Effet de la pression sur les paramètres structuraux et barrières de migration de la phengite (Ms_MgFe_0.50). 185
7.4 Volumes d'activation (en unités de volume molaire) rapportés dans la littérature pour divers processus de diffusion (Mehrer, 2007). 193
7.5 Effet de la pression sur les paramètres structuraux et barrières de migration de la phlogopite (Phl). 194
7.6 Effet de la pression sur les paramètres structuraux et barrières de migration de la fluorophlogopite (Phl_F_1.00). 195

8.1 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite. 208
8.2 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la phlogopite. 210

Introduction générale

Chapitre 1

Contexte général

Depuis sa formation, la croûte terrestre est continuellement modelée par des processus tectoniques, métamorphiques, magmatiques et sédimentaires qui caractérisent les systèmes orogéniques se succédant à travers les temps géologiques. Pendant leur séjour dans la croûte, les roches impliquées dans ces processus sont continuellement exposées à la température régnant dans leur environnement et ses variations au cours du temps. Cette température est fonction du gradient géothermique de la région et dépend de la profondeur à laquelle la roche se trouve dans la croûte (croûte supérieure, inférieure ou moyenne) et/ou de sa proximité ou non d'une source de chaleur (intrusion magmatique, advection hydrothermale, délamination crustale, etc.). De ce fait, lors de son trajet vers la surface, une roche crustale aura été exposée à différentes températures (Fig. 1.1). Par conséquent, la reconstitution de l'histoire thermique d'une telle roche renseigne indirectement sur la dynamique des processus à l'œuvre lors de l'orogénèse, la vitesse de refroidissement d'une intrusion, la durée d'un épisode métamorphique, etc.

L'une des méthodes permettant de caractériser le trajet T-t suivi par une roche est la thermochronologie. Comme son nom l'indique, cette méthode associe les âges obtenus par datation géochronologique à des températures auxquelles était exposée la roche durant son séjour dans la croûte continentale. Elle se fonde sur le principe selon lequel les minéraux contenant des éléments radioactifs peuvent, après leur cristallisation, perdre les produits de la désintégration desdits éléments, et que cette perte est sensible à la température. Ces produits peuvent être soit des isotopes fils tels que le plomb, l'argon ou l'hélium, soit des défauts induits dans la structure du réseau cristallin tels que les traces de fission. Si les traces de fission sont perdues par des processus de recuit, le facteur régissant la perte

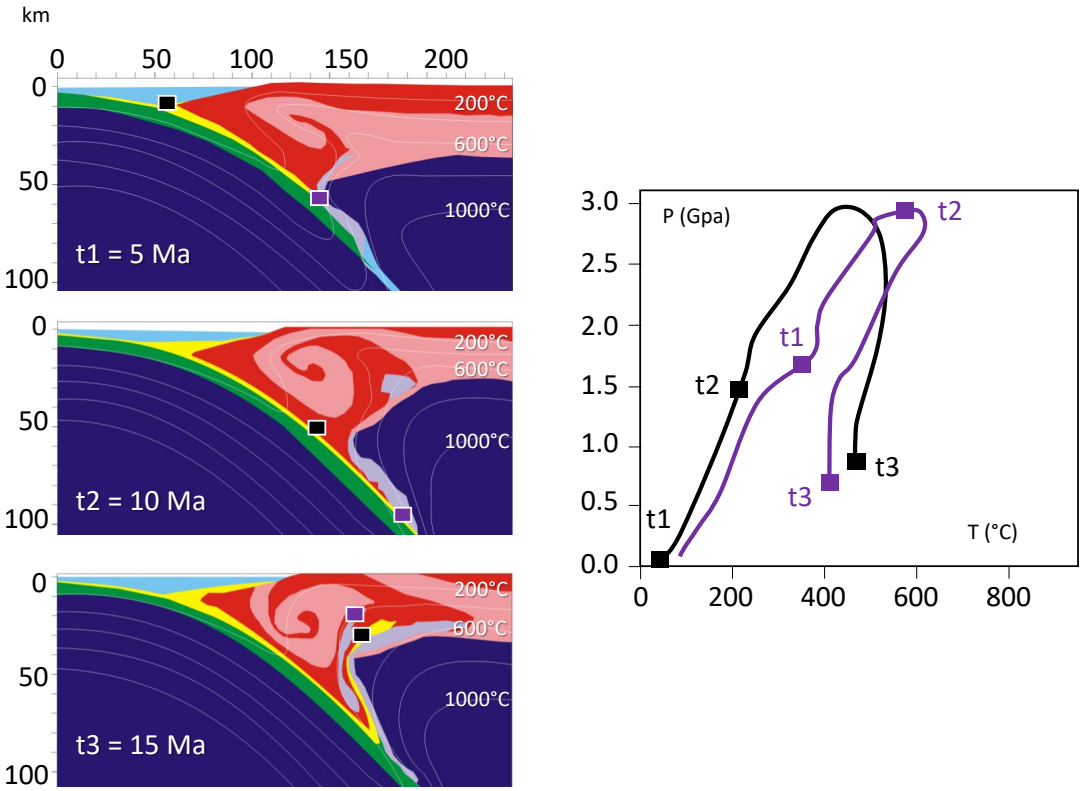


FIG. 1.1 – *Illustration schématique du trajet P-T-t suivi par deux roches impliquées dans une zone de subduction. (Redessiné à partir de Gerya et Stöckhert, 2006).*

post cristallisation des isotopes fils est la diffusion thermiquement activée (Armstrong et al., 1966). La dépendance de la diffusion à la température est donnée par la relation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{1.1}$$

où D est le coefficient de diffusion, D_0 est le facteur de fréquence, E est l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température. Lorsque la température du système est élevée, le coefficient de diffusion est élevé et les isotopes fils diffusent hors du minéral aussitôt qu'ils sont produits car leur parcours quadratique moyen au sein du réseau ($x^2 = Dt$) est de l'ordre de grandeur de la taille finie du cristal. A des températures plus basses, la diffusivité devient faible et l'essentiel des isotopes fils reste piégé dans le minéral. Entre ces deux stades, le système traverse une période transitoire de fermeture partielle et progressive durant laquelle la perte par diffusion est contrebalancée par la production par décroissance radioactive des éléments pères. La vitesse à laquelle la roche traverse cette période transitoire (vitesse de refroidissement) est déterminante. Lorsque

la roche se refroidit à une vitesse élevée, comme dans le cas des roches volcaniques, les isotopes fils produits sont piégés par le phénomène de trempe interdisant la perte par diffusion et conduisant à un âge apparent coïncidant avec l'âge de mise en place à la surface. En revanche, si le refroidissement est lent, un continuum s'établit entre le comportement totalement ouvert et complètement fermé. L'âge apparent est intermédiaire entre ces deux étapes. Il date le passage en dessous d'une température critique, transitoire, en dessous de laquelle la perte par diffusion devient négligeable devant l'accumulation par désintégration radioactive. Cette température, appelée "température de fermeture" ou "température de blocage" a été formalisée mathématiquement par Dodson (1973) sur la base de l'équation différentielle régissant la production-diffusion-perte du système :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.2}$$

Pour une histoire thermique en refroidissement simple, Dodson (1973) a établi une solution mathématique simple entre la température de fermeture (T_c) et la vitesse de refroidissement :

$$T_c = \frac{E}{R\ln\left(\frac{AR\,T_c^2\,D_0/a^2}{E\,dT/dt}\right)} \tag{1.3}$$

où A est un facteur géométrique représentatif du type d'anisotropie observé pour la diffusion ($A = 55$ pour une sphère, 27 pour un cylindre et 8.7 pour un plan) ; a est le rayon effectif de diffusion ; dT/dt est le taux de refroidissement. Cette équation est valide si (i) la perte ne se fait que par diffusion intracristalline, (ii) si le cristal est inclus dans un milieu se comportant comme un réservoir infini pour l'espèce diffusante (dilution infinie) et (iii) si l'inverse de la température varie linéairement avec le temps. La figure 1.2 montre la relation effective entre l'âge calculé et l'intervalle de transition dans un système radiogénique en refroidissement. L'âge calculé correspond à l'extrapolation de la partie basse température de la courbe d'accumulation vers l'axe des temps. La température de fermeture est ainsi définie comme la température du système au moment correspondant à son âge apparent. L'équation (1.3) met en évidence la dépendance de la température de fermeture aux paramètres fondamentaux de la diffusion (E, D_0 et a). Pour des raisons cristallographiques, ces paramètres sont fonction de l'espèce diffusante et du minéral dans lequel elle diffuse. Ainsi, différents systèmes (ou couples) radiogéniques possèdent des

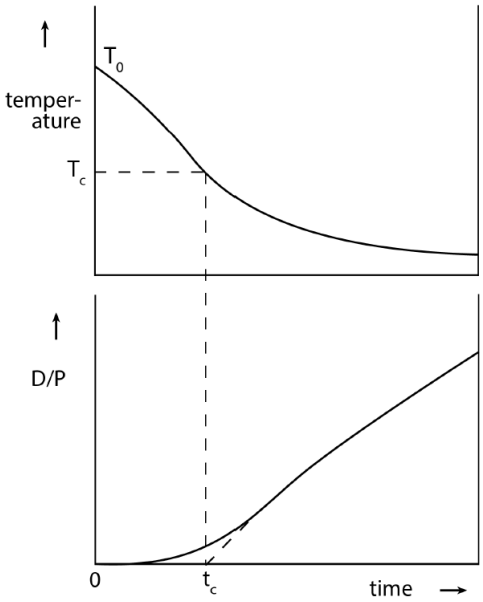


FIG. 1.2 – *Représentation schématique du concept de température de fermeture (Dodson, 1973). Abréviations : T_c : température de fermeture, T_0 : température initiale du système, D/P : rapport isotopique fils/père avec $D/P = 0$ correspondant à un système complètement ouvert (équilibre continu), t_c : temps écoulé depuis la fermeture du système.*

températures de fermeture distinctes pour une histoire thermique commune. De même, pour une espèce diffusante donnée, différents minéraux possèdent des températures de fermeture différentes. Il en résulte que la sensibilité d'un thermochronomètre à la température est spécifique à un élément et un minéral donné, offrant ainsi plusieurs couples $T - t$ en mesure de quantifier des gammes de paléo-températures complémentaires (Fig. 1.3).

Les méthodes thermochronologiques à basse température telles que les traces de fission (FT) et (U–Th)/He sont sensibles à des températures inférieures à 300 °C. Elles sont largement utilisées pour quantifier la vitesse du refroidissement et de l'exhumation des roches associées aux processus affectant la croûte supérieure (e.g. Wagner et al. 1977 ; Zeitler et al. 1982 ; Corrigan 1991 ; Lutz and Omar 1991 ; Gallagher, 1995 ; Ketcham et al. 2000 ; Farley 2002). La thermochronologie à moyenne température utilise essentiellement la méthode $^{40}Ar/^{39}Ar$ sur feldspath, biotite, muscovite et amphibole qui couvrent une gamme de température s'étalant de 200 °C à 500 °C. Elle est abondamment utilisée pour reconstituer l'histoire thermique de la croûte moyenne (e.g. Harrison et al., 1979 ; Wijbrans et McDougal, 1988 ; Copeland et Harrison, 1990 ; Hames et Andresen, 1996 ; Sherlock et al., 1999 ; Scaillet et al., 1996). La thermochronologie haute température repose sur la

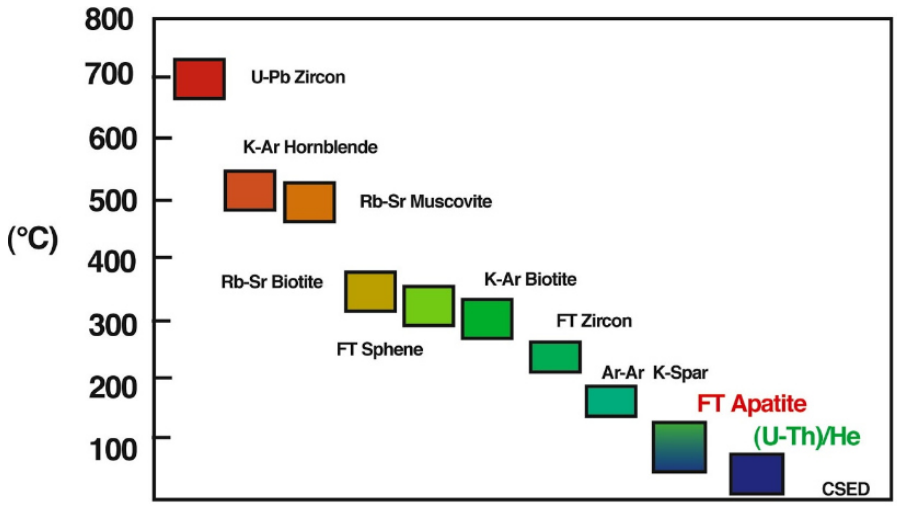


FIG. 1.3 – *Gamme de température de fermeture de différents chronomètres.*

méthode U/Pb, sensible à des températures supérieures à 600 °C, caractéristiques de la croûte profonde. Elle est utilisée pour reconstituer le refroidissement des roches granitiques (e.g. Corfu and Stone, 1998) et l'exhumation des roches métamorphiques ou ignées ayant résidé dans la croûte inférieure (e.g. Flowers et al., 2006 ; Kooijman et al., 2010 ; Cochrane et al., 2014).

Cette thèse porte sur la thermochronologie $^{40}Ar/^{39}Ar$ et son application dans les micas. En raison de leur ubiquité et leur concentration élevée en potassium (10 %), les micas font partie des minéraux les plus utilisés dans la géochronologie $^{40}Ar/^{39}Ar$. Les données actuellement disponibles sur la diffusivité de l'^{40}Ar dans ces minéraux proviennent essentiellement d'expériences hydrothermales (Giletti, 1974). Toutefois, si les micas trioctaédriques (biotite, phlogopite) ont été plutôt bien étudiés (Giletti, 1974 ; Norwood, 1974 ; Giletti et Tullis, 1977 ; Harrison et al., 1985 ; Grove et Harrison, 1996), seules deux études expérimentales, aux résultats contradictoires, ont été réalisées pour les micas blancs (Robbins, 1972 ; Harrison et al., 2009). Ces données expérimentales sont parfois en contradiction avec les données empiriques de terrain qui suggèrent une diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas plus lente que celle estimée expérimentalement (e.g. Villa et Puxeddu, 1994 ; Balogh et Dunkl, 2005 ; Hames et al., 2008 ; Itaya et al., 2009). Ceci est en partie dû à la grande diversité de micas et de contextes géologiques dans lesquels ils cristallisent. Cette diversité limite considérablement la généralisation des données expérimentales obtenues sur des micas de composition particulière et dans des conditions P-T restreintes, notamment en raison de la dépendance de la mobilité de l'^{40}Ar à des paramètres autres

que la température, en particulier la composition chimique et la pression. Ces éléments et la réflexion qui en découle posent la question de la signification des âges mesurés en fonction des contextes abordés. Reflètent-ils des âges de refroidissement ou des âges de (re)cristallisation ? La réponse passe obligatoirement par une meilleure compréhension du comportement de l'^{40}Ar dans les micas non seulement vis-à-vis de la température mais aussi d'autres paramètres tels que la composition chimique et la pression.

Dans cet optique, ce travail a entrepris de répondre aux trois questions fondamentales suivantes :

(i) Quelle est la variabilité et la valeur intrinsèque des paramètres (énergie d'activation, facteur de fréquence) et des mécanismes élémentaires régissant la diffusion et la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas ?

(ii) Comment et dans quelles proportions les substitutions isomorphiques influent-elles sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas ?

(iii) Quelle est l'influence de la pression sur la mobilité (ou rétention) de l'^{40}Ar dans les micas.

La stratégie appliquée poursuit une double approche, empirique et théorique. L'étude empirique a consisté en la caractérisation de la diffusion de l'argon à l'échelle macroscopique. Elle a été entreprise sur des échantillons de muscovite provenant du granite Harney Peak (Dakhota du Sud, USA), lequel a connu un refroidissement très lent (sur des centaines de Ma). Tirant parti de cette expérience de diffusion naturelle, notre approche combine la cartographie isotopique à haute résolution spatiale avec l'analyse texturale/cristallographique haute résolution (MET), et la cristallochimie in situ des grains de muscovite pour quantifier la diffusion naturelle de l'^{40}Ar à l'échelle des grains. L'approche théorique entreprise en parallèle a consisté en l'étude microphysique de la diffusivité de l'^{40}Ar à l'échelle du réseau cristallin à travers des simulations atomistiques. Cette approche, de plus en plus appliquée dans l'étude de la diffusion dans les systèmes géologiques (e.g. Ammann et al., 2010 ; Balout et al., 2017a,b ; Gautheron et al., 2020), offre une alternative aux expériences en laboratoire dans le sens où elle permet de simuler avec précision les propriétés des minéraux en offrant la possibilité d'explorer les mécanismes élémentaires contrôlant la mobilité des atomes dans les minéraux. Le cœur de ce travail consiste à montrer comment la combinaison et la confrontation de ces deux approches indépendantes, la première entreprise à ce jour sur les micas, parvient à lever

les verrous identifiés ci-dessus.

Nous poursuivons cette partie introductive par un chapitre "Etat de l'art" dans lequel nous présentons les différents points théoriques et bibliographiques sur lesquels nous nous basons dans la suite du travail. Le manuscrit se déclinera ensuite en plusieurs chapitres, regroupés en trois parties. La première comprend le chapitre 3, consacré à l'approche empirique de terrain. La deuxième rassemble les chapitres 4, 5, 6 et 7 dédiés aux simulations atomistiques décryptant la physique atomique de la diffusion. La troisième partie est consacrée à la discussion générale des résultats (Chapitre 8) ainsi qu'aux conclusions générales et perspectives (Chapitre 9).

Chapitre 2

Etat de l'art

2.1 Datation $^{40}Ar/^{39}Ar$

La méthode de datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ est une variante de la méthode K-Ar, basée sur la radioactivité du ^{40}K, de demi-vie égale à 1.248 Ga, qui se désintègre en ^{40}Ca par émission β^- (88.8% de probabilité) et en ^{40}Ar par capture électronique (Fig. 2.1). Dans la méthode K-Ar l'âge est calculé suivant l'équation :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda}{\lambda_e} \left(\frac{^{40}Ar}{^{40}K} \right) \right] \tag{2.1}$$

où λ_e ($= 0.581 \times 10^{-10}$ a^{-1} ; Steiger et Jäger, 1997) est la constante de désintégration de ^{40}K en ^{40}Ar et λ ($= 5.543 \times 10^{-10}$ a^{-1}) est la constante totale de désintégration de ^{40}K. La méthode K-Ar exige de mesurer séparément les concentrations de ^{40}Ar et de ^{40}K, ce qui peut être source d'erreurs. La méthode $^{40}Ar/^{39}Ar$ contourne ce problème par la production de l'^{39}Ar, un isotope artificiel de l'argon, par activation neutronique du ^{39}K. La quantité de ^{39}Ar étant proportionnelle à la quantité du potassium dans l'échantillon ($^{40}K/^{39}K$ = constante), une seule analyse au spectromètre de masse est suffisante pour mesurer le rapport $^{40}Ar/^{40}K$ d'un échantillon à partir du rapport $^{40}Ar/^{39}Ar$. L'échantillon à dater est irradié sous un flux de neutrons rapides conjointement avec un standard d'âge connu qui permet de calculer le rendement de production de ^{39}Ar. L'âge est calculé par l'équation :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + J \left(\frac{^{40}Ar}{^{39}Ar} \right) \right] \tag{2.2}$$

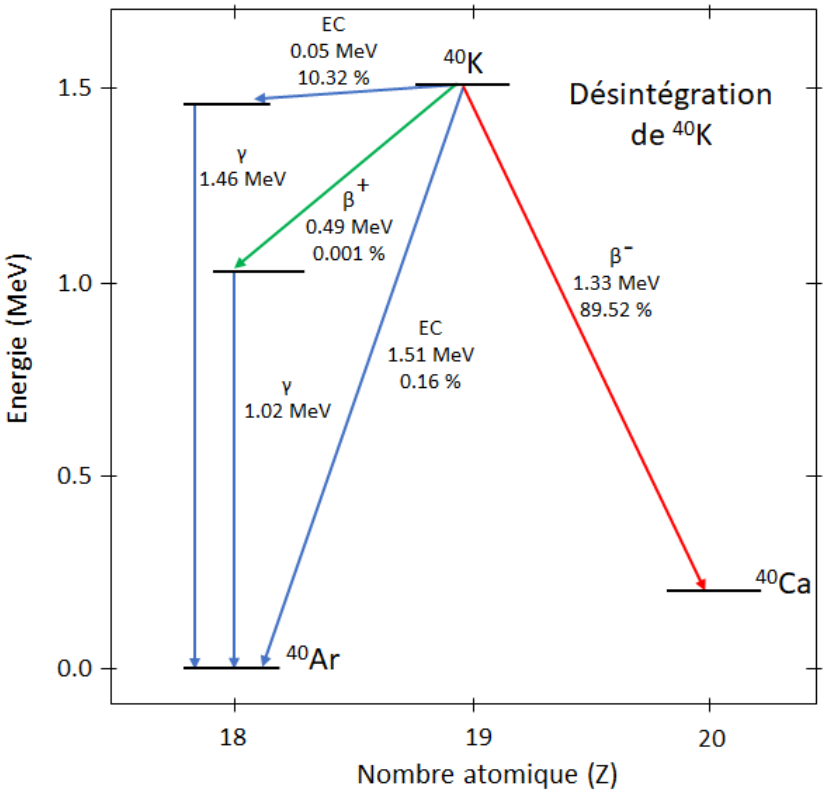


FIG. 2.1 – *Schéma de désintégration de ^{40}K en ^{40}Ar et ^{40}Ca. c.e. – capture électronique.*

où J est un paramètre d'irradiation caractérisant le flux effectif reçu par l'échantillon calculé selon la formule :

$$J = \frac{(\exp \lambda t_s - 1)}{^{40}\mathrm{Ar}/^{39}\mathrm{Ar}} \tag{2.3}$$

dans lequel l'indice s fait référence au standard.

La géochronologie $^{40}\mathrm{Ar}/^{39}\mathrm{Ar}$ fournit des informations différentes selon la technique d'acquisition employée. L'échantillon (mono cristal ou une population de grains) peut être fondu d'un seul coup et l'âge obtenu est un âge intégré (ou âge moyen) du grain ou de l'ensemble des grains (équivalent à un âge K/Ar classique). Les échantillons peuvent être chauffés progressivement sous ultra-vide par paliers de température et l'on obtient dans ce cas des spectres d'âges (Fig. 2.2). Ces spectres d'âges reflètent en théorie la distribution de l'argon dans les minéraux. Par exemple, des spectres d'âges homogènes formant un plateau régulier sont interprétés comme reflétant une distribution homogène de l'argon au sein des minéraux (Fig. 2.2a). Des spectres discordants sont interprétés comme témoignant d'une distribution interne complexe de l'argon en raison d'une perturbation du système par divers processus tels que la perte d'argon ou l'incorporation d'excès d'argon

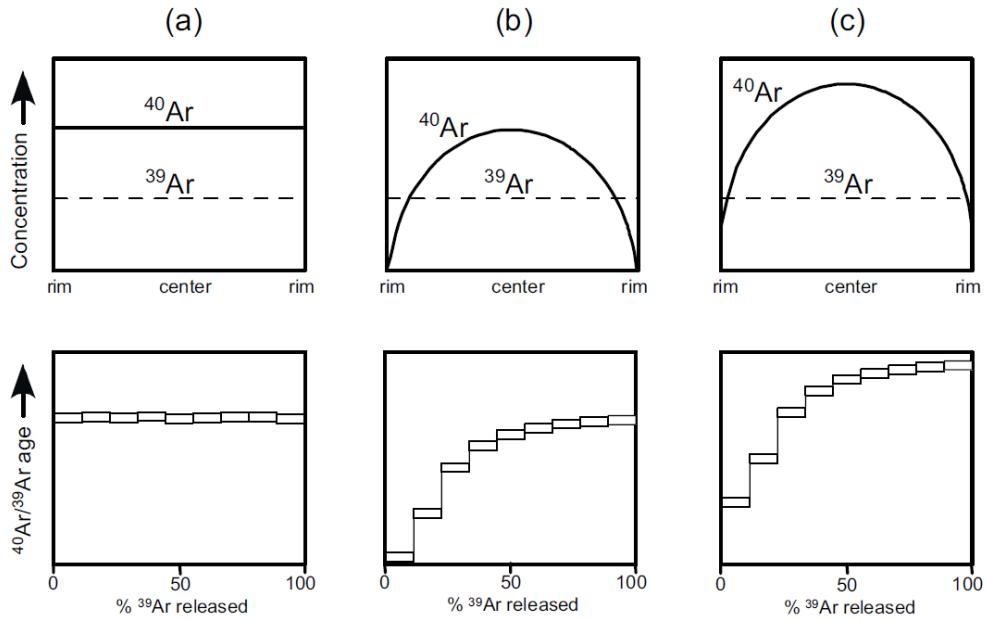


FIG. 2.2 – *Différents types de spectres d'âges obtenus par chauffage par palier.*

par diffusion (Fig. 2.2b, c). Un mode d'analyse complémentaire consiste à mesurer les âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ in situ, par ablation ou fusion ponctuelle à l'aide d'un laser. Ces mesures ponctuelles permettent d'imager directement la distribution spatiale de la concentration de l'^{40}Ar dans les minéraux.

2.2 Fondamentaux de la diffusion dans les solides

La diffusion est le principal processus contrôlant le transport des atomes dans les solides. La théorie de la diffusion est approchée selon deux perspectives différentes mais complémentaires : (i) l'approche phénoménologique, selon laquelle la diffusion est considérée comme un continuum, (ii) l'approche atomistique décrivant la diffusion comme le résultat d'une marche aléatoire d'atomes individuels.

2.2.1 Approche phénoménologique (continuum macroscopique)

La diffusion est empiriquement décrite par les lois de Fick (1855). Le flux des particules diffusantes dans un milieu isotrope est donné par la première loi de Fick,

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z}\right) \tag{2.4}$$

où J est le flux des particules, D le coefficient de diffusion et C la concentration. Le signe négatif dans Eq. (2.4) signifie que la direction du flux est opposée à celle du gradient de concentration. Pour une espèce diffusante qui obéit à la loi de conservation de la matière, une équation de continuité peut être formulée et est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial y} + \frac{\partial C}{\partial z} \tag{2.5}$$

La combinaison des équations (2.4) et (2.5) donne l'équation de diffusion (deuxième loi de Fick). Elle s'exprime par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{2.6}$$

Les solutions générales de l'équation de la diffusion (Eq. (2.6)) sont obtenues pour des géométries simples (planaire, cylindrique et sphérique) en considérant un coefficient de diffusion constant et les conditions initiales et aux limites (Crank, 1975).

2.2.2 Approche atomistique

D'un point de vue microscopique, la diffusion se produit par le mouvement Brownien d'atomes (déplacement aléatoire de particules dans un milieu). Ce mouvement est décrit par la théorie de la marche au hasard. Le déplacement total $\overrightarrow{R}$ d'un atome est composé de plusieurs déplacements individuels r_i (Fig. 2.3). Pour des atomes diffusant à partir d'un point (origine) et réalisant plusieurs déplacements pendant un temps t, le coefficient de diffusion est proportionnel au déplacement quadratique moyen suivant une loi probabiliste (relation d'Einstein) donnée par :

$$D = \frac{<R^2>}{2nt} = \frac{<X^2> + <Y^2> + <Z^2>}{2nt} \tag{2.7}$$

Où n est la dimensionalité du système et X, Y, Z sont les composantes du vecteur déplacement $\overrightarrow{R}$ selon les axes x, y, z. Dans le cas d'un système unidimensionnel, la distance effective de diffusion $\overline{x}$ est donnée par :

$$\overline{x} = \sqrt{2Dt} \tag{2.8}$$

2.2.3 Différents types de diffusion

Il existe de nombreux types de diffusion dans la nature et les études expérimentales. Étant donné que la diffusion implique une espèce diffusante dans un milieu donné, elle

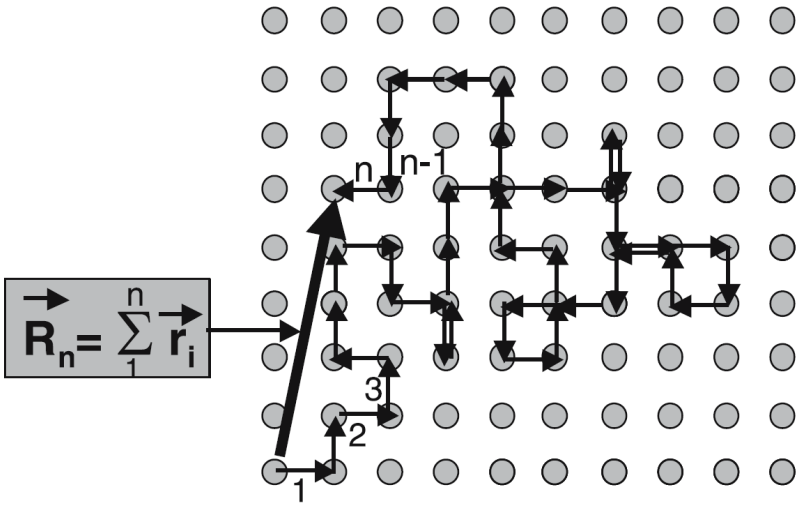


FIG. 2.3 – *Illustration de la marche au hasard d'un atome dans un cristal (Mehrer, 2007).*

peut être classée en fonction du milieu de diffusion ou de l'espèce diffusante. Lorsqu'on considère le milieu de diffusion, on distingue trois principaux types de diffusion : la diffusion volumique (migration d'un atome dans le réseau cristallin), la diffusion via les courts-circuits de diffusion (ou chemins de diffusion rapide, e.g. les défauts microstructuraux) et la diffusion aux limites des grains. Lorsqu'on considère l'espèce diffusante, on distingue l'autodiffusion (migration d'une espèce chimique dans son propre réseau), l'hétérodiffusion (diffusion d'un atome étranger dilué dans le réseau d'un autre atome) et l'interdiffusion (processus d'échange d'atomes par diffusion entre deux matériaux en contact). Ces termes sont souvent définis différemment selon les auteurs. Un aperçu de toutes ces définitions est fourni par Zhang (2010).

2.2.4 Mécanismes de diffusion

La diffusion implique la migration d'un atome d'un site à une autre. En raison de la grande variété d'orientations de limite de grain et de directions de ligne de dislocation (court–circuit de diffusion), des modèles détaillés des mouvements d'atomes le long de ces chemins de diffusion sont difficiles à établir (Manning, 1974). En revanche, les chemins et les mécanismes de diffusion volumique sont plus simples à définir. La mobilité des atomes dans le réseau cristallin est essentiellement contrôlée par la présence de défauts ponctuels. Il s'agit des lacunes et des interstitiels. Les lacunes sont des sites du réseau normalement occupés par des atomes mais laissés vacants. Le défaut interstitiel fait référence à un atome occupant l'espace libre entre les sites du réseau (site interstitiel). Deux principaux

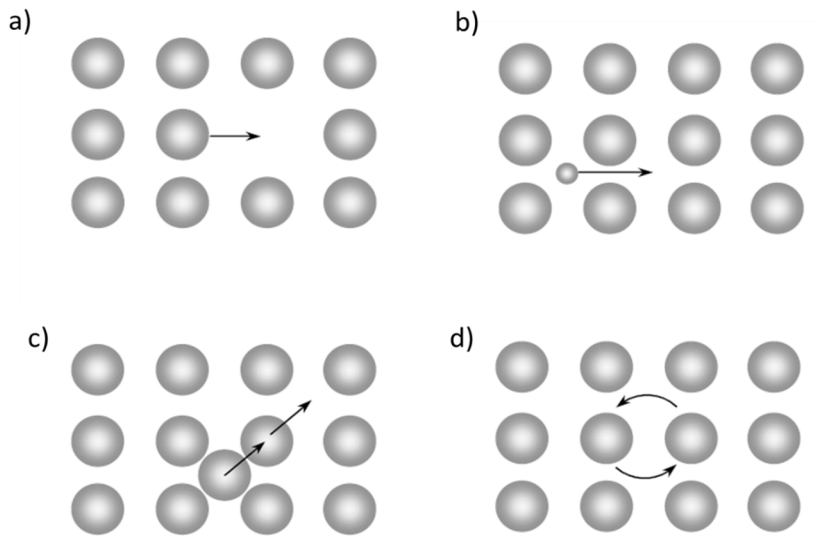


FIG. 2.4 – *Mécanismes de diffusion dans les solides. a) diffusion via les lacunes. b) diffusion interstitielle directe. c) diffusion interstitielle indirecte. d) diffusion par échange.*

mécanismes de diffusion sont donc considérés : le mécanisme lacunaire et le mécanisme interstitiel. Dans le mécanisme lacunaire, l'atome migre par sauts successifs dans des lacunes présentes dans son voisinage immédiat (Fig. 2.4a). La diffusion interstitielle quant à elle implique la migration de l'atome via les sites interstitiels. L'atome diffusant peut soit y sauter directement (mécanisme interstitiel direct, Fig. 2.4b) ou passer par un site normal du réseau (mécanisme interstitiel indirect, Fig. 2.4c). Un autre mécanisme implique simplement l'échange entre deux atomes voisins (Fig. 2.4d). Il ne nécessite pas la présence de défaut dans le cristal. Cependant, un tel échange implique une très grande distorsion du réseau (donc une grande énergie d'activation), ce qui le rend peu probable. Une autre variante est l'échange cyclique, dans lequel trois atomes ou plus, situés sur un anneau, se déplacent simultanément vers le site suivant autour de l'anneau. Même si l'énergie requise pour ce mécanisme est inférieure à celle de l'échange direct, la probabilité que les atomes se mettent en mouvement en même temps est cependant très faible.

2.3 Diffusion de l'^{40}Ar dans les micas : travaux antérieurs

Les micas sont une famille de minéraux pour la plupart riches en potassium. En raison de leur teneur en potassium élevée (environ 10 %), ils ont été largement utilisés dans la datation K-Ar (^{40}Ar/^{39}Ar), et ce dès les premiers stades de développement de la méthode.

Les espèces les plus datées sont la biotite, la phlogopite, la muscovite et la phengite. La biotite est très fréquente dans les roches ignées et métamorphiques. La présence de la phlogopite, pôle magnésien de la biotite, est limitée dans les roches riches en Mg, essentiellement les marbres dolomitiques et les roches ultramafiques. La muscovite est répandue dans les méta-sédiments du métamorphisme régional. Elle est aussi fréquente dans les granites peralumineux et dans les pegmatites associées à ces corps granitiques. La phengite, une variété de la muscovite riche en Si, Fe^{2+} et Mg, se forme généralement dans les roches métamorphiques de haute pression. L'ubiquité de ces minéraux dans divers environnements géologiques a fait d'eux très tôt des cibles privilégiées pour les études thermochronologiques. Dans les lignes qui suivent, nous présentons un aperçu des travaux antérieurs ayant porté sur la thématique de la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas.

2.3.1 Calibration de la dépendance de la diffusion de l'^{40}Ar vis-à-vis de la température

L'étude de la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas et de sa dépendance à la température remonte aux années 1950 lorsque les premières datations K/Ar ont révélé des âges apparents inférieurs à l'âge connu de cristallisation (déterminé par ailleurs via la datation U/Pb ou Rb/Sr). Une première approche empirique a consisté à réaliser des profils détaillés d'âges en fonction de paramètres critiques tels que la distance à un pluton en faisant des hypothèses simples sur l'évolution thermique de l'auréole de contact dans l'encaissant (e.g. Hurley et al., 1962 ; Hart, 1964 ; Westcott, 1966 ; Hanson et Gast, 1967 ; Jäger, 1967). Cependant, les paramètres de diffusion déterminés dans ces études se sont révélés en général peu précis du fait des incertitudes associées aux modèles thermiques employés. Néanmoins, des températures de fermeture de l'ordre de 300 à 350 °C ont rapidement été proposées pour la biotite et la muscovite (Jäger, 1967 ; Purdy et Jäger, 1976). La deuxième approche s'est attachée à déterminer directement les paramètres de diffusion par des expériences de diffusion en laboratoire, en mesurant la fraction d'Ar perdue par chauffage sous vide (Gerling et Morozova, 1957 ; Evernden et al., 1960 ; Gerling et al., 1966 ; Brandt et al., 1967 ; Hanson, 1971 ; Zimmerman, 1972 ; Berger et al., 1979) ou en conditions hydrothermales (Robbins, 1972 ; Giletti, 1974 ; Norwood, 1974 ; Giletti et Tullis, 1977 ; Harrison et al., 1985 ; Grove et Harrison, 1996 ; Harrison et al., 2009). Dans le cas des expériences de dégazage sous vide, il a été démontré que les minéraux hydratés tels

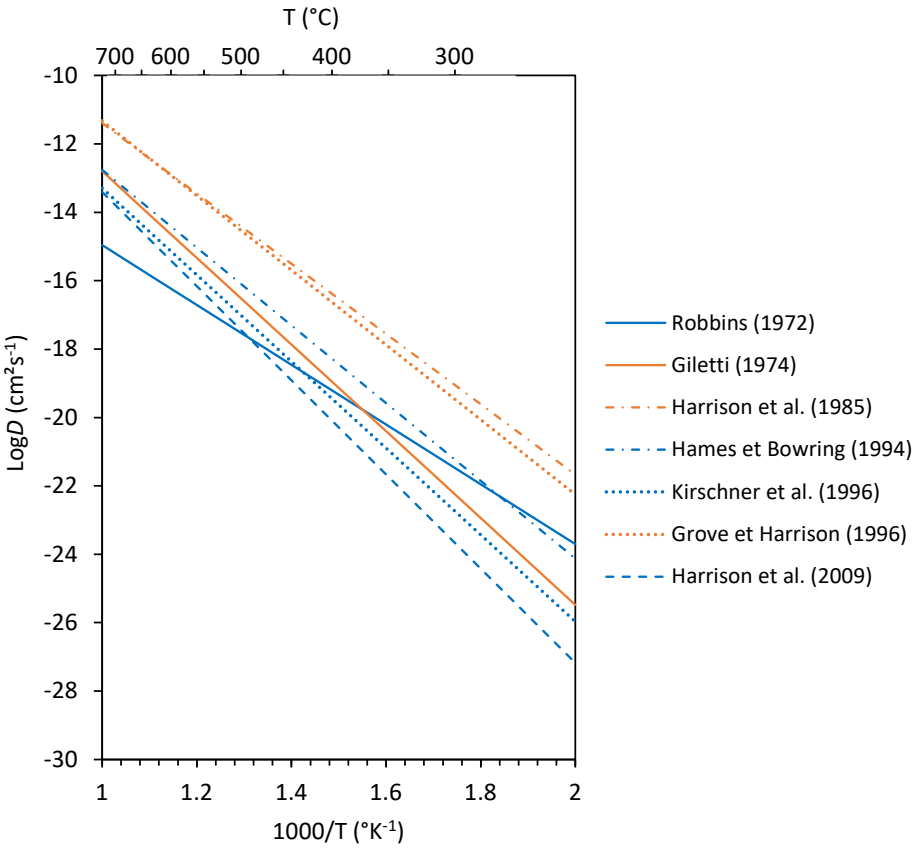


FIG. 2.5 – *Diagramme d'Arrhenius montrant les différents paramètres de l'^{40}Ar dans les micas. Bleu : muscovite ; Orange : biotite et phlogopite.*

que les micas ne restent pas stables à des températures élevées et modifient leur structure cristalline au cours de la déshydroxylation (Gaber et al., 1988 ; Lee et al., 1991 ; Wartho et al., 1991 ; Lee, 1993 ; Sletten et Onstott, 1998). En violant l'hypothèse de stabilité thermodynamique, les paramètres de diffusion déduits de ces expériences se sont avérés inexacts et fondamentalement incohérents (avec, par exemple, plus de 90 kcal/mol de variation constatée dans la détermination de l'énergie d'activation pour la biotite, McDougall et Harrison, 1999).

Les expériences de dégazage hydrothermal (Fig. 2.5) préservent à priori les conditions exigées de stabilité thermodynamique en empêchant la déshydroxylation. Les valeurs obtenues pour les micas noirs (biotite, phlogopite) varient entre $E = 57.9 \pm 2.6$ kcal/mol et $D_0 = 0.75$ cm^2/s (phlogopite ; Giletti, 1974), $E = 47.1 \pm 1.5$ kcal/mol et $D_0 = 0.075$ cm^2/s (biotite ; Harrison et al., 1985 ; Grove et Harrison, 1996), $E = 50.5 \pm 2.2$ kcal/mol et $D_0 = 0.40$ cm^2/s (Fe-biotite ; Grove et Harrison, 1996). Pour la muscovite, seules deux expériences ont été conduites (Robbins, 1972 ; Harrison et al., 2009), et les résultats obte-

nus varient entre $E = 40$ kcal/mol, $D_0 = 6 \times 10^{-7}$ cm^2/s (Robbins, 1972), et $E = 63 \pm 7$ kcal/mol, $D_0 = 2.3$ cm^2/s (Harrison et al., 2009). D'autres paramètres ont été proposés sur la base des considérations empiriques, i.e. en confrontant les âges ^{40}Ar/^{39}Ar à des modèles thermiques (e.g. Kirschner et al., 1996 ; $E = 58$ kcal/mol, $D_0 = 0.24$ cm^2/s). Ces études indiquent que l'^{40}Ar diffuse préférentiellement le long des plans des feuillets, en accord avec les études in situ montrant l'existence de gradients de diffusion dans le plan (001) (e.g. Scaillet et al. 1990 ; Hames et Bowring, 1994 ; Hodges et al., 1994 ; Scaillet, 1996). Ces observations militent pour une description en géométrie cylindrique de la diffusion d'^{40}Ar dans les micas. Sur cette base, Hames et Bowring (1994) ont réévalué les résultats de Robbins (1972) en proposant les paramètres $E = 52$ kcal/mol et $D_0 = 0.04$ cm^2/s en lieu et place des valeurs originellement calculés avec la géométrie planaire. En ce qui concerne la distance effective de diffusion (paramètre a dans Eq. (1.3)), les divergences existent entre les différentes études. Alors que Giletti (1974) propose une distance de diffusion effective proche de la taille des grains, Harrison et al. (1985) suggèrent une distance de diffusion maximum d'environ 150 µm, en accord avec les estimations déduites des études géologiques (Westcott, 1966 ; Hanson et Gast, 1967 ; Wright et al., 1991). Cependant, les études utilisant la datation ponctuelle soutiennent que la distance effective de diffusion est équivalente à la taille physique des grains (Hames et Hodges, 1993 ; Hodges et al., 1994 ; Hames et Bowring, 1994).

Les expériences mentionnées ci-dessus définissent, par exemple pour un grain de 0.1 mm refroidissant à un taux de 50 °C/Ma, des températures de fermeture d'environ 350 °C pour la biotite (Harrison et al., 1985) et 450°C pour la muscovite (Harrison et al., 2009). Cependant, la généralisation de ces résultats aux micas de lithologies et conditions P-T variables est limitée par le fait que la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas est dans certains cas contrôlée par des paramètres autres que la température et non pris en compte dans la formulation de Dodson (1973). Les données accumulées au cours de ces trente dernières années révèlent un effet probable de composition sur la rétention de l'^{40}Ar mais surtout un comportement atypique des micas de haute pression. Un fort impact de la déformation (défauts microstructuraux) sur les âges ^{40}Ar/^{39}Ar est également rapporté et a fait l'objet d'une attention particulière. Ces différents points sont abordés ci-dessous.

2.3.2 Effet de la composition

L'exemple géologique probablement le plus spectaculaire illustrant l'effet de la composition sur la rétention des micas est rapporté par Scaillet et al. (1992). Dans cette étude, ces auteurs rapportent une différence considérable dans les âges mesurés dans des phengites de deux unités métamorphiques adjacentes, ayant partagé la même histoire P-T-t mais se distinguant dans leur composition chimique (rapports Fe/Mg différents). Les phengites de l'unité la plus riche en Mg présentaient des âges plus vieux que celles de l'unité riche en Fe. Le contraste dans les âges mesurés a été ainsi attribué à la variation du rapport Fe/Mg dans ces minéraux, imposée par la chimie des roches hôtes. Scaillet et al. (1992) expliquent cette différence de rétentivité des phengites vis-à-vis de l'^{40}Ar par un effet du rapport Fe/Mg sur la structure cristalline des micas qui est plus compacte lorsque le Mg occupe le site octaédrique. Cet effet Fe/Mg est également rapportés dans les micas trioctaédriques (biotite, phlogopite). En comparant leurs données expérimentales à celles de Norwood (1974) et de Giletti (1974), Harrison et al. (1985) ont mis en évidence une corrélation positive entre l'énergie d'activation et la concentration en Mg dans ces minéraux. Cependant, cette corrélation n'est pas observée par Grove et Harrison (1996) qui rapportent une diffusivité similaire de l'^{40}Ar dans des biotites riches en Fe et de composition intermédiaire. Un autre effet de la composition est rapporté par Dahl (1996), qui suggère que les micas noirs (biotite, phlogopite) plus riches en F seraient plus rétentifs vis-à-vis de l'^{40}Ar.

2.3.3 Effet de la pression

L'effet de pression sur la mobilité de l'^{40}Ar a été rarement exploré. Les seules données disponibles proviennent des expériences hydrothermales de Harrison et al. (1985) et Harrison et al. (2009) indiquant un volume d'activation de 14 $cm^3.mol^{-1}$ dans la biotite (Harrison et al., 1985) et dans la muscovite (Harrison et al., 2009). Forster et Lister (2014) signalent cependant une erreur dans le calcul du volume d'activation par Harrison et al. (2009) et proposent une valeur corrigée de 18 $cm^3.mol^{-1}$. Ces volumes d'activation prédisent que les variations de la pression dans la croûte n'entraineront que des différences relativement faibles de diffusivité et donc de la température de fermeture. A 20 kbar, celle-ci est estimée environ 490 °C pour une muscovite de 0.1 mm de rayon refroi-

dissant à une vitesse de 30 °C/Ma. Cependant, de nombreuses études ont montré que les phengites des roches métamorphiques de haute à ultra-haute pression restent rétentives vis-à-vis de l'^{40}Ar à des températures bien plus élevées (550–600 °C). Les âges ^{40}Ar/^{39}Ar mesurés dans ces minéraux sont généralement incohérents et plus anciens que l'âge du métamorphisme (Chopin et Maluski, 1980 ; Monié, 1990 ; Scaillet et al., 1990 ; Monié et Chopin, 1991 ; Scaillet et al., 1992 ; Tonarini et al., 1993 ; Li et al., 1994 ; Arnaud et Kelley, 1995 ; Scaillet, 1996 ; Sherlock and Arnaud, 1999 ; Giorgis et al., 2000 ; De Jong et al., 2001 ; Jahn et al., 2001 ; Balogh et Dunkl, 2005 ; Di Vincenzo et al., 2006 ; Gouzu et al., 2006 ; Beltrando et al., 2013 ; Halama et al., 2014 ; Schertl and Hammerschmidt, 2016 ; Laurent et al., 2021). Ces âges ont été cependant souvent interprétés en termes d'excès d'^{40}Ar et de remise à zéro partielle résultant d'une activité de fluides limitée et d'un fonctionnement en système fermé. Les faibles pertes d'^{40}Ar observées sont attribuées à l'évacuation inefficace de l'^{40}Ar en bordures de grains plutôt qu'à une diminution de la diffusivité intracristalline de l'^{40}Ar en raison par exemple d'une compaction de la structure cristalline en réponse à l'augmentation de la pression (Comodi et Zanazzi, 1995). Des cas de non-réinitialisation des âges ^{40}Ar/^{39}Ar sont aussi documentés dans des biotites des méta-granites de haute pression (Maurel et al., 2003) et dans des phlogopites mantelliques (Kelley et Wartho, 2000 ; Vysotskii et al., 2011) ayant été exposées à des températures d'environ 700 °C et de plus de 1000 °C respectivement. Ces auteurs interprètent l'accumulation de l'^{40}Ar dans ces minéraux comme résultant de la forte solubilité de l'^{40}Ar dans les micas noirs par rapport aux autres minéraux de ces roches. Cependant, Maurel et al. (2003) évoquent également un effet probable de la pression comme cause de la faible mobilité de l'^{40}Ar.

Une plus forte rétentivité des micas vis-à-vis de l'^{40}Ar par rapport aux estimations expérimentales est également suggérée dans des contextes géologiques autres que ceux du métamorphisme HP-UHP. Di Vincenzo et al. (2001, 2004) ont daté des micas blancs présents dans des micaschistes et gneiss ayant expérimenté un métamorphisme polyphasé et ont montré que les micas blancs qui avaient échappé à la recristallisation conservaient les âges ^{40}Ar/^{39}Ar d'un métamorphisme antérieur même après avoir été exposés à des températures supérieures à 550 - 650 °C lors d'un épisode métamorphique ultérieur. Plusieurs autres études (Hames et al., 2008 ; Itaya et al., 2009 ; Allaz et al., 2011) suggèrent également des températures de fermeture supérieures à 500 – 550 °C pour les biotites

et muscovites des roches ayant expérimenté un métamorphisme barrovien. Par ailleurs, Villa et Puxeddu (1994) révèlent des discordances entre les estimations expérimentales de la diffusivité de l'^{40}Ar dans la biotite et les estimations empiriques calibrées sur une histoire thermique simple et bien contrainte. Ils proposent une température de fermeture de l'^{40}Ar dans la biotite de 450 °C. Ces nombreux cas de divergence entre les données expérimentales et les cas réels jettent un doute sur la fiabilité de ces expériences. Pour Villa (2010, 2016, 2021), les causes de ces écarts doivent être cherchées dans les artefacts des expériences hydrothermales (e.g. les réactions de dissolution – précipitation) qui accélèrent la perte de l'argon et conduisent à la surestimation de sa diffusivité.

2.3.4 Effet des défauts microstructuraux

S'il n'y a pas de consensus sur la distance effective de diffusion dans les micas non déformés, il est en général admis que la diffusion de l'argon dans les micas déformés n'est pas compatible avec une diffusion volumique simple à l'échelle du cristal (e.g. Dunlap et Kronenberg, 2001 ; Cosca et al., 2011 ; Kramar et al., 2001, 2003 ; Kramar, 2002 ; Mulch et al. 2002). Les micas comportent, comme tous les minéraux naturels, des défauts microstructuraux générés soit durant leur croissance ou pendant un épisode de déformation. Plusieurs types de défauts existent, parmi lesquels les dislocations, les défauts d'empilement et les "kink bands" (e.g. Bell et Willson, 1977, 1981, 1986 ; Bell et al., 1986 ; Amouric, 1987 ; Kronenberg et al., 1990 ; Shea et Kronenberg, 1992). D'autres types de défauts microstructuraux incluant des micro-clivages, des zones amorphes parallèles au plan (001), des décollements basaux en forme de lentilles et des défauts ressemblant à des zones de Guinier-Preston ont également été documentés au microscope électronique en transmission dans des muscovites déformées naturellement (Ahn et al., 1986 ; Onstott et al., 1991 ; Phillips, 1991 ; Kramar, 2002 ; Kramar et al., 2003 ; Aslin et al., 2019). Kramar (2002) regroupe les défauts microstructuraux dans les micas en deux types, selon la manière dont ils influencent la mobilité des éléments dans le réseau. Le premier type concerne les défauts microstructuraux responsables de la réduction de la taille physique du grain, tels que les limites de sous-grains et les kink bands. La réduction de la taille des grains a été d'ailleurs proposé comme le principal mécanisme capable d'accentuer la perte de l'^{40}Ar dans les micas déformés (Goodwin et Renne, 1991 ; Dunlap et Kronenberg, 2001 ; Mulch et al., 2002 ; Cosca et al., 2011). Les défauts microstructuraux du deuxième type sont ceux

introduits dans le cristal par la déformation plastique (e.g. dislocations, défauts d'empilement). Ces défauts servent de chemins de diffusion rapide à l'^{40}Ar et court-circuitent ainsi son trajet de l'intérieur du cristal vers l'extérieur (diffusion multi-chemins ; Lee, 1995). Kramar et al. (2003) estiment une diffusivité de l'^{40}Ar dans ces défauts microstructuraux 6 à 7 ordres de grandeur plus rapide que dans le réseau cristallin.

2.3.5 Synthèse

Cette revue des travaux concernant directement ou indirectement la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas montre que l'état des connaissances reste fragmentaire. Les seules données disponibles proviennent des expériences hydrothermales dont la pertinence et la fiabilité sont remises en question. Comme nous l'avons évoqué plus haut, une cause probable de la grande variabilité des résultats et des observations accumulés ces trente dernières années réside dans la diversité des micas et de contextes géologiques dans lesquels ils cristallisent. Ceci limite considérablement la généralisation des données expérimentales obtenues sur des micas de composition particulière et dans des conditions P-T restreintes. Ceci est d'autant plus vrai compte tenu de la dépendance de la mobilité de l'^{40}Ar à des paramètres autres que la température. La réponse à l'éternelle question sur la signification des âges ^{40}Ar/^{39}Ar dans les différents contextes géologiques passe obligatoirement par une meilleure calibration de la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas vis-à-vis de la température mais également d'autres paramètres évoqués ci-haut (la composition chimique et la pression).

2.4 Cristallochimie des micas

Les micas constituent une famille majeure du groupe des phyllosilicates. Ils se distinguent par leur aspect feuilleté et un clivage très fin. Ils présentent une large gamme de composition. Leur formule générale est $IM_{2-3}T_4O_{10}(OH, F)_2$, où :

- I = K, Na, Ca, Ba ;
- M = Mg, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Al, Ti, Li, Mn^{+2}, Mn^{+3}, Zn, V, Cr ;
- T = Si, Al, Fe^{+3}, Be, B.

Nous présentons dans cette section les principales caractéristiques cristallochimiques des micas. La compréhension de la manière dont les atomes s'organisent dans ces minéraux

est indispensable pour comprendre comment les effets de structure intrinsèques et ceux associés aux substitutions chimiques affectent la mobilité de l'^{40}Ar.

2.4.1 Structure cristalline

La structure cristalline des micas consiste en un empilement des feuillets reliés entre eux par des cations interfoliaires (Fig. 2.6a, b). Les feuillets, sont composés de deux couches tétraédriques (T) enserrant une couche octaédrique (M), formant une structure habituellement notée TMT ou T-O-T. Dans la formule générale ci-dessus, I, M et T correspondent respectivement aux cations dans les couches inter-feuillet, octaédrique et tétraédrique. Les atomes des feuillets TMT sont liés entre eux par des liaisons covalentes formant une structure cristalline rigide, pseudo-hexagonale avec des anneaux de six tétraèdres dans la couche tétraédrique entourant des groupes de trois sites octaédriques. Dans la couche tétraédrique, les tétraèdres individuels sont liés entre eux en partageant trois de leurs sommets (oxygènes basaux). Le quatrième sommet (oxygène apical) est orienté perpendiculairement au feuillet, et forme l'un des sommets de l'octaèdre immédiatement adjacent. Chaque octaèdre dans la couche octaédrique est constitué de quatre oxygènes apicaux et deux anions, à savoir : OH (ou F, Cl, S). Les groupes OH sont situés sur le même plan que les oxygènes apicaux mais ne sont pas partagés avec les tétraèdres. Les oxygènes basaux sont liés aux cations inter-feuillets par des liaisons ioniques, plus faibles que celles liant les atomes dans les feuillets. Ces faibles liaisons facilitent la délamination des micas au niveau des plans inter-feuillets qui constituent des plans de clivage parfait.

2.4.2 Classification des micas

Les micas sont classés en fonction de la charge des feuillets ou de l'occupation des sites octaédriques. La charge des feuillets obéit à des substitutions isomorphiques intervenant dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques (par exemple Al $\rightarrow$ Si). Lorsque la charge du feuillet est q = -1, les micas sont considérés comme de "vrais" micas. Dans ce cas, ladite charge est compensée généralement par des cations inter-feuillets monovalents. Lorsque la charge est q = -2, les micas sont considérés "cassants" et la charge est compensée par des cations inter-feuillets divalents. Lorsque l'on considère l'occupation des trois sites octaédriques présents dans la maille élémentaire, les micas sont également divisés en deux groupes (Fig. 2.6c). Si les trois octaèdres sont occupés, c.-à-d. contiennent

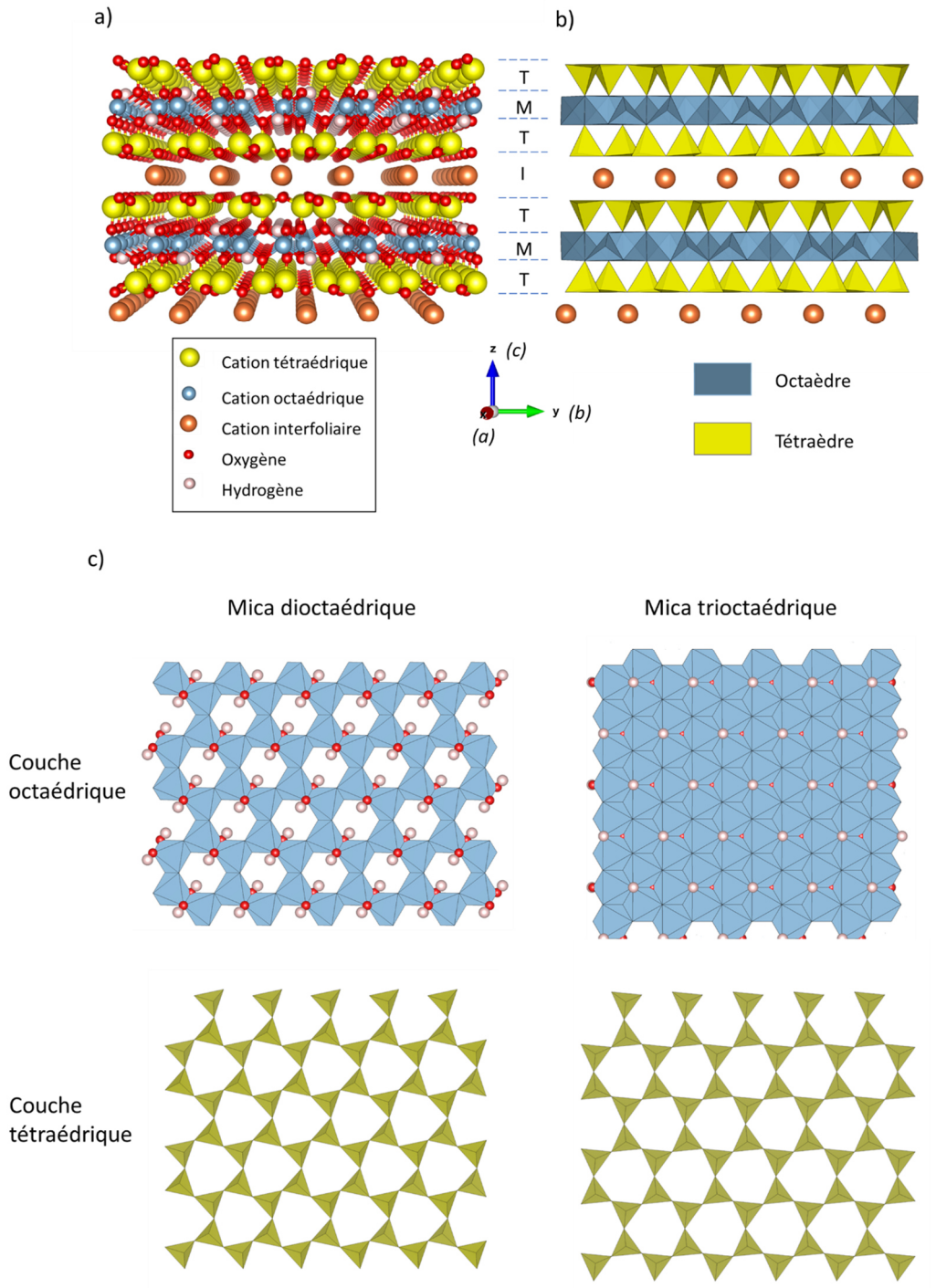


FIG. 2.6 – *Illustration de la structure des micas. a) modèle boules – bâtonnets d'une structure de mica dioctaédrique vue de la direction a en perspective. Les couches tétraédriques (T), octaédriques (M) et inter-feuillets (I) sont délimitées à droite de la figure. b) Modèle de bloc de la même structure de mica vue également de la direction a et montrant l'agencement des octaèdres et tétraèdres, qui forment des couches TMT séparées par les couches interfoliaires. c) Structure des couches tétraédriques et octaédriques dans les micas dioctaédriques et trioctaédriques.*

à leurs centres des cations octaédriques, le feuillet est considéré comme tri-octaédrique (micas noirs). Si seuls deux octaèdres sont occupés et le troisième est vacant, le feuillet est considéré comme di-octaédrique (micas blancs).

2.4.3 Caractéristiques cristallochimiques des micas

Distorsions structurales

Les raffinements des structures cristallines de nombreux phyllosilicates ont montré que la géométrie des couches tétraédriques et octaédriques, supposée hexagonale, est en réalité déformée et diffère d'une géométrie hexagonale idéale. En effet, dans la grande majorité des micas, les dimensions de la couche tétraédrique dans le plan (001) sont supérieures à celles de la couche octaédrique en raison de la substitution de Si par Al ou Fe^{3+} (Bailey, 1984). Afin de compenser ce décalage réticulaire et d'articuler les deux couches par un plan de jonction commun, des ajustements (distorsions) de la structure sont nécessaires dans l'une des couches ou les deux. Les principales distorsions structurales sont : la ditrigonalisation, le basculement des tétraèdres, l'élongation des tétraèdres et l'aplatissement des octaèdres.

Ditrigonalisation. La ditrigonalisation consiste en la rotation des tétraèdres autour de la normale au plan (001). Elle entraîne une contraction des paramètres a et b, et une modification de la symétrie de la couche tétraédrique, la faisant passer d'idéalement hexagonale à ditrigonale. La rotation des tétraèdres est mesurée par l'angle α. Cet angle correspond à la moitié de l'angle entre le prolongement d'une arête du triangle basal et l'arête correspondante du triangle basal partageant le même atome d'oxygène (Fig. 2.7). Il peut en théorie varier entre 0° et 30°. A 0°, les tétraèdres forment un anneau hexagonal, tandis qu'à 30° la symétrie devient parfaitement ditrigonale. Les angles de rotation observés dans les structures des vrais micas sont généralement compris entre 1.4° et 11.0° pour les micas trioctaédriques, entre 6.0° et 19.1° pour les micas dioctaédriques. Les valeurs les plus élevées de α ($> 20°$) sont rapportées pour les micas cassants.

Basculement des tétraèdres. Le basculement des tétraèdres est typique des micas dioctaédriques. Il est causé par le rapprochement des oxygènes communs aux tétraèdres et aux octaèdres vacants vers les sites octaédriques occupés. Il consiste en une inclinaison, par rapport à la normale au plan (001), de la direction passant par le cation tétraédrique et

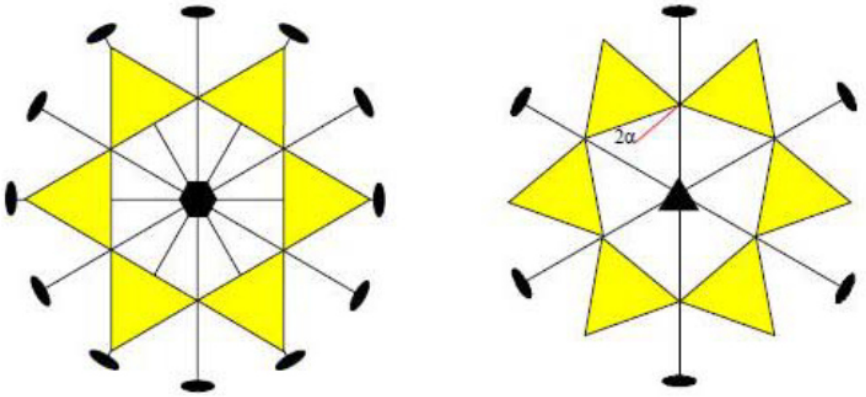


FIG. 2.7 – *Rotation des tétraèdres : à gauche la couche tétraédrique avec symétrie hexagonale ; à droite avec symétrie ditrigonale. α est l'angle entre les arêtes de deux tétraèdres partageant un sommet (Pignatelli, 2011).*

l'oxygène apical. Les résultats de ce basculement sont (i) une augmentation de la distance entre les oxygènes apicaux partagés par les tétraèdres et les sites octaédriques vacants, (ii) la réduction de la distance entre les oxygènes apicaux communs aux tétraèdres et octaèdres occupés, et (iii) une corrugation du plan des oxygènes basaux, dont la valeur est mesurée par Δz (Fig. 2.8a).

Ajustement des épaisseurs des couches. La réduction du décalage entre les couches tétraédriques et octaédriques est assurée par l'épaississement (ou élongation) de la couche tétraédrique et l'aplatissement de la couche octaédrique, deux transformations permettant de réduire et d'augmenter respectivement leurs dimensions latérales. Ces ajustements peuvent être mesurés soit par l'épaisseur des couches, soit par l'angle d'élongation des tétraèdres τ et l'angle d'aplatissement des octaèdres ψ (Fig. 2.8b). Un tétraèdre idéal a un angle τ (Oap-T-Ob) de 109.47°, ce dernier augmentant avec l'élongation du tétraèdre et diminuant lorsque le tétraèdre est aplati. L'angle ψ correspond à l'angle entre la diagonale de l'octaèdre et la verticale. Sa valeur pour un octaèdre idéal est de 54.73°. Elle augmente avec l'aplatissement de l'octaèdre. Les valeurs de ψ et τ observées dans la majorité des micas montrent que dans les micas les tétraèdres sont épaissis alors que les octaèdres sont aplatis (Bailey, 1984 ; Brigatti et Guggenheim, 2002 ; Ferraris et Ivaldi, 2002).

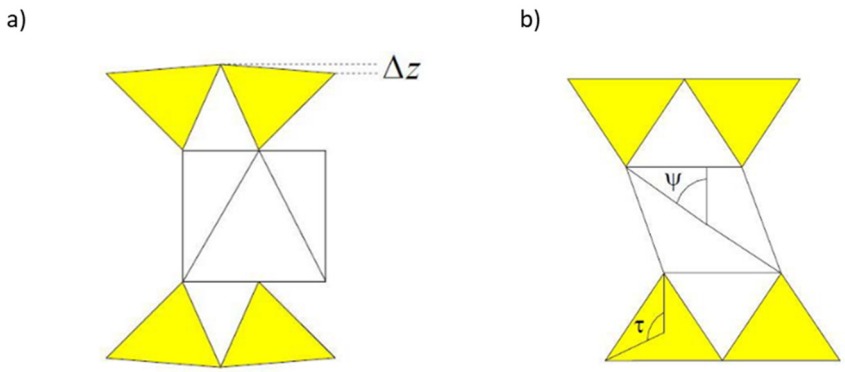


FIG. 2.8 – *a) Basculement des tétraèdres mesuré par Δz. b) représentation des angles ψ et τ qui mesurent respectivement la distorsion des octaèdres et l'élongation des tétraèdres (Pignatelli, 2011).*

Ordre - désordre des cations dans les micas

Les substitutions isomorphiques sont fréquentes dans les micas. Là où ces substitutions ont lieu, les cations peuvent se distribuer selon un motif régulier (ordre) ou irrégulier (désordre). Une distribution complètement irrégulière des cations à l'échelle de plusieurs mailles élémentaires est nécessaire pour qu'un cristal soit considéré comme une solution solide, dans lequel chaque site dans la maille élémentaire est représenté par un atome hybride constitué statistiquement des parts des différents atomes occupant ce même site (Bailey, 1984). Cependant, il peut y avoir une tendance à un ordre partiel ou complet des atomes qui peut être le résultat (i) d'une préférence de certains atomes à occuper un site particulier en raison soit de leur taille ou d'une particularité dans les types de liaisons qu'ils forment avec les atomes voisins, ou (ii) de différences structurales entre différents sites. Le caractère ordonné ou non de la distribution des cations au sein des micas est important car il conditionne leur stabilité thermodynamique (Saxena, 1973) et leur comportement physico-chimique (Mering et Pedro, 1969 ; Serratosa et al., 1984).

Ordre des cations tétraédriques. Les cations tétraédriques sont distribués de telle sorte qu'aucun oxygène ne soit lié à deux Al (Loewenstein, 1954). Malgré cette restriction, les cations tétraédriques sont rarement ordonnés dans les micas les plus courants tels que la muscovite $2M_1$, la phlogopite $1M$ et l'annite $1M$ (Bailey 1975, 1984). L'ordre est en revanche plus fréquent dans les micas cassants tels que la margarite, bityite et anandite (Guggenheim, 1984). Bailey (1984) rapporte que l'ordre des cations tétraédriques est favorisé dans les polytypes $3T$ (Güven et Burnham, 1967 ; Brown, 1978 ; Sidorenko et al.,

1977), dans des micas avec des rapports Si/Al proches de 1 :1 (Guggenheim et Bailey 1975, 1978 ; Joswig et al., 1983 ; Lin et Guggenheim, 1983) et dans les muscovites $1M$, $2M_1$ et $2M_2$ possédant une importante composante céladonitique (Güven, 1971 ; Zhoukhlistov et al., 1973 ; Sidorenko et al., 1975). Amisano-Canesi et al. (1994) suggèrent en revanche que l'ordre à longue portée des cations tétraédriques n'est pas présente dans la muscovite $3T$ et concluent que les observations dans ce sens par Güven et Burnham (1967) pourraient être un artefact produit par le faible nombre de réflexions indépendantes utilisés dans le raffinement de la structure cristalline. Par ailleurs, Gatineau (1964) a proposé l'existence d'un ordre à l'échelle locale dans la muscovite $2M_1$ caractérisé par une alternance des chaines d'Al disposées en zigzag par rapport aux chaines de Si.

Bailey (1984) souligne que la plupart de ces données ont été obtenues par la méthode de diffraction aux rayons X, laquelle exige une bonne qualité des cristaux et un temps considérable pour le raffinement des structures. La détermination de la distribution des atomes Si et Al par cette méthode présente des sérieuses difficultés liées à la similarité de leurs facteurs de diffusion (Herrero et al., 1985). Ces limitations n'affectent cependant pas les méthodes spectroscopiques, lesquelles sont mieux adaptées pour la détermination de la distribution des cations. Utilisant une de ces méthodes, en particulier la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium-29, Herrero et al. (1985) ont réexaminé la distribution Si-Al dans la phlogopite et la muscovite et ont conclu que la distribution des Al dans ces minéraux est aléatoire. Cette distribution se conforme cependant, en plus de la règle de Loewenstein, au principe d'équilibre local des charges qui nécessite une distribution des Al dispersée afin de minimiser l'interaction entre les défauts de charge et de compenser correctement les cations interfoliaires répartis de manière homogène, ce qui implique que les anneaux hexagonaux ne contiennent qu'un ou deux Al.

Ordre des cations octaédriques. L'ordre des cations dans la couche octaédrique est plus fréquent que dans la couche tétraédrique (Bailey, 1984). La couche octaédrique élémentaire comprend trois sites : un site M1 qui a ses groupes OH, F situés dans les coins opposés de l'octaèdre (configuration trans), et deux sites M2 dont les groupes OH, F sont situés dans des coins adjacents (configuration cis) (Fig. 2.6c). Dans les micas dioctaédriques, les sites M1 sont toujours vacants et les sites M2 complètement occupés, ce qui implique de facto une sorte d'ordre dans la couche octaédrique. Dans les micas trioctaédriques, l'ordre des cations octaédriques est peu observé bien qu'il semble y avoir

une certaine tendance pour les ions M trivalents présents à préférer le site M1 (Zussman, 1979). Dans une étude de spectroscopie RMN sur des phlogopites, Sanz et Stone (1979) ont montré que le Fe^{2+} avait tendance à être distribué aléatoirement dans les sites M1 et M2. Cependant, lorsque la concentration en F augmente, des domaines locaux se créent dans lesquels le Fe^{2+} se concentre en association avec les groupes OH dans un type de domaine et le Mg se concentre en association avec le F dans un autre type de domaine. Dans chaque domaine, les cations occupent à la fois les sites M1 et M2.

2.4.4 Variations chimiques dans les micas

Micas dioctaédriques

Les micas dioctaédriques sont considérés comme des solutions solides entre les pôles muscovite $\left[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2\right]$, paragonite $\left[NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2\right]$ et margarite $\left[CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2\right]$, qui peuvent être définis dans un système $NaAlO_2$ – $KAlO_2$ – $CaAlO4_4$ – Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O. Ce système est représenté dans la figure 2.9a, où SiO_2 et H_2O sont en excès. Dans la figure 2.9b, les données sur la composition chimique de nombreux micas naturels sont rapportées dans le plan idéal des micas. Ces données révèlent l'existence de lacunes de miscibilité entre différents pôles. Deux types de substitutions prédominent dans ce système : un échange strictement interfoliaire K $\leftrightarrow$ Na (entre la muscovite et la paragonite) et un échange impliquant à la fois des cations interfoliaires et tétraédriques Na + Si $\leftrightarrow$ Ca + Al (entre la paragonite et la margarite). La substitution K + Si $\leftrightarrow$ Ca + Al entre la muscovite et la margarite est très limitée. La muscovite peut contenir jusqu'à 38 mol% de paragonite, et la paragonite jusqu'à 15 mol% de muscovite (Shau et al., 1991 ; Guidotti et Sassi, 1998, 2002 ; Giorgetti et al., 2000). La cause de cette lacune de miscibilité entre la muscovite et la paragonite est la différence de taille entre Na et K (Radoslovich, 1960). L'asymétrie du solvus résulte des distorsions causées par cette substitution, qui sont plus importantes lorsque K remplace Na que lorsque Na remplace K (Guidotti, 1984). Les effets majeurs de l'augmentation du ratio Na/K+Na dans la muscovite sont (i) la réduction du volume du cristal (Fig. 2.10a), essentiellement due à la compaction du paramètre c, (ii) la réduction de l'espace interfoliaire et (iii) l'augmentation de l'angle de rotation des tétraèdres, nécessaire pour maintenir les atomes de Na (plus petits) en place (Guidotti, 1984).

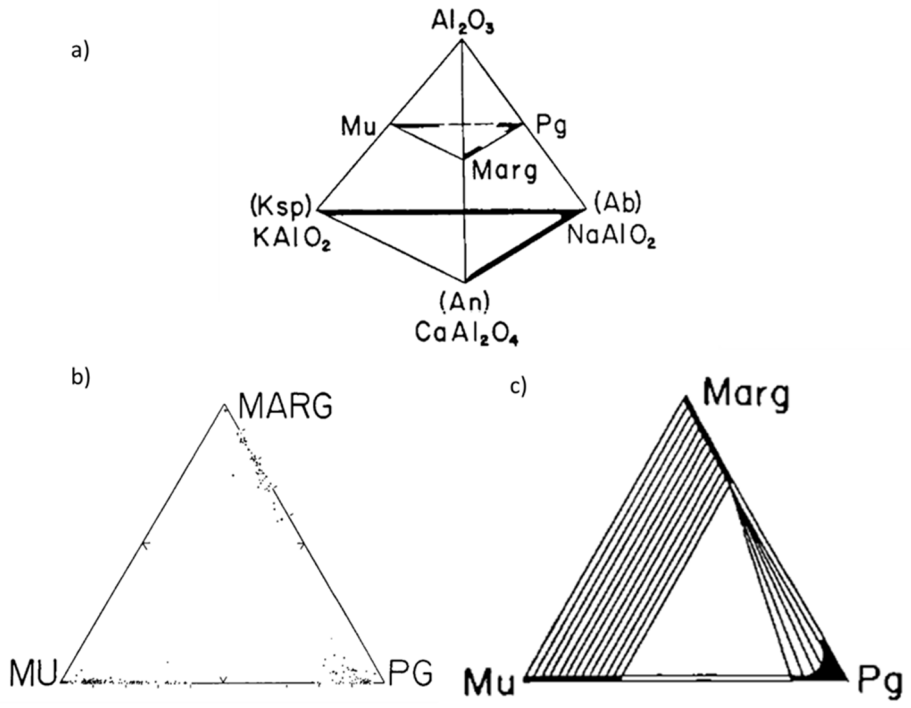


FIG. 2.9 – *a) Plans idéaux des micas et des feldspaths dans le système $NaAlO_2$ – $KAlO_2$ – $CaAlO_4$ – Al_2O_3 avec le quartz et l'eau en excès. b) Tracé de micas blancs naturels dans le plan idéal (Guidotti, 1984). c) Représentation schématique du gap de miscibilité défini révélé par les données de micas naturels (Guidotti, 1984).*

Les écarts les plus importants par rapport au plan idéal des micas sont présentés par les phengites. Le terme phengite désigne des micas dioctaédriques potassiques, solutions solides entre les pôles muscovite, aluminoceladonite $[K[(Fe^{+2},Mg)Al](Si_4O_{10})(OH)_2]$ et celadonite $[K[(Fe^{+2},Mg)Fe^{+3}](Si_4O_{10})(OH)_2]$ (Rieder et al., 1998). La déviation du plan idéal des micas est causée par la substitution de Tschermak, Si + (Fe^{+2}, Mg) $\leftrightarrow$ ^{VI}Al + ^{IV}Al, laquelle est souvent accompagnée de la substitution $^{VI}Fe^{+3} \leftrightarrow {}^{VI}$Al, appelée substitution ferrimuscovite. Ces deux substitutions sont négligeables dans la paragonite (Franz and Althaus, 1976 ; Bailey, 1984 ; Guidotti et Sassi, 2002). Les données des micas naturels révèlent que le silicium remplace l'aluminium dans la muscovite jusqu'à une limite correspondant à une teneur en Si de 3.5 a.p.f.u (atomes par unité de formule) pour 11 oxygènes (Radoslovich, 1963 ; Bailey, 1984). Le pôle céladonite avec Si = 4 a.p.f.u n'existerait donc pas dans la nature. Les phengites naturelles cristallisent préférentiellement dans des faciès métamorphiques de haute pression. Les données expérimentales et les études des micas naturels montrent une corrélation positive entre la teneur en Si et la pression (Velde, 1965, 1967), d'où l'utilisation des phengites comme géobaromètres (Massonne et Schreyer,

1987). D'un point de vue structural, pour une valeur donnée de Na/Na+K, l'augmentation de la concentration en (Fe^{+2}, Mg) s'accompagne d'une expansion des paramètres a et b mais d'une compaction du paramètre c (Fig. 2.10b ; Zussman, 1979 ; Guidotti, 1984). L'expansion latérale résulte de l'augmentation de la taille des octaèdres, qui ont tendance à s'aplatir et de la diminution concomitante de l'angle de rotation α requis pour ajuster les couches tétraédriques et octaédriques (Guidotti, 1984). L'angle d'élongation des tétraèdres augmente avec la teneur en Si (Fig. 2.10c ; Brigatti et Guggenheim, 2002). Le raccourcissement du paramètre c résulterait de l'enfoncement plus profond de K causé par la diminution de l'angle α qui agrandit le site de coordination XII (Guidotti, 1984). Peu de données existent sur l'impact de la substitution $^{VI}Fe^{+3} \leftrightarrow {}^{VI}Al$ dans les micas dioctaédriques. Cependant, l'analyse des données compilées par Brigatti et Guggenheim (2002) révèle, entre autres, que l'augmentation de la teneur en $^{VI}Fe^{+3}$ induit une expansion latérale du réseau mais également un accroissement du paramètre c.

La déviation du plan des micas est également causée par d'autres substitutions isomorphiques mineures telles que la substitution de Ti dans le site octaédrique, la substitution des cations interfoliaires par des lacunes et le remplacement des groupes OH par F ou Cl. Le remplacement de Al par Ti dans le site octaédrique requiert la compensation de charge par des substitutions dans d'autres sites. Cependant, la nature spécifique de ces substitutions demeure ambiguë (Guidotti et Sassi, 2002). La substitution des cations interfoliaires dans la muscovite est révélée par le nombre total de ces cations qui, souvent compris entre 0.9 et 0.98 a.p.f.u, est systématiquement inférieur au nombre stœchiométrique idéal (1.0 a.p.f.u pour 11 oxygènes). Ce déficit est souvent attribué à la présence des lacunes introduites par la substitution pyrophillitique, $K + {}^{IV}Al \leftrightarrow Si + \square$, avec $\square$ = lacune (Tardy et Fritz, 1981 ; Aagaard et Helgeson, 1983 ; Garrells, 1984 ; Helgeson et Aagaard, 1985 ; Wang et Banno, 1987 ; Baldelli et al., 1989 ; Melzer, 2000 ; Wunder et Mezler, 2002). Cependant d'autres auteurs suggèrent que les cations interfoliaires seraient remplacés par H_3O^+ (White and Burns, 1963) ou H_2O (Loucks, 1991). La substitution de OH par F est plus importante dans la biotite que dans la muscovite. La concentration en F dans les muscovites métamorphiques est généralement de l'ordre de 0.25 % en masse, mais peut atteindre 2.65 % en masse dans des assemblages saturés en F (Guidotti et Sassi, 2002). Aucun effet majeur sur la structure de la muscovite n'est observé lorsque F remplace OH (Yoder et Eugster, 1955).

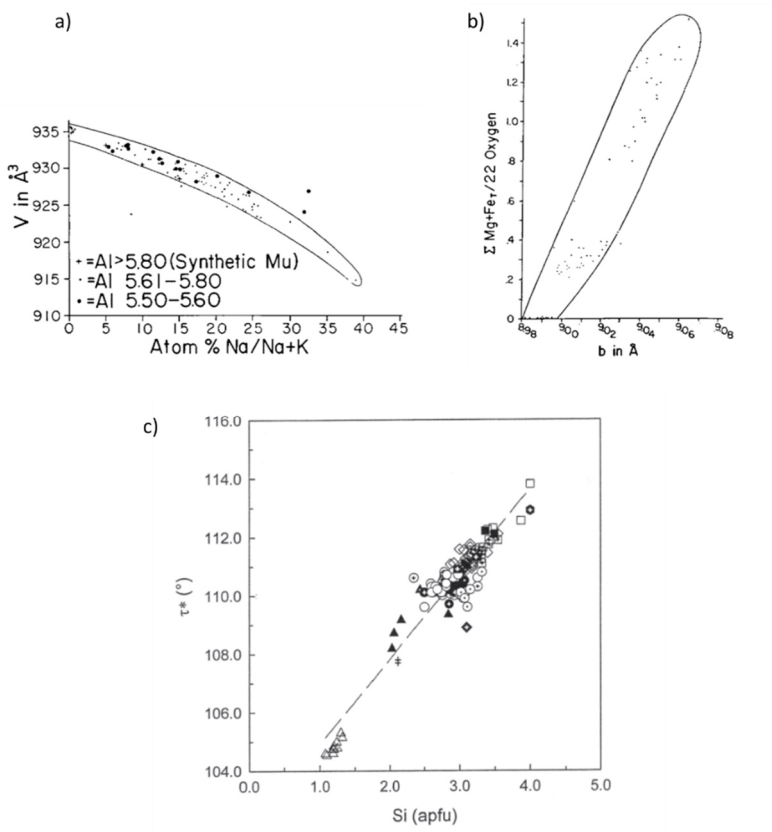


FIG. 2.10 – *Effets des substitutions isomorphiques sur la structure des micas blancs. a) diminution du volume du cristal avec l'augmentation du rapport Na/Na+K (Guidotti, 1984). b) Expansion du paramètre b en réponse à l'augmentation de la concentration en (Fe^{2+}, Mg) (Guidotti, 1984). c) Amplification de l'élongation des tétraèdres en réponse à l'augmentation, de la teneur en Si (Brigatti et Guggenheim, 2002).*

Micas trioctaédriques

Les micas trioctaédriques, communément identifiés par le nom de série biotite, forment des solutions solides entre les pôles annite $\left[KFe_3^{2+}(AlSi_3O_{10})(OH)_2\right]$, phlogopite $\left[KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2\right]$, eastonite $\left[K(AlMg_2)(AlSi_3O_{10})(OH)_2\right]$ et siderophyllite $\left[K(AlFe_2^{2+})(AlSi_3O_{10})(OH)_2\right]$ (Fig. 2.11). Les variations chimiques dans le plan idéal des biotites résultent essentiellement de la substitution Fe $\leftrightarrow$ Mg et de l'inverse de la substitution de Tchermak, $^{VI}Al + {}^{IV}Al \leftrightarrow (Fe^{2+}, Mg) + Si$. Hazen et Wones (1972) ont montré que la substitution de Mg par Fe^{2+} avait pour effets majeurs (i) l'augmentation du volume du cristal (expansion des paramètres a, b et c), (ii) la diminution de l'angle de rotation des tétraèdres, et (iii) la diminution de ψ, l'angle d'aplatissement des octaèdres.

Plusieurs autres substitutions isomorphiques écartent la composition des biotites du plan idéal. Les plus importantes sont le remplacement des cations octaédriques par Ti et

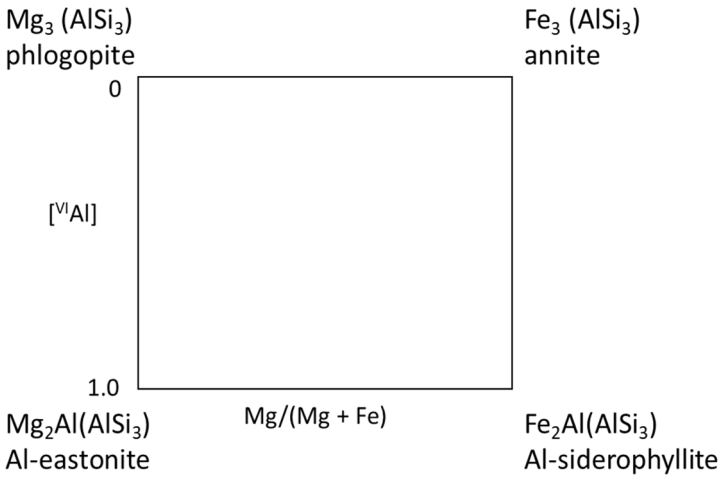


FIG. 2.11 – *Plan idéal des biotites dans lequel les seules substitutions possibles sont* $Mg \leftrightarrow Fe^{2+}$ *et la substitution de Tschermak :* $^{VI}Al + {}^{IV}Al \leftrightarrow (Fe^{2+}, Mg) + Si$. *Seuls les cations tétraédriques et octaédriques sont mentionnés dans les formules des pôles pures.*

la substitution de OH par F. La concentration en F dans les biotites varie en fonction des assemblages minéralogiques et peut atteindre XF = 0.96 en présence de phases telles que la fluorine (Guidotti, 1984). L'effet majeur de la substitution de OH par F sur la structure de la biotite est la réduction de l'espace interfoliaire (Bloss et al., 1959 ; Noda et Ushiro, 1964 ; Munoz, 1984). La différence de comportement observée entre les biotites et la muscovite est attribuée à l'orientation du groupe OH (McCauley et al., 1973 ; Bailey, 1984). Dans la structure des micas trioctaédriques, le groupe OH est orienté perpendiculairement au plan des feuillets, ce qui place le proton relativement près du cation interfoliaire. La répulsion entre ces deux atomes réduirait la force des liaisons interfoliaires. La substitution de OH par F annule cette répulsion, permettant ainsi un rapprochement du potassium vers les feuillets tétraédriques, ce qui entraîne par conséquent une diminution de la distance interfoliaire. Dans la muscovite les groupes OH sont orientés vers le site octaédrique vacant et n'ont donc pas d'effet sur la force des liaisons interfoliaires (Giese, 1975).

Partie I

Approche empirique

Chapitre 3

Etude du comportement de l'^{40}Ar dans les micas naturels : cas de la muscovite du granite Harney Peak

3.1 Introduction

La diffusion atomique est le mécanisme par lequel les atomes se déplacent dans le réseau cristallin selon un mouvement aléatoire thermiquement activé. Ce mécanisme microscopique induit un flux d'atomes des régions de forte concentration vers les régions de faible concentration (lois de Fick). Les profils de concentrations produits par diffusion dépendent donc du coefficient de diffusion des atomes dans les minéraux, et apportent des indications sur les mécanismes (géométrie, cinétique) de diffusion. Par exemple, le transport des atomes hors d'un cristal dans lequel les chemins de diffusion sont répartis de manière uniforme génère des profils de concentration concentriques, avec une diminution progressive de la concentration de cet élément du cœur du cristal vers les bordures. L'écart à ces profils de concentration est révélateur d'hétérogénéités au sein du grain, par exemple des modifications de la composition chimique ou des modifications structurales (présence des défauts étendus ; Lee, 1995). Le coefficient de diffusion effectif est alors une combinaison du coefficient de diffusion dans le cristal parfait et chimiquement homogène et le coefficient de diffusion associé aux défauts et hétérogénéités présents. L'analyse et la quantification minutieuse des profils de concentrations enregistrés par les minéraux est

donc cruciale pour une caractérisation réaliste de la diffusivité d'un atome.

En géochronologie $^{40}Ar/^{39}Ar$, les gradients de concentration de l'^{40}Ar dans les minéraux ont été souvent déduits indirectement à partir des expériences de dégazage sous vide par paliers de température (Merrihue, 1965 ; Merrihue et Turner, 1966). Il est généralement supposé que les spectres d'âges obtenus de ces expériences reflètent la distribution spatiale de l'^{40}Ar dans le minéral, à condition (i) que la migration de l'^{40}Ar se fasse par diffusion dans le réseau cristallin (en l'absence de défauts microstructuraux), (ii) que la concentration de ^{39}Ar (produit par irradiation du 39K) soit homogène et (iii) que le minéral reste stable pendant le chauffage. Alors que de nombreuses études ont utilisé ces expériences pour déterminer les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans divers minéraux (Harrison et McDougall, 1980 ; Berger et York, 1981 ; Lovera et al., 1989, 1991, 1997 ; Harrison et al., 1991), d'autres ont montré que lors du dégazage sous vide les minéraux hydroxylés tels que les micas étaient déstabilisés par des processus de déshydroxylation et de délamination affectant leur structure (Gaber et al., 1988 ; Lee et al., 1991 ; Wartho et al., 1991 ; Lee, 1993 ; Sletten & Onstott, 1998). Les modifications de structure induites par ces processus entraînent un dégazage simultané du cœur et de la bordure des grains (Sletten et Onstott, 1998), faussant la relation dégazage-géométrie implicitement admise (ainsi que la distribution de l'^{40}Ar déduite) de ces expériences (Hodges et al., 1994).

La datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ in situ (par ablation au laser UV à haute résolution) offre un accès direct à la distribution spatiale de l'^{40}Ar dans les micas, permettant ainsi de s'affranchir des approximations ou hypothèses du dégazage sous vide. Avec une résolution à nos jours inférieure à 50 µm, cette méthode permet, de révéler directement et de quantifier précisément la distribution et la concentration de l'^{40}Ar dans les minéraux, en apportant des informations cruciales sur la géométrie et le mode de diffusion de l'^{40}Ar. Ceci s'applique cependant en particulier aux minéraux tels que les micas, qui sont anisotropes et développent préférentiellement des gradients le long d'un plan préférentiel (e.g. plan 001 pour les micas). Des études ayant utilisé cette méthode dans les micas ont pu mettre en évidence divers types de gradients, certains plutôt concentriques pouvant être interprétés comme résultats de la diffusion volumique (e.g. Scaillet et al., 1990 ; Kelley et Turner, 1991 ; Phillips, 1991 ; Onstott et al., 1991 ; de Jong et al., 1992 ; Hames et Hodges, 1993 ; Hodges et al., 1994 ; Boundy et al., 1997), et d'autres plus complexes impliquant une superposition de plusieurs types de mécanismes (e.g. Phillips and Onstott 1988 ; Lee et

al., 1990 ; Onstott et al., 1991 ; Scaillet et al. 1992 ; Lee and Williams 1993 ; Kelley et al. 1994). Parmi les facteurs essentiels évoqués plus haut, la présence des défauts microstructuraux et les modifications de structure induites par les variations de composition chimique sont capitales (Onstott et al., 1991 ; Lee, 1995 ; Kramar et al., 2001 ; 2003). Ces derniers peuvent être fréquents et résulter soit de réactions chimiques conduisant à des substitutions isomorphiques, de l'incorporation d'impuretés (Di Vincenzo et al., 2001), ainsi que de la déformation (Kramar et al., 2001 ; 2003). Le couplage de la datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ in situ avec des analyses de composition chimique et de la microstructure des minéraux s'avère donc nécessaire pour une meilleure caractérisation du comportement diffusif de l'^{40}Ar à dans les minéraux (e.g. Onstott et al., 1991 ; Phillips, 1991 ; Boundy et al., 1997 ; Di Vincenzo et al., 2001 ; 2004 ; Kramar et al., 2003).

Dans ce travail, nous étudions la diffusion de l'^{40}Ar dans des grains de muscovite du granite de Harney Peak (Black Hills, Dakota du Sud). Il s'agit d'un granite non déformé, mis en place au Protérozoïque et qui a connu un refroidissement lent pendant plusieurs centaines de millions d'années (Redden et al., 1990 ; Helms et Labotka 1991 ; Nabelek et al., 1999 ; Dahl et Foland, 2008). Ces corps plutoniques à refroidissement lent (< 1 °C/Myr) sont des cibles idéales pour l'étude de la diffusion de l'^{40}Ar pour plusieurs raisons. D'une part, les micas magmatiques primaires peuvent enregistrer dans ces conditions des gradients d'âge de plusieurs centaines de Ma contrôlés par diffusion de l'^{40}Ar sur des distances de l'ordre du millimètre (e.g., muscovite et biotite du pluton de Crazy Basin (Arizona central, États-Unis ; Hodges et al., 1994), biotite du monzogranite de Horse Mountain (situé à 5 km à l'ouest du pluton de Crazy Basin ; Hodges et Bowring, 1995)). D'autre part, le fait que le granite ne soit pas déformé et qu'il n'ait pas connu d'épisodes métamorphiques postérieurement à sa cristallisation facilite le problème vis-à-vis des cas plus communs faisant intervenir des histoires thermiques ou métamorphiques plus complexes. Sur la base de ces critères, l'objectif de ce travail est de quantifier les gradients d'âge développés dans les grains de muscovite de Harney Peak afin d'élucider le comportement diffusif de l'^{40}Ar dans ces minéraux vis-à-vis (i) de la typologie éventuellement complexe de la diffusion contrôlant la mobilité de l'^{40}Ar dans ces minéraux, (ii) des effets potentiels de composition chimique ainsi que des défauts microstructuraux à l'échelle des cristaux individuels (iii) des paramètres intrinsèques de diffusion de l'^{40}Ar (énergie d'activation, facteur de fréquence) spécifiques à cette famille de minéraux. Pour ce faire,

nous avons adopté une démarche systématique mettant en œuvre une cartographie in situ à haute résolution de la distribution des âges à l'échelle du grain et ce sur plusieurs grains d'un même échantillon. Nous avons ensuite couplé cette information à la caractérisation chimique et microstructurale des cristaux par méthodes indépendantes et complémentaires rarement employées conjointement à ce jour. Cette double approche nous permet de construire un modèle numérique bidimensionnel (2D) fondé sur l'histoire thermique de la région afin de déterminer les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar permettant de reproduire les gradients mesurés. Après avoir présenté le cadre géologique ainsi que les méthodes utilisées, nous présentons ci-dessous les résultats de la datation ^{40}Ar/^{39}Ar, puis ceux des analyses chimiques et microstructurales. Nous discuterons ensuite la signification des résultats obtenus à la lumière des résultats de la modélisation numérique.

3.2 Géologie du complexe granitique de Harney Peak (Dakota du sud)

Les Black Hills, situées dans le sud-ouest du Dakota du Sud, sont un massif cristallin soulevé pendant l'orogenèse Laramide (Lisenbee, 1978). Ce massif est composé de roches métasédimentaires et ignées du début du Protérozoïque. Les roches les plus abondantes sont les graywackes et les schistes métamorphosés. D'autres roches telles que les quartzites, des amphibolites provenant de coulées de gabbro et de basalte, de la dolomie et des formations de fer y sont également présentes (Norton et Redden, 1990). Ces roches conservent un enregistrement complexe d'une histoire de déformation et de métamorphisme régional s'étalant de 2.5 à 1.7 Ga. Cette histoire est dominée par trois événements de déformation et deux épisodes de métamorphisme dont l'aboutissement a été la mise en place du granite Harney Peak (Redden et al., 1990). L'événement de déformation le plus précoce (D1) a entraîné des plis F1 orientés vers le Nord-Est qui ont ensuite été repris par le plissement F2 orienté NNW pendant l'orogenèse Trans-Hudson (D2). Les structures développées lors des déformations D1 et D2 ont été modifiées lors de la formation des structures en dôme et du plissement localisé (D3) contemporains de l'intrusion du HPG, ce dernier étant non déformé. Le premier événement métamorphique M1 enregistré dans les Black Hills est un métamorphisme régional du faciès des schistes verts supérieur attribué à la collision du Wyoming et du craton supérieur entre 1.77 and 1.73 Ga (Dewitt et al., 1989 ;

Redden et al., 1990 ; Terry et Friberg, 1990 ; Dahl et al., 2005). L'événement M2 est un métamorphisme basse pression - haute température associé à la mise en place du HPG. Il se superpose au métamorphisme régional M1 dans tout le noyau cristallin central des Black Hills.

Le granite Harney Peak (HPG) est un leucogranite peralumineux situé au Sud de la partie centrale du noyau précambrien des Black Hills (Fig. 3.1). Il se compose d'un grand pluton central avec des plutons et pegmatites satellites plus petits. Le pluton principal et les intrusions satellites ont une structure en dôme constituée de centaines de sills et dykes regroupés. Duke et al. (1990) ont suggéré que le granite s'est développé latéralement par intrusion répétée de corps en forme de sill le long de la périphérie. De nombreux sills se sont mis en place en une alternance de faciès granitiques et pegmatitiques disposés horizontalement et parallèlement (Rockhold et al., 1987 ; Duke et al., 1988). Les niveaux granitiques sont plus abondants près du noyau du pluton principal tandis que les niveaux pegmatitiques prédominent le long de ses flancs et dans les intrusions satellites. La minéralogie du HPG est composée majoritairement de quartz, de plagioclase sodique (albite à oligoclase), d'orthoclase ou microcline et de muscovite. La biotite et la tourmaline sont également présentes mais s'excluent mutuellement. La biotite est dominante au cœur du pluton principal tandis que la tourmaline prédomine à la périphérie et dans les plutons satellites (Nabelek et al., 1992a). Les phases accessoires les plus courantes sont le zircon, la monazite et la sillimanite primaire dans la partie Sud-Est du granite. Les variations de minéralogie et de géochimie observées dans le HPG sont interprétées par Nabelek et al. (1992b) comme la signature de sources différentes plutôt que du fait de la différenciation après la mise en place du granite. Selon eux, le granite intérieur riche en biotite possède une source métasédimentaire archéenne immature, riche en biotite, tandis que le granite extérieur riche en tourmaline serait dérivé des schistes du Paléoprotérozoïque structuralement plus élevés dans la croûte et riches en muscovite.

Le HPG a été mis en place à 1.715 ± 3 Ga (datation U-Th-Pb sur monazite, Redden et al., 1990) à des pressions comprises entre 3.5 et 4.5 kbar (Helms et Labotka, 1991 ; Nabelek et al., 1999) et à des températures allant jusqu'à 800 °C (Nabelek et al., 1992a). L'histoire du refroidissement post-intrusion de la partie sud des Black Hills (Fig. 3.2) a été particulièrement bien étudiés à travers une couverture régional détaillée d'âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ sur hornblendes, biotites et muscovites à travers l'auréole du métamorphisme de contact,

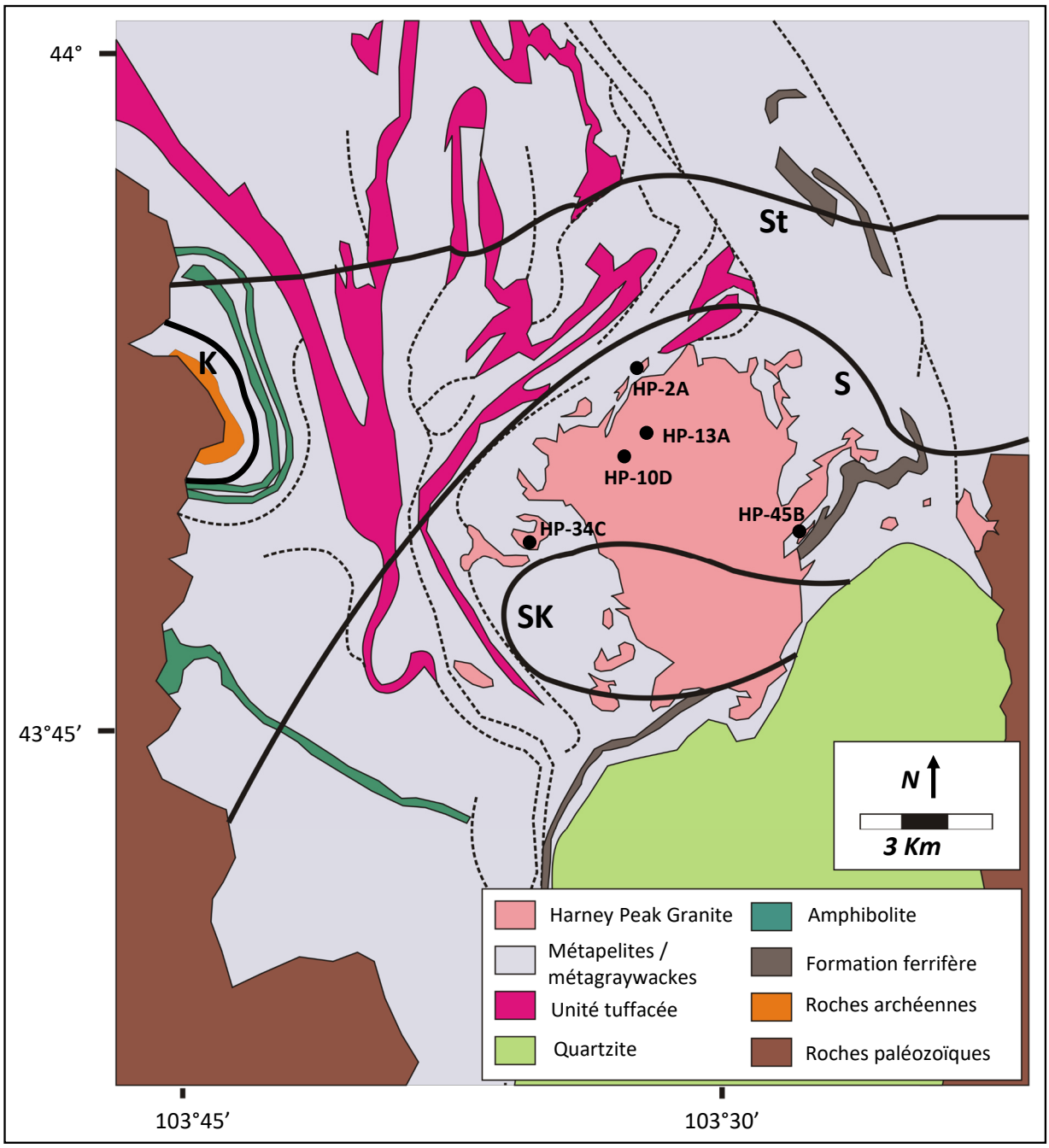


FIG. 3.1 – *Carte géologique de la partie sud des Black Hills. Les lignes tiretées représentent les failles, les lignes épaisses sont les isogrades : K – disthène ; St – staurolite ; S – première sillimanite ; SK – seconde sillimanite. L'unité tuffacée souligne les structures majeures de plissement. Carte redessinée à partir de Nabelek et al. (1999).*

ainsi que sur la base des âges Rb-Sr des muscovites du granite lui-même (Riley, 1970 ; Ratté, 1986 ; Krogstad et Walker, 1994 ; Berry et al., 1994 ; Holm et al., 1997 ; Dahl et al., 1999 ; Dahl et Foland, 2008). Ces données révèlent qu'immédiatement après l'intrusion du HPG, le HPG et son auréole se sont refroidis rapidement vers 500 °C, puis ont connu

une période prolongée de quiescence tectonique avec peu d'exhumation/érosion. Au cours de cette période, le complexe granite-auréole est resté dans la croûte moyenne et a subi un refroidissement lent pendant plusieurs centaines de millions d'années (Holm et al., 1997 ; Baker, 1998 ; Dahl et Foland, 2008). Le complexe a ensuite été exposé d'abord au Cambrien moyen, puis pendant l'orogénèse Laramide (de 60 à 38 Ma ; Lisenbee, 1978). Au cours de ce lent refroidissement, les micas de l'encaissant ont progressivement croisé la zone de rétention partielle puis totale vis-à-vis de l'^{40}Ar, développant des gradients d'âge concentriques de plusieurs dizaines de millions d'années autour du complexe (Dahl et Foland, 2008). Les données exposées dans ce travail indiquent que de semblables variations d'âge ont été piégées au niveau intracristallin sous la forme de spectaculaires zonations en ^{40}Ar/^{39}Ar développées sur plus de 350 Myr à travers les muscovites magmatiques. C'est, avec les exemples de Hodges et Bowring (1994) et Hodges et al. (1995), un des rares cas documentés de gradients en ^{40}Ar piégé de cette ampleur.

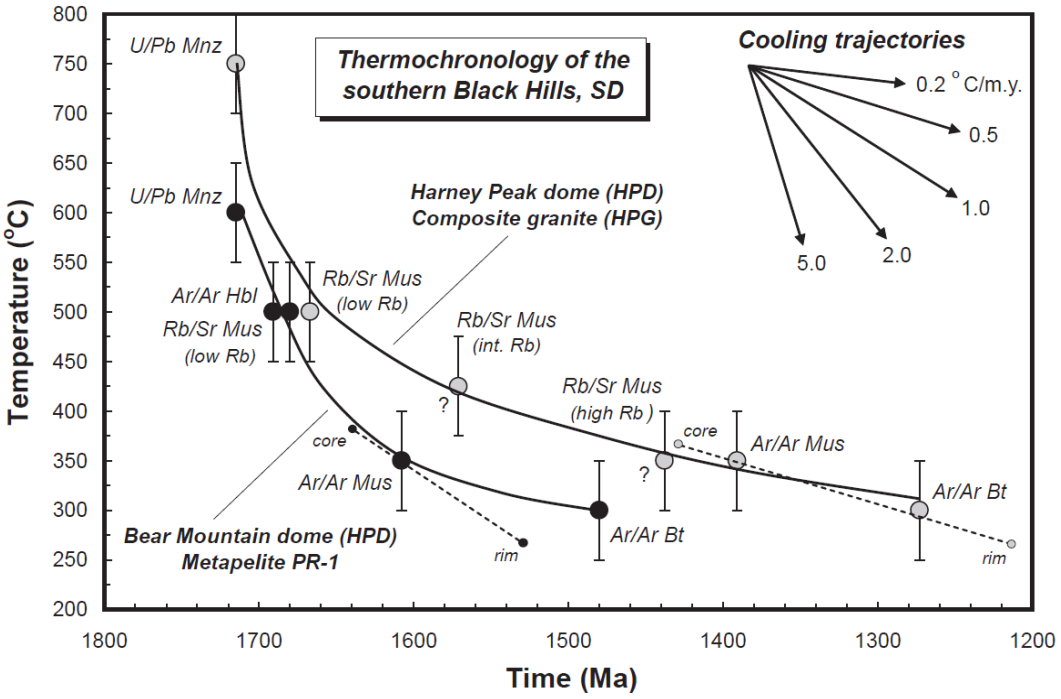


FIG. 3.2 – *Histoire thermique post-magmatique de la partie sud des Black Hills reconstruite sur la base de plusieurs thermochronomètres. Le granite de Harney Peak s'est d'abord refroidit à une vitesse de 2 à 4 °C/Ma puis a connu un refroidissement lent de 0.5 à 0.1 °C/Ma (Dahl et Foland, 2008).*

3.3 Choix et description des échantillons

3.3.1 Texture

Une dizaine d'échantillons prélevés à différents endroits du granite HPG nous ont été transmis par P.I. Nabelek (Université du Missouri, USA). Cinq échantillons ont été retenus pour cette étude, principalement en raison de leur fraîcheur. Deux échantillons proviennent du pluton central (HP-10D et HP-13A) et trois des plutons satellites (HP-2A, HP-34C, HP-45B ; Fig. 3.1). Ces échantillons présentent des paragénèses minéralogiques similaires, dominées par le quartz, le plagioclase, les feldspaths potassiques, la muscovite et la tourmaline (Fig. 3.3). Quelques rares cristaux de grenat ont été observés dans les plutons satellites, particulièrement dans l'échantillon HP-2A. D'une manière générale, les roches du pluton central présentent des textures granitiques à grains fins à grossiers, alors que celles des plutons périphériques montrent des textures plutôt pegmatitiques. Dans les deux échantillons du pluton central (HP-10D et HP-13A), les grains sont de taille millimétrique (Fig. 3.3a, b, d, g). Le plagioclase et les feldspaths potassiques se présentent sous forme de cristaux sub-automorphes, globalement dépourvus d'inclusions (Fig. 3.3g). Le quartz apparaît sous forme de cristaux subarrondis, uniformément distribués dans la roche et également sans inclusions. La tourmaline est présente sous forme de cristaux millimétriques, mais peut par endroits présenter une taille plus importante. La muscovite apparaît le plus souvent sous forme des cristaux isolés, mais peut aussi former localement des agrégats de quelques cristaux (Fig. 3.3b). Si la plupart des grains sont automorphes, certains présentent des bordures concaves dues à de la résorption (Fig. 3.3f). La majorité des grains présente une fine couronne réactionnelle ($\sim$ 20 µm d'épaisseur) au contact du quartz (Fig. 3.3d).

L'échantillon HP-34C (pluton périphérique occidental) présente une texture pegmatitique, avec des grains de taille plurimillimétrique à centimétrique. La paragénèse est dominée par les feldspaths potassiques et le quartz. La muscovite est présente mais dans une faible teneur modale par rapport aux échantillons du pluton central. Les feldspaths potassiques se distinguent de ceux des échantillons du pluton central par une richesse plus prononcée en inclusions (muscovite essentiellement, Fig. 3.3h). Comme dans le pluton central, la muscovite est très souvent résorbée à la faveur du quartz et développe des

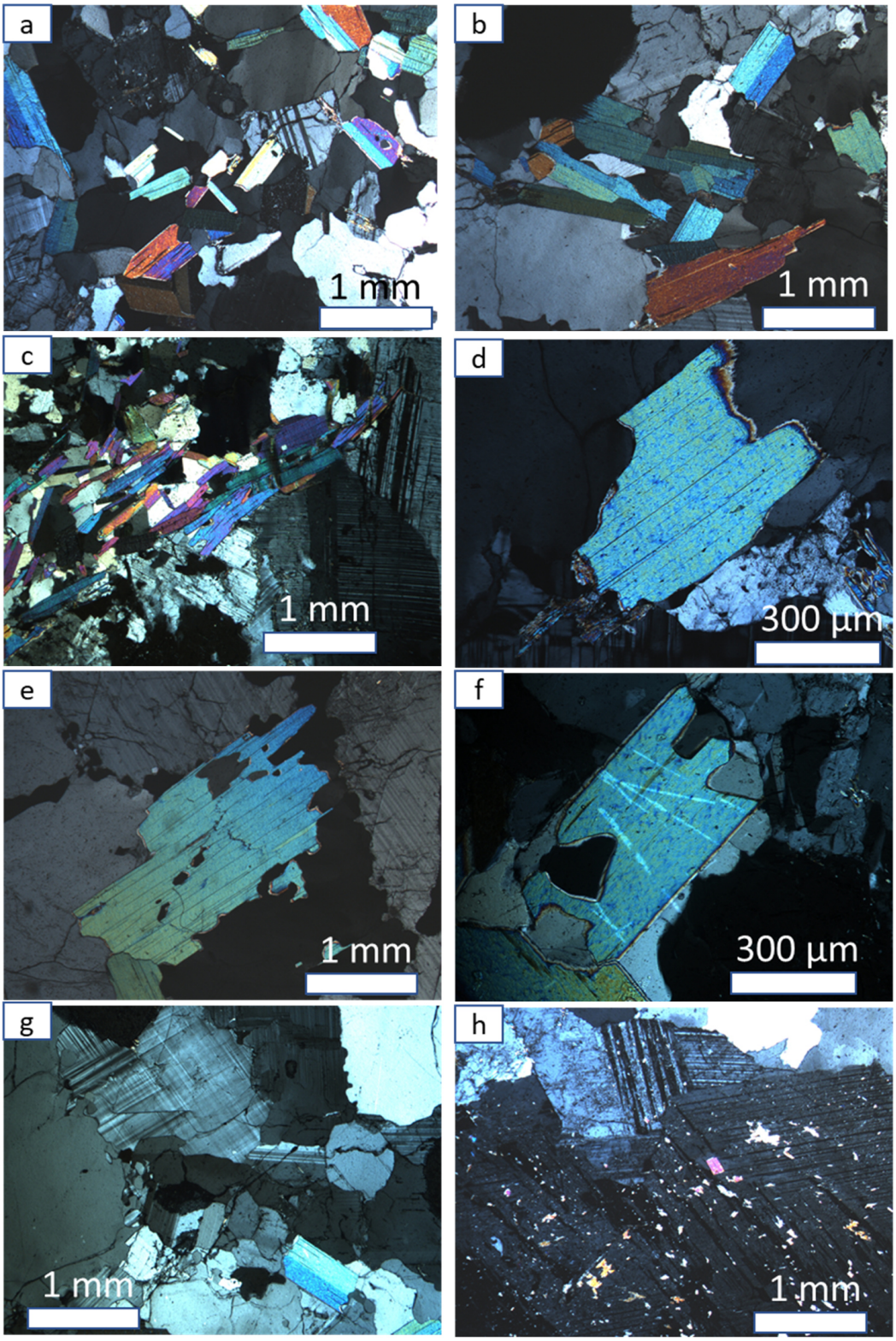


FIG. 3.3 – *Texture des échantillons étudiés. a et b. cristaux automorphes de muscovite dans les échantillons HP-10D et HP-13A respectivement. c. agrégats de muscovites dans l'échantillon HP-2A. d – f. cristaux de muscovite résorbés et présentant une fine couronne réactionnelle. g. Feldspaths non altérés (échantillon HP-13A). h. feldspaths altérés (HP-34C).*

contours réactionnels et des textures symplectites (Fig. 3.3e). L'échantillon HP-45B (pluton périphérique oriental) présente une texture moyennement grenue avec une paragénèse dominée par les mêmes minéraux que ceux des échantillons antérieurs. Les feldspaths sont riches en inclusions de muscovite. Les cristaux de muscovite sont souvent isolés et présentent les mêmes caractéristiques que celles de l'échantillon HP-34C (résorption, couronne réactionnelle). L'échantillon HP-2A (pluton périphérique septentrional) présente une texture grenue porphyroïde avec des mégacristaux de feldspath qui se détachent d'une mésostase à grain moyen constituée essentiellement de quartz. La muscovite s'y trouve le plus souvent sous forme d'agrégats (Fig. 3.3c). Elle présente également des résorptions et des couronnes réactionnelles.

3.3.2 Morphologie des micas

Les échantillons ont été initialement broyés par P.I. Nabelek à l'université du Missouri (USA) et les grains individuels ont été prélevés manuellement sous une loupe binoculaire à l'ISTO, sélectionnés en fonction de la régularité de leur forme et de la netteté de leurs bordures. Cependant, ces critères n'ont pas pu être satisfaits dans tous les cas. Si la plupart présente des limites plutôt régulières, certains présentent localement des bordures cassées et/ou résorbées ainsi que d'importantes délaminations périphériques, dues probablement à la séparation mécanique (broyage). Au total 14 grains ont été retenus pour cette étude (Fig. 3.4) :

- 8 grains du pluton central (HP-10D et HP-13A),
- 4 grains du pluton périphérique occidental (HP-34C),
- 1 grain du pluton périphérique oriental (HP-45B),
- 1 grain du pluton périphérique septentrional (HP-2A).

Les grains de l'échantillon HP-10D sont plutôt automorphes, de 500 µm à 1 mm de largeur et 1 à 1.5 mm de longueur. Si le grain HP-10D (M11) a préservé ses bordures naturelles intactes, les autres grains présentent localement des bordures cassées et/ou résorbées ainsi que des délaminations périphériques (Fig. 3.4a). Les grains de l'autre échantillon du pluton central (HP-13A) présentent les mêmes caractéristiques que celles des grains de l'échantillon HP-10D. Ils sont automorphes, avec des bordures plutôt régulières mais présentent également des délaminations périphériques (Fig. 3.4b).

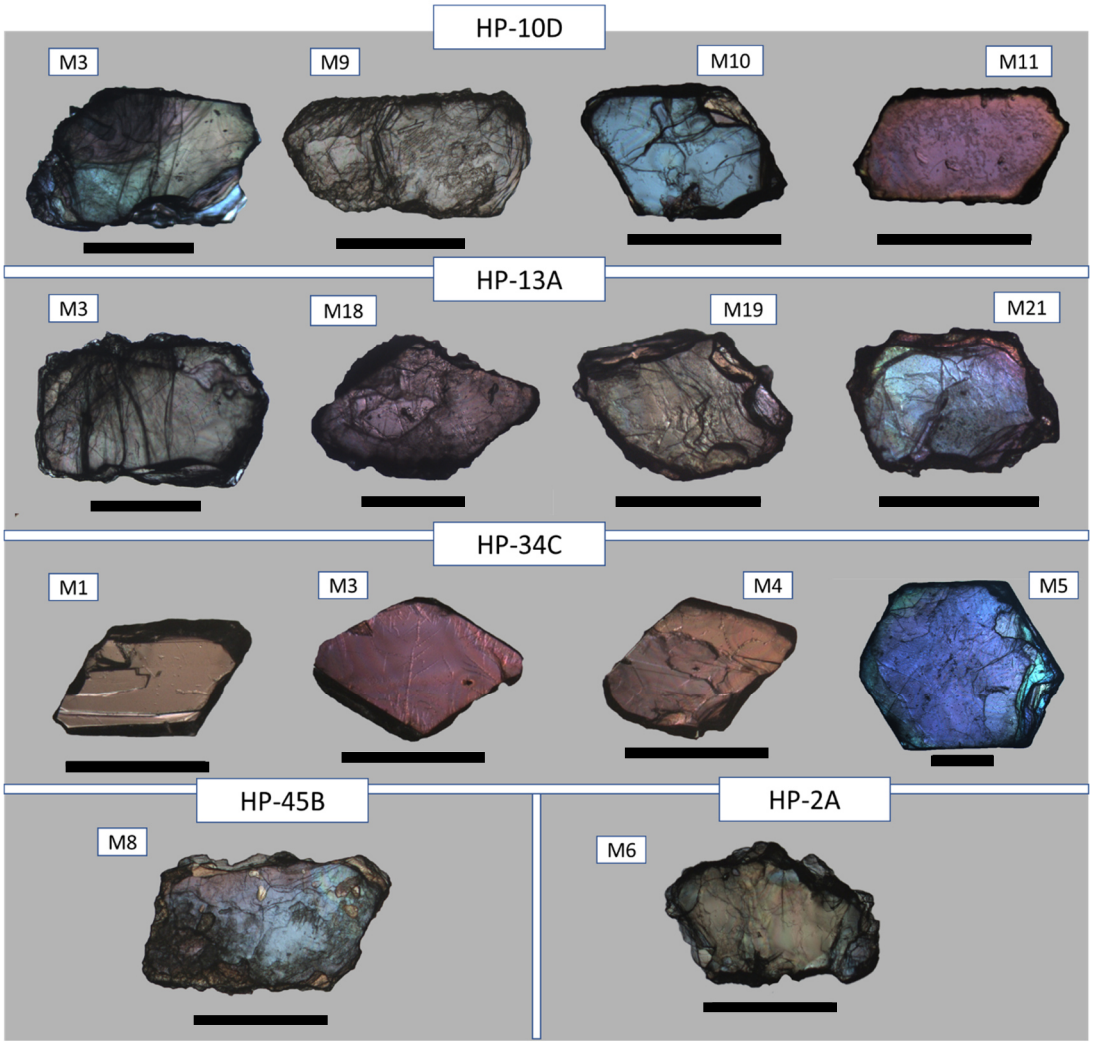


FIG. 3.4 – *Grains de muscovite sélectionnés.*

Les grains de l'échantillon HP-34C sont des cristaux automorphes, en forme de losange d'environ 1 mm de côté, avec des bordures nettes et sans délamination périphérique observable, à l'exception du grain HP-34C (M5) qui a une forme hexagonale, d'environ 2 mm de côté, avec des bordures nettes mais également quelques délaminations périphériques (Fig. 3.4c). Le grain de l'échantillon HP-45B, long d'environ 1.5 mm et large de 700 µm, a une forme plutôt automorphe mais présente d'importantes délaminations (Fig. 3.4d). Le grain de l'échantillon HP-2A est un cristal de forme plutôt irrégulière, long d'environ 1mm et large de 500 µm. Il fait penser à un agrégat d'au moins deux cristaux de muscovite (Fig. 3.4e).

3.4 Méthodes analytiques

3.4.1 Datation in situ $^{40}Ar/^{39}Ar$

Les mesures d'âges in situ ont été réalisées dans tous les grains sélectionnés et dans les feuillets issus des clivages (splits) des grains M19 et M21 de l'échantillon HP-13A. Ces clivages ont été réalisés afin étudier le comportement diffusif de l'^{40}Ar à l'échelle de différents feuillets d'un même cristal. Avant d'être datés, les grains sélectionnés ont été nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol et d'eau désionisée pendant 30 s et 60 s, successivement. Ils ont ensuite été séchés dans une étuve à 50 °C puis emballés dans du papier d'aluminium. Les échantillons ont été irradiés pendant 20 h au centre de d'irradiation de Corvallis, OSU (USA) dans le canal CLICIT. Après irradiation, les échantillons ont été chargés dans un porte-échantillon ultra-vide puis étuvés pendant 60 heures à 200 °C pour éliminer l'Ar atmosphérique absorbé et réduire la valeur des blancs. Les datations in situ ont été réalisées par ablation ponctuel à l'aide d'un laser UV (213 nm). Un diamètre de faisceau d'ablation laser UV de 35 µm a été utilisé pour chaque point. Les âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ ont été mesurés le long du plan de clivage (001), identifié depuis longtemps comme plan préférentiel de la diffusion de l'argon dans les micas (Hames et Bowring, 1994 et autres auparavant). Dans certains grains, les analyses ne sont pas tous distribuées sur le même plan mais également sur des feuillets de différents niveaux exposés à la faveur de la délamination périphérique. Chaque mesure d'âge a été précédée de la mesure d'un blanc statique (de 6 min) dans les mêmes conditions analytiques. Le protocole d'extraction et purification de gaz ainsi que les méthodes de calculs d'âges sont détaillés dans l'Annexe A. Dans cette annexe sont également rapportés la liste complète des âges et l'emplacement de différents points de mesure dans les cristaux.

3.4.2 Analyses chimiques

La composition chimique des grains étudiés a été analysée via la cartographie au microscope électronique à balayage (MEB) ainsi que par des analyses ponctuelles réalisées à la microsonde électronique. Les analyses MEB ont été réalisées au CIMAP (Caen, France) à l'aide du microscope électronique à balayage à émission de champ FEI Helios Nanolab 660 (FE-SEM), équipé de détecteurs de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Les cartes

EDS (avec calcul des pourcentages de poids des éléments) ont été réalisées avec une tension de 30 kV et un courant de faisceau fixé à 6.4 nA. Les analyses ponctuelles effectuées à la microsonde électronique ont été réalisées à l'ISTO sur une microsonde de type Cameca SX Five, opérant avec une tension de 15 kV et un courant de faisceau de 6 nA.

3.4.3 Analyses microstructurales

Les analyses microstructurales ont été réalisées en utilisant la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) et la microscopie électronique en transmission (MET). Les échantillons ont été préparés par la technique du faisceau d'ions focalisé (FIB, Focused ion beam) qui permet, grâce à un faisceau d'ions Ga focalisé, d'extraire des lames d'une centaine de nanomètres d'épaisseur (épaisseur requise pour une transmission optimale d'électrons) perpendiculairement à la surface d'un échantillon (perpendiculairement au plan (001) dans notre cas). Une description plus détaillée de cette technique est fournie dans l'Annexe C. Les images STEM et MET ont été produites en champ clair. Dans ce mode de diffraction, les zones de l'échantillon fines ou avec une faible concentration d'atomes lourds apparaissent plus claires (détails supplémentaires en Annexe C). Les observations de microscopie électronique en transmission (STEM et TEM) et la préparation des échantillons ont été réalisés au CIMAP (Caen, France) avec l'expertise et l'assistance de E. Gardés. L'extraction des lames ainsi que l'imagerie STEM ont été réalisées à l'aide du FEI Helios Nanolab 660 (FE-SEM) et l'imagerie MET à l'aide du JEOL 2010F. Les images STEM et MET ont été acquises en utilisant des tensions de 30 kV et 200 kV respectivement.

3.5 Résultats

3.5.1 Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$

Les résultats de la datation in situ sont présentés sous forme de cartes d'âges construites à l'aide de la méthode d'interpolation spatiale de krigeage implémentée dans le logiciel *Surfer® 13*. La distribution globale d'âges à l'échelle de chaque grain individuel est représentée par des spectres de densité de probabilité (PDD, probability density distribution), construites en additionnant les densités gaussiennes individuelles de chaque

analyse ("stacked probability density functions"). Les spectres PDD sont comparés avec les courbes de fréquence d'âges interpolés (IAF, interpolated ages frequency),construite à partir du champs scalaire de points générés par le krigeage (100000 à 500000 points en fonction de la taille du grain).

HP-10D (pluton central)

HP-10D (M3). Ce grain a fait l'objet de 57 mesures in situ. Les âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ apparents mesurés sont compris entre 1.30 et 1.70 Ga. L'analyse des courbes PDD et IAF révèle une distribution d'âge caractérisée par un pic dominant entre 1.60 et 1.65 Ga et des pics satellites plus jeunes (Fig. 3.5a). La distribution spatiale de ces âges révèle la présence deux cœurs d'environ 350 et 500 µm de diamètre concentrant les âges les plus vieux. Les âges les plus jeunes (< 1.45 Ga) sont essentiellement localisés dans le bas de la figure.

HP-10D (M9). Ce grain a été cartographié en détail, avec 126 mesures ponctuelles. Les âges ont été mesurés essentiellement sur le plan de clivage apparent, mais également sur des feuillets inférieurs dépassant en périphérie à la faveur de la délamination du feuillet supérieur. L'intervalle des âges s'étale de 1.28 à 1.73 Ga. La courbe PDD montre un pic important à 1.60 Ga et un autre pic à 1.40 Ga (Fig. 3.5b). La courbe IAF revèle une distribution similaire avec un pic plus important à 1.40 Ga. La distribution spatiale montre des gradients plus ou moins concentriques, caractérisant un rajeunissement progressif vers les bordures. Cette tendance générale est localement perturbée par des âges plus jeunes (< 1.45 Ga) à l'intérieur du cristal et par des âges plus vieux sur une bordure, délimitant ainsi 3 sous-domaines apparents.

HP-10D (M10). Les mesures d'âge dans ce grain (N = 104) ont été faites sur un même plan de clivage. Les âges mesurés sont compris entre 1.3 et 1.72 Ga. Les spectres PDD montrent un pic dominant à 1.4 Ga et un autre pic entre 1.60 et 1.65 Ga (Fig. 3.5c). La courbe IAF reproduit les mêmes pics avec un pic supplémentaire à 1.50 Ga. La carte d'âges révèle des gradients plutôt concentriques, décrivant un rajeunissement de l'intérieur du cristal vers les bordures. Deux cœurs plus vieux renfermant des âges supérieurs à 1.55 Ga se distinguent et sont séparés par une zone jeune, avec des âges compris entre 1.50 et 1.45 Ga. Les âges inférieurs à 1.4 Ga sont plutôt situés sur les bordures mais s'étalent également sur une large zone dans le haut de la figure.

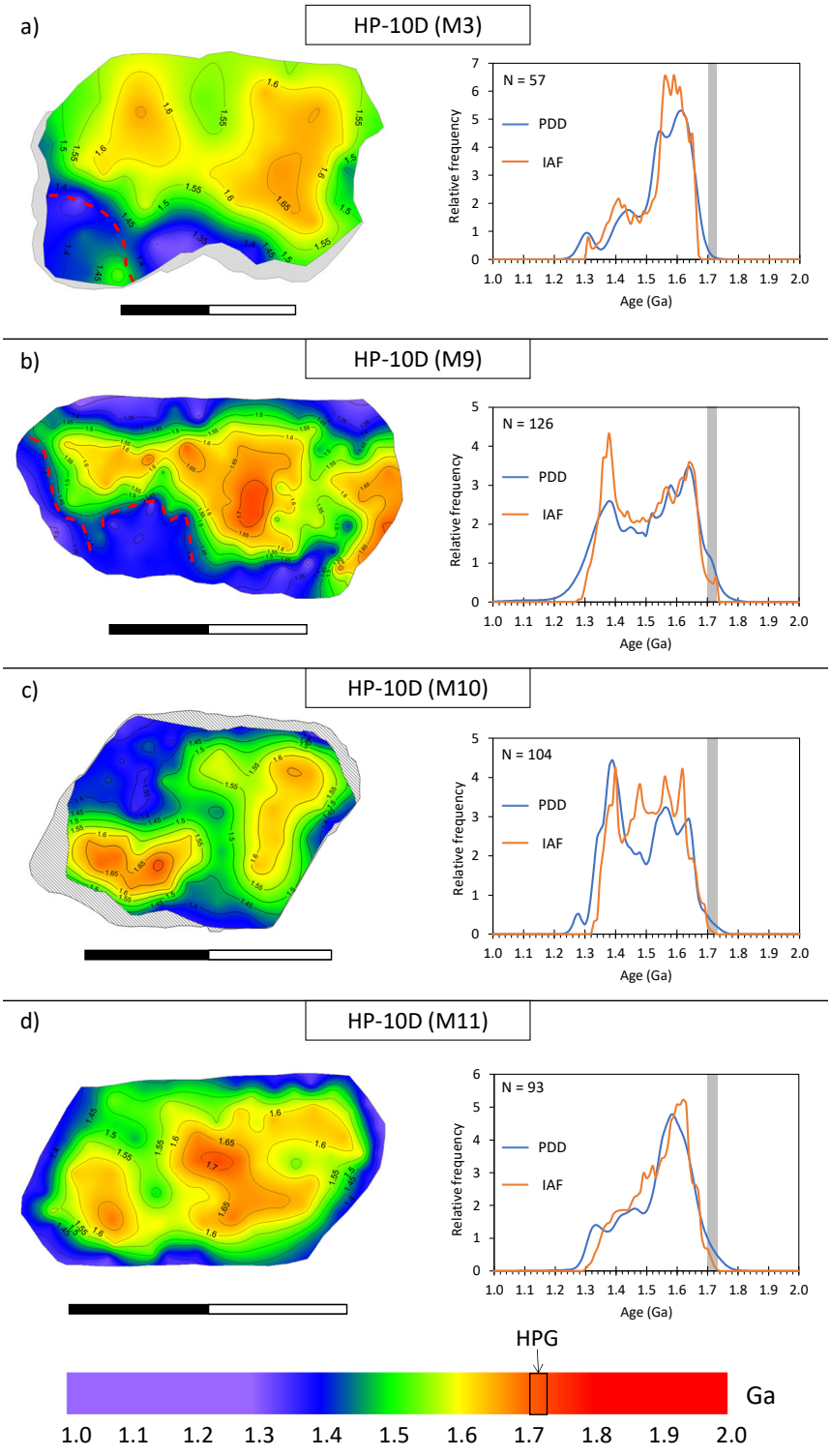


FIG. 3.5 – *Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains de l'échantillon HP-10D (pluton central). Les cartes d'âges révèlent une zonation irrégulière, caractérisée par un rajeunissement cœur → bordures et la présence des sous-domaines isolés conservant des âges > 1.60 Ga. La ligne rouge tiretée délimite les délaminations périphériques. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm.*

HP-10D (M11). Dans ce grain, 93 âges ponctuels ont été mesurés. Les âges s'étalent de 1.30 à 1.73 Ga. Les courbes PDD et IAF révèlent une distribution d'âges similaire à celle du grain HP-10D (M3), caractérisée par un grand pic à 1.65 Ga et de petits pics plus jeunes (Fig. 3.5d). La carte d'âges montre des gradients concentriques, avec des âges anciens à l'intérieur du cristal et les âges plus jeunes en bordure. Ces gradients sont néanmoins perturbés par des zones plus jeunes, divisant le cristal en deux grands sous-domaines larges d'environ 350 et 500 µm.

HP-13A (pluton central)

HP-13A (M3). Les mesures d'âges dans ce grain (N = 130) ont été faites sur différents plans de clivage. Les âges mesurés s'étalent sur un intervalle entre 1.20 et 1.70 Ga, avec des courbes PDD et IAF similaires montrant un pic d'âges à 1.50 Ga (Fig. 3.6a). La carte d'âges révèle un rajeunissement vers les bordures. Les âges mesurés sur le plan de clivage supérieur définissent deux cœurs renfermant des âges supérieurs à 1.55 Ga, séparés par une zone relativement plus jeune avec des âges compris entre 1.55 et 1.5 Ga. L'essentiel des âges inférieurs à 1.45 Ga sont localisés sur les feuillets inférieurs dans les zones délaminées.

HP-13A (M18). Les âges mesurés dans ce grain (N = 128) s'étendent de 1.3 à 1.7 Ga. Le spectre PDD révèle une distribution d'âges caractérisée par un pic à 1.60 Ga et un autre pic à 1.40 Ga (Fig. 3.6b). La courbe IAF montre une distribution similaire. La carte d'âges révèle des gradients concentriques, définissant une tendance dominante caractérisée par un rajeunissement des âges de l'intérieur du minéral vers les bordures. Comme dans d'autres grains, cette tendance est perturbée par la présence locale d'âges plus jeunes (< à 1.45 Ga) à l'intérieur du cristal, délimitant le cristal en deux sous-domaines.

HP-13A (M19). Ce grain a été clivé en deux "splits" (#1 et #2) qui ont été cartographiés chacun en détail. Les âges mesurés dans le split #1 (N = 123) s'étalent de 1.30 Ga à 1.63 Ga, avec des pics à 1.40, 1.45 et 1.55 Ga, révélés à la fois par les courbes PDD et IAF (Fig. 3.6c). Dans le split #2, la gamme d'âges mesurés (N = 101) est similaire à celle du split #1, s'étalant de 1.30 à 1.61 Ga. Les courbes PDD et IAF montrent une distribution avec deux pics distincts à 1.55 et 1.40 Ga (Fig. 3.6d). Les cartes d'âges des deux feuillets montrent des distributions assez similaires, avec des bordures plus jeunes et des âges vieux formant des sous-domaines délimités par des zones plus jeunes.

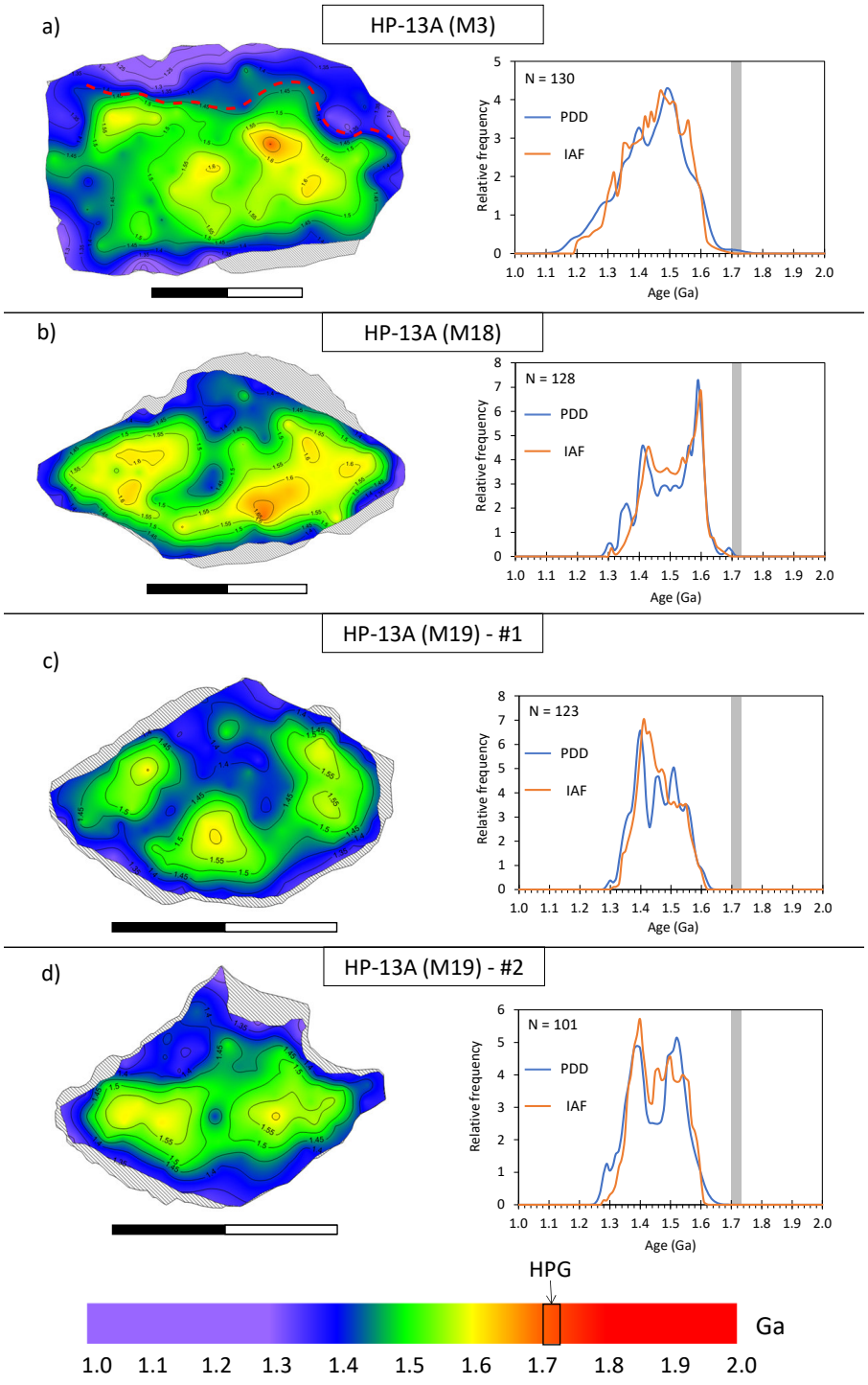


FIG. 3.6 – *Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains de l'échantillon HP-13A (pluton central). Tous les grains montrent un rajeunissement cœur → bordures et la présence des sous-domaines conservant des âges ≥ 1.60 Ga. La ligne rouge tiretée délimite les délaminations périphériques. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm.*

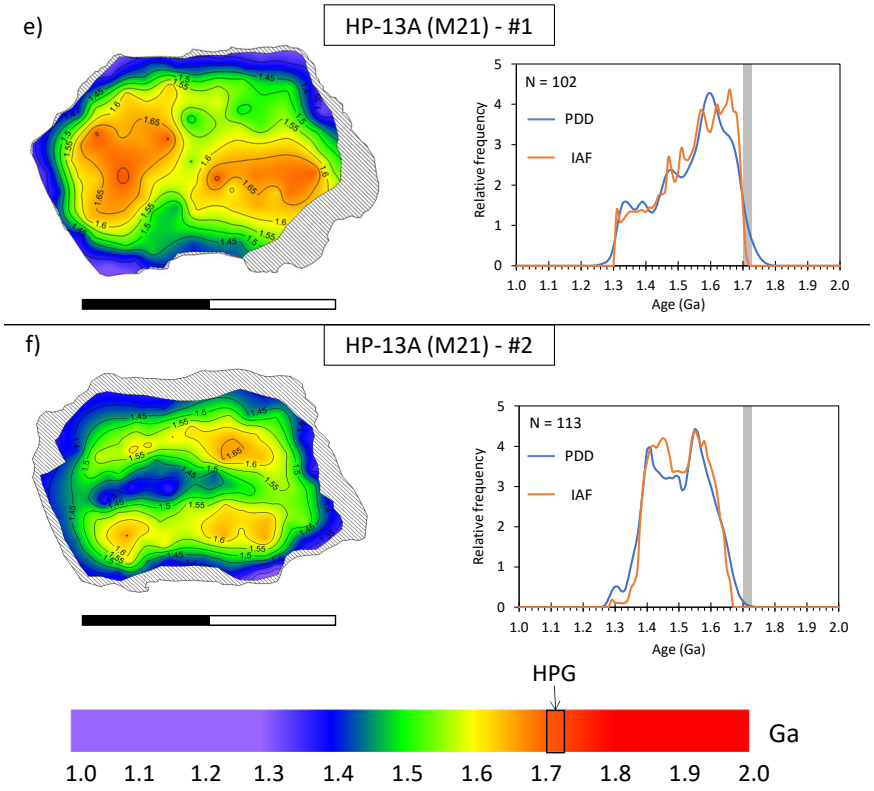


FIG. 3.6 – *(Suite)*

HP-13A (M21). Comme HP-13A (M19), ce grain a été également séparé en deux "splits" parallèlement au plan de clivage, chacun ayant été daté individuellement. Les âges mesurés dans le split #1 (N = 102) sont compris entre 1.30 et 1.72 Ga, avec un pic dominant à 1.65 Ga (révélé par les courbes PDD et IAF, Fig. 3.6e). Le split #2 (N = 113) présente une gamme d'âge différente, comprise entre 1.67 et 1.30 Ga. Les courbes PDD et IAF révèlent deux pics à 1.65 et 1.45 Ga (Fig. 3.6f). Les cartes d'âges montrent des distributions différentes. Dans le split #1 les gradients sont concentriques, les âges les plus vieux sont localisés à l'intérieur du minéral et les âges les plus jeunes vers les bordures. Dans le cœur du minéral, les âges anciens sont séparés en deux sous-domaines par une zone plus jeune (âges compris entre 1.6 et 1.55 Ga). Bien que situés principalement à l'intérieur du cristal, les âges anciens (supérieurs à 1.60 Ga) sont aussi présents sur une bordure, qui a été vraisemblablement cassée pendant la préparation des échantillons (Fig. 3.6e). La carte d'âges du split #2 montre également une tendance générale caractérisée par un rajeunissement vers les bordures. Cependant, si tous les âges inférieurs à 1.45 Ga dans le split #1 sont localisés au niveau des bordures, dans le split #2 ils s'organisent suivant une zone en forme de chenal qui divise le cristal en deux sous-domaines parallèles (Fig. 3.6f).

HP-34C (pluton périphérique occidental)

Les analyses in situ ont été réalisées dans quatre grains : HP-34C (M1, N = 85), HP-34C (M3, N = 72), HP-34C (M4, N = 85) et HP-34C (M5, N = 145). Tous ces grains présentent des gammes d'âge similaires, comprises entre 1.45 et 2.00 Ga (Fig. 3.7), plus âgées et clairement en dehors des gammes représentatives des autres échantillons. Les courbes PDD et IAF montrent tous une distribution caractérisée par un pic majeur entre 1.65 et 1.70 Ga. La courbe PDD du grain M4 apparaît plus étalée en raison d'erreurs plus importantes dans les âges individuels. Contrairement à la plupart des grains analysés par ailleurs, les cartes d'âges dans ces grains ne révèlent pas de tendance très tranchée. Les âges anciens et plus jeunes sont observés à la fois à l'intérieur et à la périphérie avec une légère tendance à la concentration des âges plus récents vers la périphérie (localement).

HP-45B (pluton périphérique oriental)

La cartographie in situ dans cet échantillon a été réalisée sur le grain HP-45B (M8). Ce grain a été cartographié en détail, avec 119 mesures ponctuelles situées sur différents plans de clivage. Les âges mesurés s'étalent de 1.25 à 1.73 Ga, la majorité étant cependant comprise entre 1.35 et 1.60 Ga. Le spectre PDD montre un large pic s'étalant de 1.35 à 1.55 Ga (Fig. 3.8a). La courbe IAF montre un pic dominant à 1.35 Ga. La carte d'âge révèle une tendance générale de rajeunissement vers les bordures, avec une zone d'âges les plus vieux formant une diagonale à travers le cristal. Les zones avec d'importantes délaminations présentent les âges les plus jeunes.

HP-2A (pluton périphérique septentrional)

Dans cet échantillon, la datation in situ a été réalisée dans le grain HP-2A (M6). Il a fait l'objet de 28 mesures ponctuelles. Les âges mesurés sont compris entre 1.25 à 1.55 Ga. Les courbes PDD et IAF montrent un pic à 1.40 Ga (Fig. 3.8b). La carte d'âges révèle un rajeunissement vers les bordures.

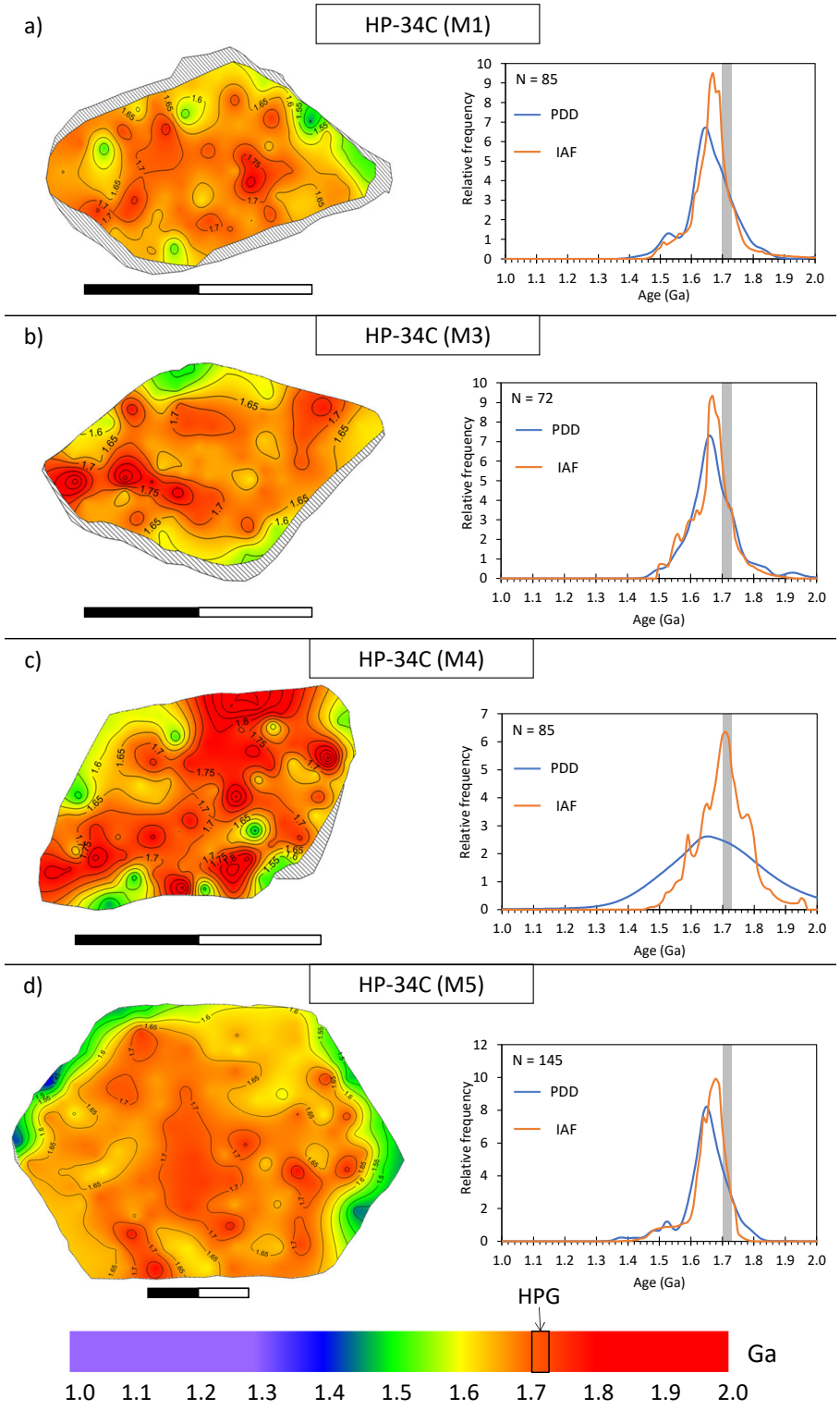


FIG. 3.7 – *Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains de l'échantillon HP-34C. Tous les grains préservent des âges supérieurs à l'âge de la cristallisation du HPG et montrent une zonation complexe. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions plutôt similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm.*

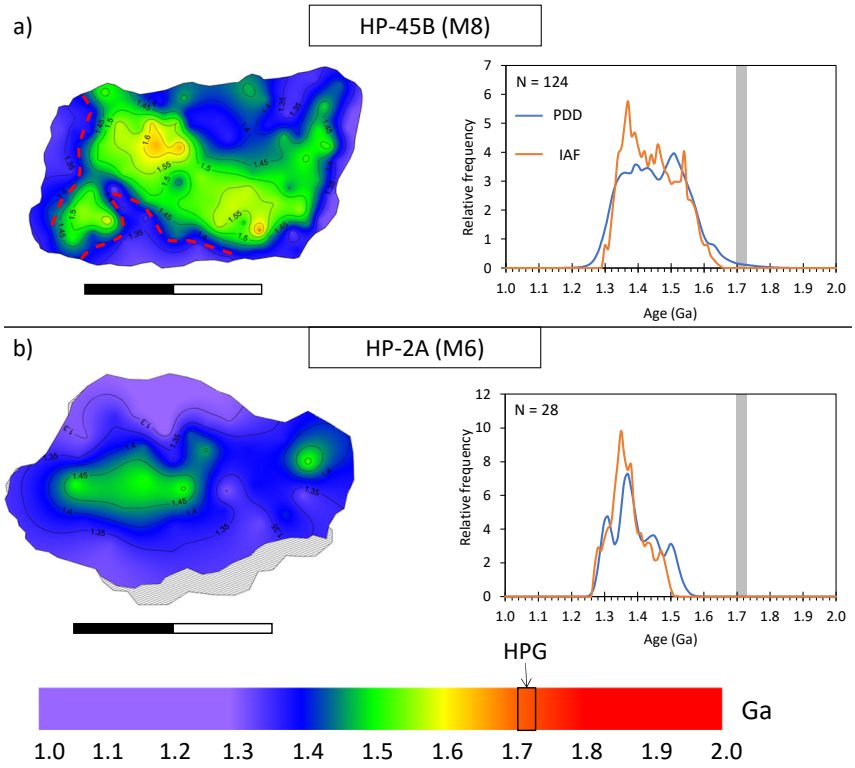


FIG. 3.8 – *Cartographie in situ des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ dans les grains des échantillons HP-45B et HP-2A. Les deux grains montrent un rajeunissement cœur → bordures. La ligne rouge tiretée délimite les délaminations périphériques. Les courbes PDD et IAF montrent des distributions plutôt similaires. La barre verticale grise représente l'âge de mise en place du HPG. La barre d'échelle est de 1 mm.*

3.5.2 Composition chimique des échantillons

Les analyses de composition chimique ont été réalisées dans le but vérifier l'existence d'une éventuelle relation entre la composition chimique et les âges mesurés. Nous nous sommes focalisés sur les échantillons HP-10D, HP-13A et HP-34C. Les analyses ponctuelles à la microsonde électronique ont été réalisées en lame mince. En outre, des cartes de composition chimique semi-quantitatives ont été réalisées sur les deux splits du grain HP-13A (M19) et sur un split du grain HP-13A (M21).

Les analyses ponctuelles réalisées in situ en lame mince sont présentées dans la figure 3.9. Les formules structurales calculées à partir de ces données sont rapportées dans le tableau 3.1. La figure 3.9 montre que les grains des échantillons du pluton central (HP-10D et HP-13A) ont des compositions chimiques similaires entre eux avec, de façon significative, une même anti-corrélation K ↔ Na (Fig. 3.9b). Ils se distinguent tout de même par leur concentration en Mg, plus importante dans les grains de l'échantillon HP-10D (Fig. 3.9c). Les grains de l'échantillon HP-34C présentent une signature chimique différente. Ils sont

TABLE 3.1 – *Formule structurale des muscovites des échantillons HP-10D, HP-13A et HP-34C*

Echantillon	HP-10D	HP-13A	HP-34C
SiO_2	46.17	46.54	48.19
TiO_2	0.19	0.11	0.18
Al_2O_3	34.23	34.61	34.78
FeO	1.7	1.67	1.42
MnO	0.04	0.02	0.03
MgO	0.63	0.54	0.65
Na_20	0.43	0.56	0.53
K_20	10.71	10.47	10.52
F	0.05	0.07	0
Total	94.15	94.59	96.29
Si	3.12	3.13	3.17
AI(IV)	0.88	0.87	0.83
AI(Vl)	1.85	1.86	1.85
Ti	0.01	0.01	0.01
Fe	0.1	0.09	0.08
Mg	0.06	0.05	0.06
Mn	0	0	0
$\sum$(VI)	2.01	2.02	2.01
K	0.92	0.9	0.88
Na	0.06	0.07	0.07
$\sum$(Xll)	0.98	0.97	0.95

plus enrichis en Si et contiennent moins de Fe que les grains du pluton central (Fig. 3.9a et c). Cependant, ils montrent une concentration similaire en alcalins et également la même anti-corrélation K ↔ Na observée dans HP-10D et HP-13A (Fig. 3.9b). Des profils parallèles au plan (001) réalisés dans deux grains des échantillons HP-13A et HP-34C montrent que l'anti-corrélation K ↔ Na se traduit spatialement par une diminution de la concentration en Na du cœur vers les bordures et par un enrichissement concomitant en K (Fig. 3.10). Une anti-corrélation Fe ↔ Mg, quoique moins prononcée, est aussi observable dans ces profils avec une augmentation du Fe vers les bordures (plus évidente dans le grain

HP-13A) et une diminution concomitante en Mg (plus visible dans le grain HP-34C). La teneur en Si apparaît homogène dans les deux échantillons. Celle en Al est homogène dans le grain de l'échantillon HP-13A. Elle augmente légèrement vers la bordure B du profil réalisé dans le grain HP-34C (Fig. 3.10b).

Les cartes chimiques semi-quantitatives réalisées sur les splits des grains HP-13A (M19) et HP-13A (M21) confirment les observations ci-dessus (Fig. 3.11). Alors que les autres éléments n'affichent pas de tendance dominante (Annexe B), le sodium et le potassium montrent une nette anti-corrélation avec une décroissance systématique du Na vers les bordures alors que la concentration de K augmente. Ces variations chimiques antithétiques sont également observées dans certaines zones à l'intérieur des cristaux. La comparaison des cartes de variation en Na/K et les cartes d'âges montre que les zones les plus appauvries en Na correspondent aux âges jeunes et inversement (Fig. 3.11).

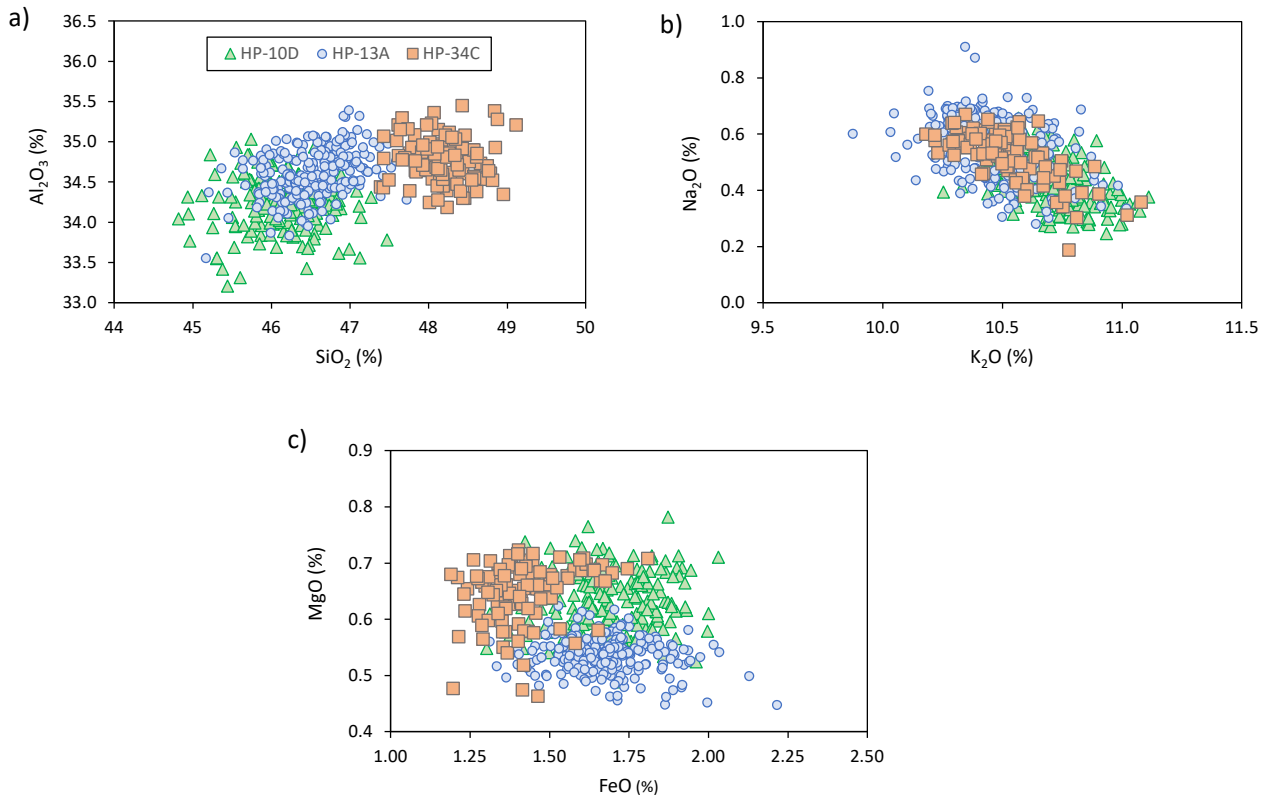


FIG. 3.9 – *Analyses de la composition chimique réalisées à la microsonde électronique dans des grains de muscovite des échantillons HP-10D, HP-13A et HP-34C.*

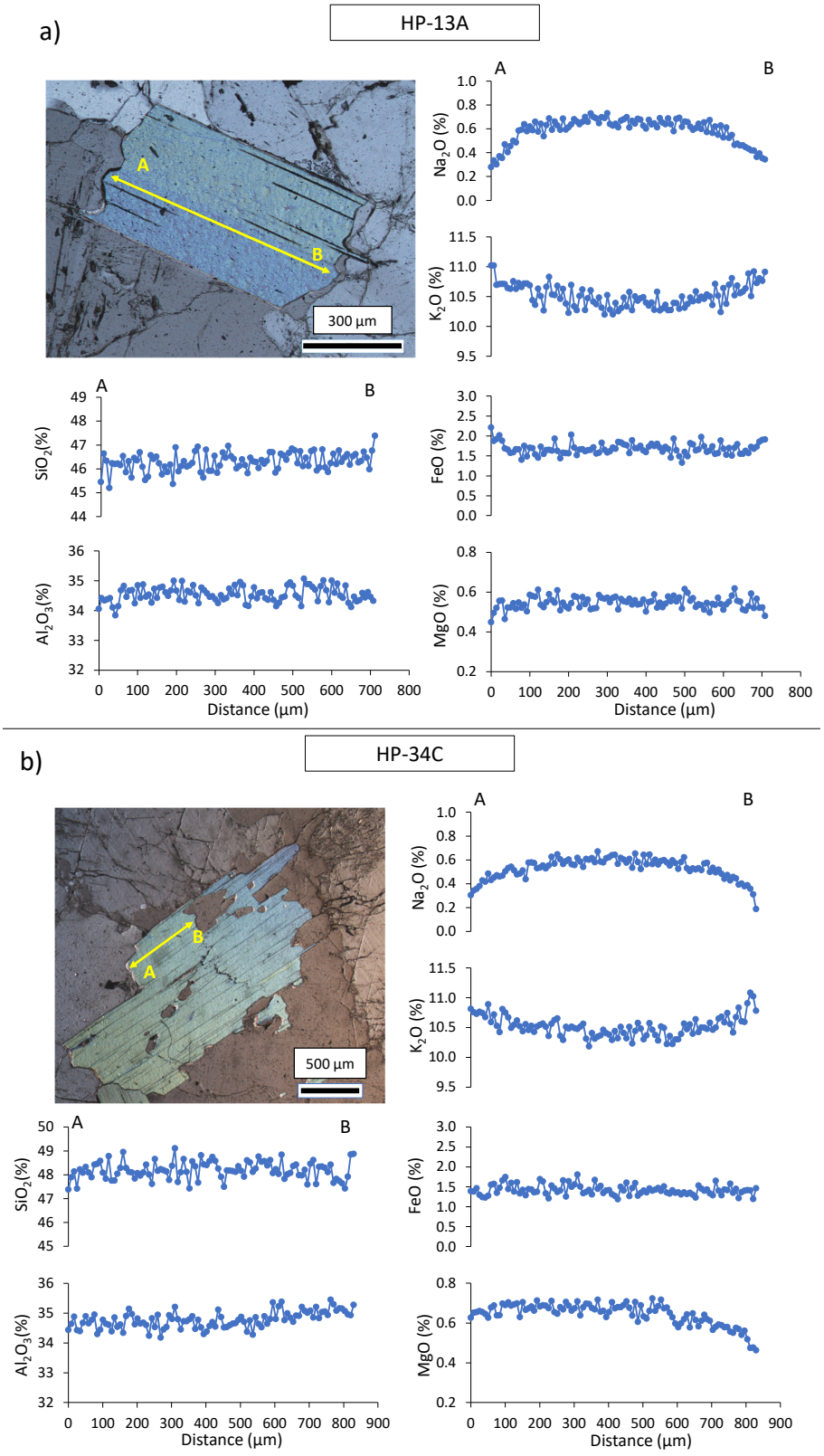


FIG. 3.10 – *Profils chimiques parallèles au plan (001) montrant la distribution spatiale des éléments majeurs dans deux grains des échantillons HP-13A et HP-34C.*

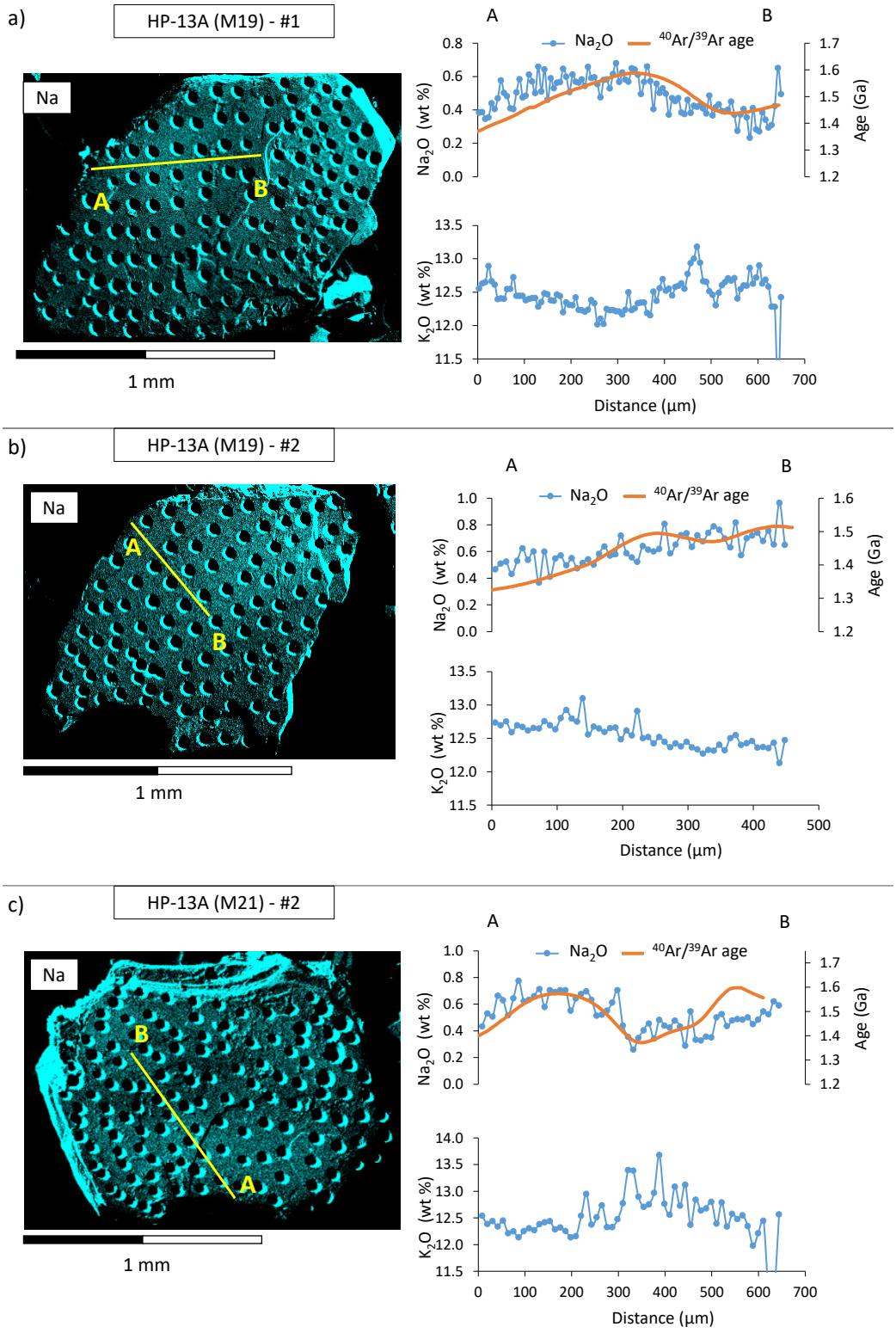


FIG. 3.11 – *Cartes chimiques montrant la distribution spatiale du Na dans les grains de l'échantillon HP-13A. Les profils A-B montrent une diminution systématique du Na vers les bordures. Le K montre le comportement inverse. Dans tous ces grains le profil en Na se superpose à celui des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$.*

3.5.3 Nanostructure (imagerie STEM-MET)

La caractérisation microstructurale des échantillons a été réalisée dans le but de mettre en évidence une éventuelle relation entre la microstructure des échantillons étudiés et les variations d'âges et/ou de composition chimique. Les analyses microstructurales ont été effectuées dans quelques-uns des grains (splits) datés et cartographiés chimiquement (split #2 du grain HP-13A (M19) et le split #2 du grain HP-13A (M21)) ainsi que dans le grain HP-10D (M11) (non analysé chimiquement). Les lames imagées au STEM et au MET ont été extraites de différentes zones des cristaux, perpendiculairement au plan (001). Deux zones principales ont été investiguées : les zones appauvries en Na, correspondant aux âges jeunes, et les zones riches en Na (âges plus anciens).

L'imagerie STEM a révélé la présence de défauts microstructuraux dans les lames imagées. Ces défauts microstructuraux sont en forme de délaminations parallèles au plan basal, disséminées dans le cristal (Fig. 3.12a, b, c). Un fort contraste de densité des défauts est observé entre zones de composition différente. Dans tous les grains datés, les lames extraites des zones pauvres en Na (âges jeunes) sont plus riches en défauts microstructuraux que celles extraites des zones riches en Na. Les images MET révèlent une intercroissance de deux paquets de feuillets subparallèles différant tant dans leur texture que dans leur contraste (Fig. 3.12d). Alors que l'un des paquets montre une texture plutôt homogène, l'autre présente une texture caractérisée par des zones irrégulières de contraste plus sombre communément appelée "Mottled contrast" (Noe et Vebblen, 1999). Les délaminations parralèles au plan de clivage sont observées dans les deux domaines mais les plus larges sont préférentiellement localisées au niveau de leur interface. Ces défauts microstructuraux ont une forme lenticulaire, avec une taille variant de la dizaine à quelques centaines de nanomètres en longueur et une épaisseur pouvant atteindre la dizaine de nanomètres.

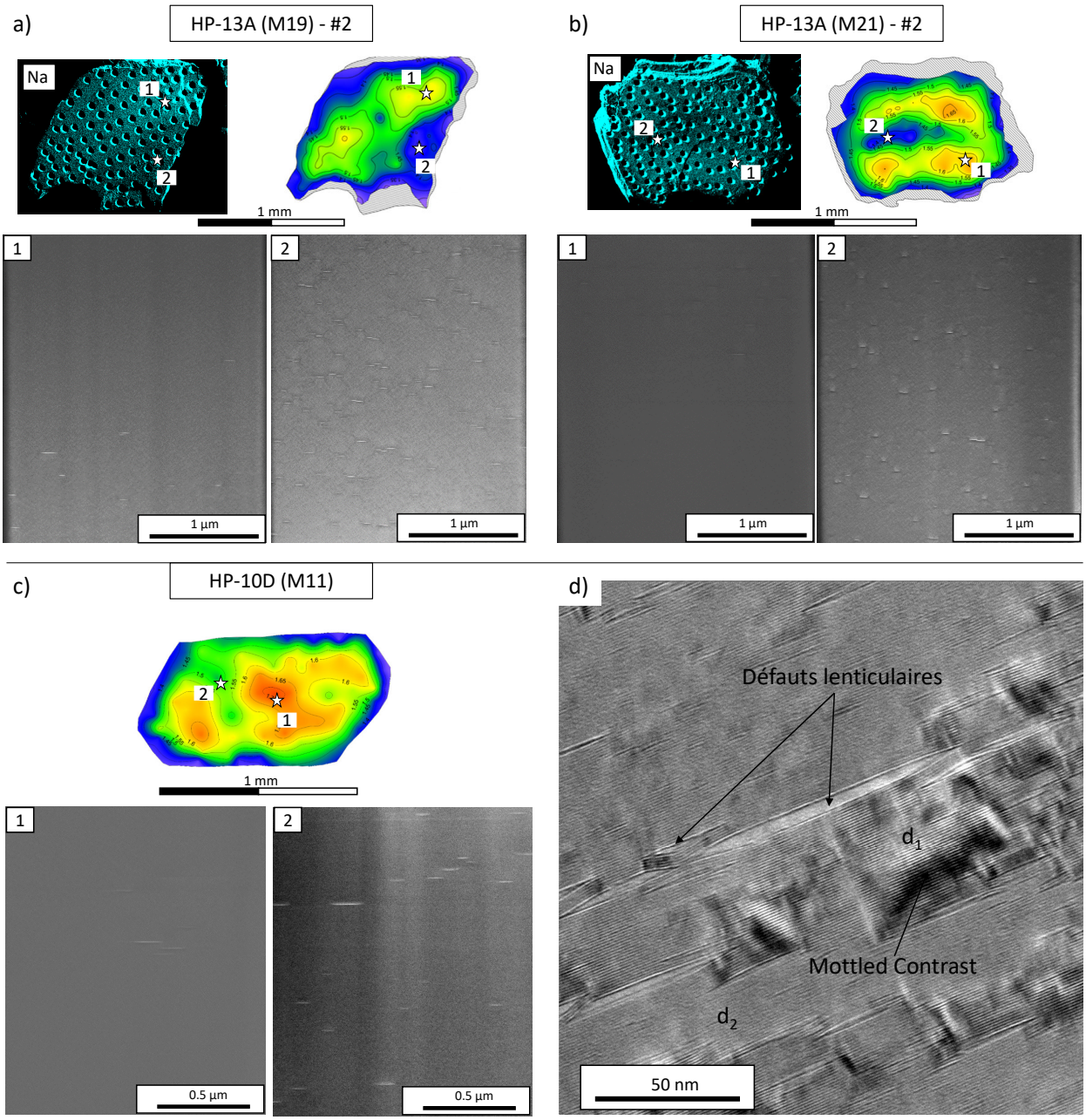


FIG. 3.12 – *Microstructure des grains de muscovite étudiés. a-c) Images STEM réalisées perpendiculairement au plan (001) dans les zones indiquées sur les cartes d'âges et de Na. Elles révèlent la présence de défauts microstructuraux en forme de délaminations parallèles au plan (001), plus abondants dans les zones pauvres en Na (zones plus jeunes). d) Image MET réalisée dans une zone riche en défauts microstructuraux (grain HP-10D (M11)). Elle montre la présence des deux domaines de feuillets subparallèles (d_1 et d_2) séparés par des défauts lenticulaires.*

3.6 Discussion

La combinaison de la cartographie $^{40}Ar/^{39}Ar$ in situ avec les analyses chimiques et microstructurales sur des mêmes grains de muscovite a permis de mettre en évidence une corrélation spatiale apparente entre la concentration en ^{40}Ar, la concentration en Na/K et la densité des défauts microstructuraux. Même si les résultats ne sont à priori pas directement comparables en raison de la différence d'échelle des techniques utilisées (e.g. quelques μm^2 pour les analyses à la microsonde contre des points d'ablation de 35 µm de diamètre et de profondeur pour la datation in situ), la reproductibilité des mêmes observations à l'échelle de différents grains indique clairement un couplage entre les âges, la composition chimique et la microstructure des minéraux étudiés. Dans les lignes qui suivent, nous abordons ces différents aspects fondamentaux et leur rôles respectifs dans le développement des gradients d'âge observés.

3.6.1 Signification des zonations chimiques

Les analyses chimiques ont montré que les grains de muscovite étudiés sont globalement homogènes pour tous les éléments exceptés Na et K, et parfois Fe et Mg, qui montrent une corrélation négative. L'anti-corrélation Na vs K observée dans nos muscovites a aussi été mise en évidence à l'échelle du pluton à partir de 41 analyses sur roche totale par Redden et al. (1982). Ces auteurs rapportent des concentrations en K_2O et Na_2O de 4 à 5.5% et 3 à 4% respectivement pour la plupart des échantillons provenant de l'intérieur du pluton central et loin de son contact avec l'encaissant. Certains des échantillons près du contact montrent la même gamme de concentration, mais d'autres sont beaucoup moins potassiques et plus sodiques. Les échantillons des plutons satellites présentent une gamme de concentration en alcalins beaucoup plus large que les deux autres catégories. Redden et al. (1982) ne fournissent cependant pas d'explications sur l'origine de cette zonation chimique à l'échelle des faciès pétrographiques.

Les variations de composition observées dans les grains de muscovite étudiés sont le plus souvent localisées près des bordures mais également dans des zones riches en défauts microstructuraux à l'intérieur des cristaux. Une telle zonation chimique peut résulter de l'interaction du minéral soit avec le liquide magmatique résiduel en fin de cristallisation du pluton, soit avec les fluides hydrothermaux plus tardifs. L'étude des isotopes stables

(oxygène et hydrogène) de Nabelek et al. (1992a) révèle des valeurs de $\Delta^{18}O$ entre le quartz et les autres minéraux du granite indiquant des températures d'équilibration allant de 650 à plus de 800 °C. Dans les granites à tourmaline (d'où proviennent nos échantillons), les températures d'équilibration varient de 716 à 775 °C. Les valeurs de δD mesurées sont compatibles avec la gamme des valeurs magmatiques, excluant à priori une interaction avec des fluides d'origine non magmatique. L'évolution des fluides magmatiques a été caractérisée à travers les inclusions fluides piégées dans le quartz et la tourmaline (Nabelek et Ternes, 1997 ; Sirbescu et Nabelek, 2003). Celles-ci mettent en évidence deux générations de fluides piégés dans au moins trois types d'inclusions. Les inclusions du Type 1, présentes dans le quartz et la tourmaline, sont des inclusions primaires. Elles sont constituées d'un mélange de H_2O et CO_2 et ont été piégées à des températures supérieures au solidus. Les inclusions de Type 2 et 3 sont généralement observées dans les fractures cicatrisées dans le quartz et sont donc considérées comme secondaires. Celles-ci sont riches en H_2O ou en CO_2 et interprétées comme résultant de la démixtion du fluide piégé dans les inclusions de Type 1. Elles ont été piégées dans des conditions sub-solidus. Il est donc probable que les fluides piégés dans les inclusions secondaires aient pu interagir avec les grains de muscovite postérieurement à la cristallisation du granite. Cependant, pour que ces interactions soient la cause de la zonation chimique observée, il faudrait que ces fluides, mais également le fluide primaire dont ils sont issus, soient riches en K. Or, la solubilité des chlorures alcalin dans les fluides riches en CO_2 est limitée (Webster et al., 1989), rendant ainsi improbable la présence de K dans les fluides hydrothermaux.

Ces observations indiquent que les zonations chimiques sont plutôt le résultat de l'interaction avec le liquide magmatique résiduel, en déséquilibre avec la muscovite primaire. Une telle interaction peut aboutir soit à des échanges chimiques par diffusion entre le minéral et le liquide, soit à la déstabilisation de la muscovite primaire. Nabelek et al. (1997) suggèrent une évolution du magma caractérisée par une cristallisation rapide proche du liquidus en des phases minérales avec un rapport Na/K élevé, ce qui induit une diminution de ce rapport dans le liquide résiduel. Les observations pétrographiques montrent que certains grains de muscovite présentent des bordures résorbées et que la majorité a développé une fine couronne réactionnelle, indiquant effectivement un déséquilibre entre les cristaux et une phase liquide résiduelle. La corrosion des cristaux précoces suivie d'une surcroissance de zones externes chimiquement distinctes du cœur du cristal pourrait ainsi

avoir eu lieu. Toutefois, l'épaisseur ultra fine de la couronne réactionnelle ($\sim$ 20 µm) comparée à la taille des cristaux, indique qu'une telle surcroissance est très limitée. Ceci est confirmé par la forme en cloche des profils chimiques, nettement distincte de la forme en marche d'escalier généralement associée aux cas de surcroissance (Sio et al., 2013). En définitive, le mécanisme le plus probable est donc l'échange chimique en milieu continu mais d'extension limitée par diffusion dans les minéraux à partir du liquide magmatique résiduel interstitiel. Comme mentionné ci-dessus, les échanges chimiques entre les cristaux et le liquide résiduel sont localisés près des bordures mais peuvent également s'insinuer à l'intérieur des cristaux à la faveur de chenaux localisés (e.g. Fig. 3.6f). Cette morphologie suggère un front de diffusion pénétrant localement à l'intérieur du cristal à la faveur de défauts primaires facilitant l'échange avec le milieu extérieur.

La forme des profils de Na et K suggère une interdiffusion (avec substitution) entre ces deux éléments. L'analyse des profils chimiques réalisés dans les grains HP-13A et HP-34C révèle un rapport d'environ 1 entre le nombre d'atomes de Na perdus et ceux de K introduits dans le minéral (Fig. 3.13), confirmant ainsi l'hypothèse de l'interdiffusion. Les profils de diffusion au niveau des bordures sont en moyenne longs de 300 µm (Fig. 3.10 et Fig. 3.11). En considérant un coefficient de diffusion du potassium similaire à celui mesuré pour la biotite (2×10^{-15} cm^2/s à 650 °C, Hofmann et Giletti, 1970 ; Hofmann et al., 1974), la durée de ces échanges peut être estimée à environ 15000 ans. Même en supposant un contraste de diffusion de cet élément entre la muscovite et la biotite, ce laps de temps est quatre ordres de grandeur inférieur aux constantes de temps régissant les échanges en Ar en conditions sub-solidus (plusieurs centaines de Ma). En conséquence on peut estimer que les effets de structure K-Na induits à l'échelle interatomique (intracristalline) sont bien antérieurs aux gradients d'âge intracristallins révélés par l'ablation in situ mais qu'ils en guident la dynamique dans les conditions de refroidissement sub-solidus.

3.6.2 Origine des défauts lenticulaires : défauts primaires ou artefacts ?

Les défauts lenticulaires identifiés dans nos échantillons ont été observés dans de nombreux phyllosilicates (Ahn et al., 1986 ; Merriman et al., 1990 ; Phillips, 1991 ; Shau et al., 1991 ; Capitani et al., 2016 ; Aslin et al., 2019 ; Kramar et al., 2003 ; Ahn and Buseck, 1998 ; Veblen, 1983 ; Amouric, 1987). Parfois associés à la déformation (Amouric, 1987 ;

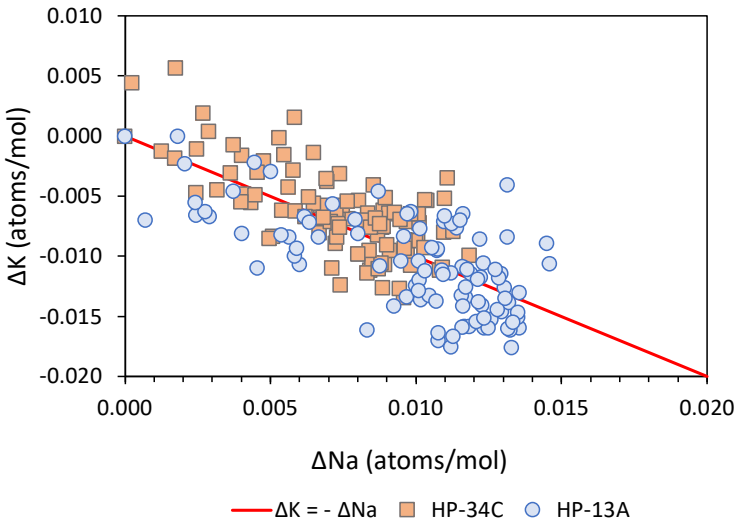


FIG. 3.13 – *Diagramme illustrant la relation entre le nombre d'atomes de Na perdus et ceux de K introduits dans la muscovite (ΔK et ΔNa sont calculés à partir des données des profils A-B présentés dans la figure 3.10).*

Aslin et al., 2019), ces défauts ont aussi été interprétés comme des artefacts analytiques résultant de l'exposition au faisceau électronique. Ahn et al. (1986) ont analysé une même zone d'un cristal de paragonite soumise à différents temps d'exposition au MET et ont rapporté l'apparition des défauts lenticulaires à exposition croissante. Ils ont également observé une diminution concomitante de la concentration en Na par rapport à Al et Si. Selon ces auteurs, ces résultats suggèrent que la diffusion des cations interfoliaires (en particulier Na) et l'accommodation de la variation de structure induite sont responsables de la formation de ces défauts sous l'effet du faisceau électronique. Le départ de Na de l'espace interfoliaire transformerait la structure de la paragonite en une structure semblable à celle de la pyrophyllite (qui n'a pas de cation interfoliaire), provoquant ainsi une perte de volume et par conséquent une réduction de l'espacement basal. La libération de la contrainte élastique associée à l'effondrement local de la structure de la paragonite causerait ainsi une séparation mécanique des couches du minéral parallèlement au plan (001).

Dans cette thèse les échantillons ont été amaincis au FIB et imagés au STEM sous faisceau électronique de 30 kV. Pour tester l'effet de ce faisceau sur la structure de la muscovite, nous avons pris 3 images consécutives à 30 kV dans une même zone des lames extraites du grain HP-10D (M11). Nous avons pu constater que les défauts sont observables dès les premières images et que leur évolution sous le faisceau est très lente, voire nulle

(Annexe C, Fig. C.2). Si ces défauts étaient générés par le faisceau électronique, ils se formeraient également dans des muscovites de compositions similaires à celles étudiées lorsqu'observées dans les mêmes conditions. A titre de comparaison, une lame de même épaisseur extraite d'une muscovite du granite de Saint Sylvestre (Massif Central, France ; Scaillet et al., 1996) de composition similaire à celle étudiée, a été observée au STEM à 30 kV et ne présente aucun défaut visible (Annexe C, Fig. C.3). Ensemble, les deux tests excluent les irradiations par faisceaux d'ions et d'électrons comme principales causes des défauts observés, car ils auraient affecté les deux échantillons de la même manière.

Une autre source de défauts induits concerne l'irradiation sous flux neutronique (les images STEM ont été réalisées à partir de grains préalablement irradiés et cartographiés en Ar/Ar). Le flux de neutrons isotrope à l'échelle des cristaux et affecte la totalité du réseau cristallin. Cependant, en raison de la faiblesse des liaisons K-O par rapport aux autres liaisons du réseau cristallin, on pourrait envisager que les sites interfoliaires soient plus affectés par le flux neutronique que les autres sites du réseau. Envisageons le cas extrême où les défauts seraient formés suite au recul de ^{39}Ar produit par irradiation de ^{39}K. Ce mécanisme pourrait expliquer d'une part la différence de densité des défauts entre les zones riches en K et les zones pauvres en ce même élément, et d'autre part la présence des défauts dans la muscovite HP-10D (M11) (irradiée) ainsi que leur absence dans la muscovite de Saint Sylvestre (non irradiée). Cependant, la fraction d'atomes affectés par l'interaction neutronique reste largement inférieure au ppb aux niveaux de fluence employés (taux de conversion $^{39}\mathrm{K} \rightarrow {}^{39}\mathrm{Ar} = 2.7 \times 10^{-13}$ s^{-1}). Par ailleurs, la différence de la densité des défauts microstructuraux entre deux zones devrait être proportionnelle à celle de la concentration en K. Pourtant, alors que la teneur en K ne varie que de 10 % entre les zones riches et les zones pauvres, on compte au moins 100 fois plus de défauts visibles dans les lames des zones riches en K comparées à celles des zones pauvres. En outre, ce même type de défauts a été rapporté dans des micas potassiques non irradiés (e.g. Amouric, 1987 ; Goodwin et Wenk, 1990 ; Ahn et Buseck, 1998 ; Aslin et al., 2019), écartant donc ce mécanisme comme potentiel unique source des défauts dans les grains de muscovite étudiés.

A la lumière de ces observations, nous concluons que les défauts observés ne sont pas des artefacts mais véritablement des défauts primaires. L'amincissement et l'exposition des échantillons sous le faisceau électronique ont sans doute accentué la délamination

des échantillons mais à partir de défauts pré-existants. Le granite de Harney Peak étant peu ou pas déformé, ces défauts pourraient s'être développés très tôt dans son histoire (défauts de croissance). Ils pourraient s'être également formés en réponse à des contraintes mécaniques d'expansion/dilatation différentielle en joint de grain au cours du refroidissement du pluton dans son encaissant. De toute évidence, l'étroite corrélation spatiale entre ces défauts et les zones d'échanges chimiques indique un lien entre l'incorporation du K et/ou le départ du Na et les défauts observés. La question est donc de savoir si ce sont deux manifestations de la même cause ou la conséquence directe de l'un à l'autre. L'imagerie MET a révélé l'existence de domaines de feuillets différant par leur contraste et leur texture, reflétant donc des variations locales de la composition chimique. De tels domaines ont été rapportés ailleurs et sont interprétés comme étant le résultat de l'interdiffusion de cations interfoliaires tels que K et Na qui forment des nanodomaines de muscovite pures et de paragonite pures pendant la croissance du cristal (Shau et al., 1991 ; Livi et al., 2008). La présence préférentielle des défauts microstructuraux à l'interface interfaces entre les domaines peut être liée au développement d'une contrainte de cohérence due à l'inadéquation des paramètres de maille entre les feuillets de muscovite et ceux de la paragonite. Des exemples de défauts induits par l'interdiffusion K $\leftrightarrow$ Na sont connus dans les feldspaths alcalins (Neusser et al., 2012 ; Scheidl et al., 2014 ; Petrishcheva et al. 2019). Dans ces minéraux, les défauts (fractures rectilignes) sont créés suite à la variation de la composition chimique des feldspaths vers les deux pôles (potassique et sodique). D'après Scheidl et al. (2014), le développement de ces fractures est dû à la forte dépendance des paramètres de maille des feldspaths alcalins à la composition chimique. Tout gradient de composition résultant d'un échange de cations provoque une contrainte qui, une fois au-dessus d'un niveau critique, déclenche la fracturation du cristal. A titre d'hypothèse, et en l'absence d'évidence du contraire, nous suggérons ces mécanismes comme étant responsables de la formation des défauts microstructuraux observés.

3.6.3 Interprétation de la variation des âges

La cartographie in situ $^{40}Ar/^{39}Ar$ des muscovite de Harney Peak a révélé l'existence de gradients d'âges concentriques mais irréguliers, s'étalant sur 300 à 400 Myr. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer ce phénomène :

(i) la recristallisation (et la remise à zéro partielle ou totale) d'une partie du cristal

lors de réactions chimiques,

(ii) la perte de l'^{40}Ar par diffusion thermiquement activée associée soit à un refroidissement lent du granite, soit à une crise thermique postérieure au refroidissement initial,

(iii) la contamination par des quantités variables d'excès d'^{40}Ar.

Comme discuté précédemment, les réactions chimiques impliquant la dissolution / précipitation ou la rétromorphose contrôlée par les fluides peuvent remplacer une partie du cristal et donc potentiellement perturber la distribution spatiale de l'^{40}Ar préexistante, ou carrément la supprimer. Ces mécanismes sont souvent accompagnés par une complexité texturale à l'échelle du minéral. Ils sont généralement documentés dans des micas métamorphiques qui subissent une rééquilibration partielle lors de l'exhumation (Scaillet et al., 1990 ; Hames et Cheney, 1997 ; Scaillet, 1998 ; Di Vincenzo et al., 2004 ; Hames et al., 2008). Des tels mécanismes s'appliquent difficilement dans le cas des muscovites étudiées, qui sont automorphes avec des bordures bien préservées. L'observation au microscope optique montre des muscovites avec une texture grenue primaire et un aspect homogène exempt de transformations secondaires à la périphérie des grains. Les seules réactions observées en lame mince sont celles de la résorption des muscovites primaires par le liquide magmatique résiduel. Comme discuté précédemment, ces réactions, bien qu'ayant déstabilisé certaines muscovites, ont eu lieu très tôt dans l'histoire thermique du granite (à des températures magmatiques) et ne peuvent pas expliquer les âges jeunes ($<$ 1.40 Ga) mesurés dans les cristaux. En outre, comme déjà évoqué plus haut, le granite Harney Peak n'a pas interagi avec des fluides non-magmatiques depuis sa cristallisation (Nabelek et al., 1992a ; Nabelek et Ternes, 1997). Par conséquent, la perte d'^{40}Ar dans les grains étudiés ne peut être considérée comme résultant directement de réactions de déstabilisation.

La géométrie des gradients d'âge mesurés dans tous les grains étudiés est en accord avec les précédentes études de cartographie ^{40}Ar/^{39}Ar in situ des micas ignés qui suggèrent un transport intracristallin de l'^{40}Ar entraîné par la diffusion le long du plan (001) avec un fort contrôle des bordures de grains et des défauts microstructuraux internes (Phillips and Onstott, 1988 ; Onstott et al., 1991 ; Phillips, 1991 ; Hames and Hodges, 1993 ; Hodges et al., 1994 ; Hodges and Bowring, 1995). L'hypothèse d'un refroidissement lent post-intrusif du granite Harney Peak est largement étayée par les études antérieures menées dans la

partie Sud des Black Hills (Holm et al., 1997 ; Dahl et Foland, 2008). Celles-ci révèlent une zonéographie régionale des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ centrée sur le HPG avec des âges rajeunissant depuis l'encaissant vers le pluton sur une distance d'environ 50 km avec un gradient de 1.65 à 1.34 Ga. Cette distribution est interprétée comme résultant de l'ouverture et fermeture différentielle par diffusion de l'^{40}Ar en réponse à l'anomalie thermique induite par le pluton et son refroidissement lent dans l'encaissant. Ce refroidissement lent est également mis en évidence dans le granite grâce aux âges U/Pb sur monazite (Redden et al., 1990) et Rb/Sr sur muscovite (Riley, 1970). Nos résultats concourent avec ce modèle en révélant que la grande majorité des muscovites analysées présente une zonation prononcée avec les âges anciens proches de l'âge de la cristallisation du granite (1.715 ± 3 Ga) dans le cœur et un rajeunissement vers les bordures sur environ 300 à 400 Myr. Par ailleurs, si les gradients observés avaient été engendrés par une crise thermique postérieure à la cristallisation du HPG, il aurait fallu que des corps magmatiques d'âge $\leq$ 1.40 Ga se fussent mis en place à proximité du HPG. Cependant, les plutons d'environ 1.40 Ga les plus proches se trouvent à plus d'environ 200 km au sud-ouest de la zone d'étude (Holm et al. 1997), il est donc peu probable que le magmatisme à cette époque explique les gradients d'âge apparents observés dans les minéraux étudiés. De toute évidence, de tels gradients s'étalant sur plusieurs centaines de millions d'années sont à l'image des gradients intra-cristallins révélés dans d'autres plutons proches ou équivalents (Hodges et al., 1994 ; Hodges et Bowring, 1995) ; ils datent le refroidissement progressif du granite sur cet intervalle de temps.

Si les variations d'âge observées dans les minéraux étudiés étaient dues à l'incorporation post-cristallisation de ^{40}Ar provenant de l'environnement local des cristaux, la distribution spatiale des âges aurait révélé la présence des âges plus vieux sur les bordures (Phillips and Onstott, 1988). Or, dans la majorité des grains, notamment ceux du pluton principal et des échantillons HP-2A et HP-45B, les âges les plus jeunes sont situés sur les bordures. Dans les rares cas où des âges vieux sont observés sur les bordures de ces grains, ils semblent plus refléter la présence des bordures cassées plutôt qu'une incorporation de l'argon extérieur. En plus, les âges les plus anciens conservés dans ces grains sont proches de l'âge de mise en place du granite, excluant l'hypothèse d'un héritage d'^{40}Ar non radiogénique à la cristallisation. Ces observations nous permettent de considérer que les âges enregistrés dans les grains de ces échantillons ne sont pas affectés par un excès d'^{40}Ar. Une

exception notable concerne cependant les grains de l'échantillon HP-34C, provenant du pluton périphérique occidental (Fig. 3.7). Ceux-ci renferment tous des âges plus vieux que l'âge de cristallisation, indiquant soit une cristallisation à partir d'un magma ayant localement une fugacité élevée d'^{40}Ar ou l'incorporation post-cristallisation d'un excès d'^{40}Ar. Nous n'avons pas assez d'éléments pour trancher entre les deux hypothèses ; cependant, la localisation quasi-systématique des âges jeunes en bordure des grains plaide pour une cristallisation sous une forte pression d'^{40}Ar. Les différences entre la muscovite de cet échantillon et celles du pluton central sont également illustrées par leur composition. Les analyses chimiques montrent que les grains de muscovite de l'échantillon HP-34C sont considérablement plus riches en Si que ceux du pluton central (Fig. 3.9a).

A l'exception des grains de l'échantillon HP-34C qui présentent des âges plus anciens que l'âge d'intrusion (et que nous discutons en détail plus loin), les gradients d'âge observés à l'échelle des cristaux sont conformes avec la gamme d'âge établie régionalement par ailleurs. De la même façon que celle-ci, ils indiquent la fermeture progressive par diffusion post-cristallisation à l'échelle des grains individuels lors du refroidissement sub-solidus du pluton sur plusieurs centaines de millions d'années (Holm et al., 1997 ; Baker, 1998 ; Dahl et Foland, 2008).

3.6.4 Mécanismes de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite

La forme assez complexe des profils de concentration mesurés suggère que la migration de l'argon dans ces micas n'est pas contrôlée par un simple mécanisme de diffusion qui aurait produit des gradients d'âge uniformément concentriques le long du plan (001) doublés d'une corrélation directe entre la taille des cristaux et leurs âges intégrés (les cristaux les plus grands apparaissant les plus vieux). Non seulement les gradients observés sont géométriquement plus complexes, mais une telle corrélation avec la taille n'est pas observée (Fig. 3.14). Le mécanisme de diffusion régissant la fermeture progressive et différentielle des grains est manifestement plus complexe tant du point de vue cinétique que géométrique. Compte tenu de l'hétérogénéité chimique et de la présence des défauts microstructuraux documentés dans les chapitres précédents, la cause doit être recherchée au niveau d'un contrôle chimique et/ou microstructural de la diffusion effective.

La perte par diffusion volumique de l'^{40}Ar peut varier spatialement avec la composition chimique comme suggéré dans la littérature, notamment à travers le rapport Fe/Mg et

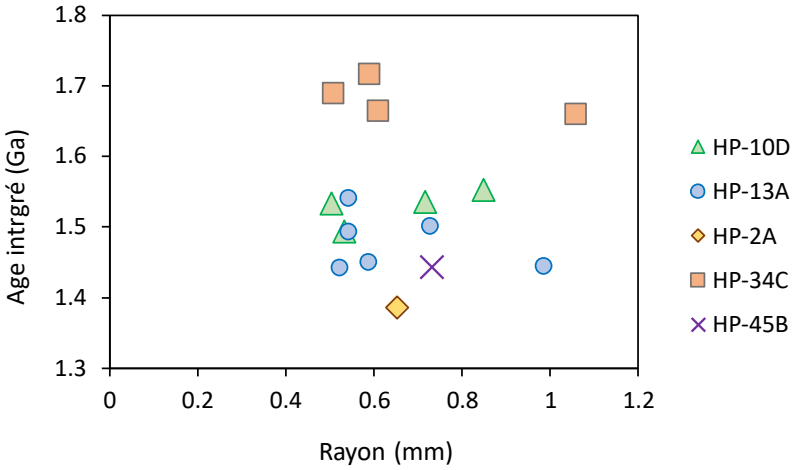


FIG. 3.14 – *Diagramme montrant l'absence de corrélation entre le rayon des cristaux et leur âge intégré.*

la substitution de Tschermack (e.g. Norwood, 1974 ; Harrison et al., 1985 ; Scaillet et al., 1992). Nos données couplées $^{40}Ar/^{39}Ar$ et microchimie intracristalline indiquent que la substitution Na-K pourrait aussi rentrer en jeu. Ainsi, la perte plus prononcée de l'^{40}Ar dans les zones appauvries en Na pourrait s'expliquer par une diffusivité plus élevée dans ces zones par rapport aux zones relativement riches en Na. Les calculs atomistiques (Chapitre 6) montrent que l'énergie (barrière) de migration de l'^{40}Ar dans la muscovite augmente (i.e., la diffusion est plus lente) avec la concentration en Na. Cependant, nos calculs montrent que cet effet devient significatif pour des concentrations de Na supérieures à 0.25 a.p.f.u, largement supérieures aux concentrations mesurées dans les muscovites de Harney Peak (0.07 a.p.f.u). Même si le couplage $^{40}Ar/^{39}Ar$-composition est parlant (Fig. 3.11), ce phénomène ne peut pas à lui seul expliquer les hétérogénéités de gradient observées.

Les défauts microstructuraux jouent un rôle majeur dans la perte par diffusion dans la mesure où ils réduisent la distance effective de diffusion soit à travers la taille effective du volume de diffusion ou par le truchement de chemins de diffusion rapide accélérant l'échappement de l'^{40}Ar hors du cristal (courts-circuits de diffusion). Le premier mécanisme, invoqué par Lovera et al. (1989) dans un modèle de diffusion multi-domaines (MDD, multi-domains diffusion), fragmente le cristal en plusieurs sous-domaines de tailles différentes qui n'interagissent pas entre eux, les sous-domaines les plus grands étant les plus rétentifs (cf. Dodson, 1973). Un autre cas de figure envisage la diffusion de l'^{40}Ar contrôlée par une superposition de mécanismes incluant la diffusion volumique et la diffusion via des chemins de diffusion rapide (Diffusion multi-chemins ; Lee, 1995). A la différence du modèle MDD, les défauts n'isolent pas des sous-domaines. Ils agissent dans

un continuum qui favorise collectivement (macroscopiquement) la mobilité de l'Ar vers l'extérieur du minéral. Celui-ci est considéré dans son intégrité (i.e., avec sa taille physique externe) mais se comporte comme s'il possédait deux (ou plusieurs) sous-réseaux, l'un plus diffusif que l'autre avec un (ou plusieurs) coefficient(s) d'échange entre ceux-ci.

La correspondance spatiale dans les grains étudiés entre les zones à forte densité de défauts et les zones aux âges jeunes d'une part, et réciproquement (Fig. 3.12), milite en faveur d'un modèle mixte Diffusion Volumique + défauts. Sous cette hypothèse, la question revient à savoir (i) si ces défauts se sont formés de façon concomitante ou antérieure à la fermeture de la diffusion de l'Ar et (ii) s'ils sont étendus (distribués) ou localisés à l'échelle des grains (i.e., interconnectés entre eux et avec les bordures du cristal). Nous avons montré plus haut que la genèse de ces défauts est intimement liée à l'interdiffusion K $\leftrightarrow$ Na, qui ne peut avoir eu lieu qu'à des températures sus-solidus très tôt dans l'histoire thermique du granite HPG (Section 3.6.1). L'interconnexion entre les défauts est difficile à établir (Yund et al., 1981, 1989 ; Yurimoto et al., 1989 ; Kramar, 2002) et nos données (images TEM et STEM) ne nous permettent pas de l'établir. Cependant, à grossissement croissant, les images MET (Fig. 3.12d) révèlent des défauts de plus en plus petits. Si les gros défauts, bien visibles, apparaissent isolés, ceci n'exclut pas qu'il y ait un réseau interconnecté de défauts de beaucoup plus petite taille. En retournant l'argument, l'absence absolue d'interconnexion conduirait à une rétentivité accrue du système par un phénomène de piégeage de l'argon. Ce n'est pas ce qui est observé et l'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il existe une interconnectivité des défauts entre eux et avec les bordures.

Les défauts peuvent conditionner un comportement en multi-domaines ou en diffusion multi-chemins suivant leur typologie (extension, distribution, densité). Le modèle de diffusion multi-domaines suppose que ceux-ci n'interagissent pas et se comportent indépendamment les uns des autres, près ou loin de la bordure physique des grains. Nous avons testé cette éventualité en rapportant les âges maximums piégés par les grains dans lesquels les âges ont été mesurés sur un même plan en fonction du pourcentage total des zones riches en défauts (arbitrairement estimé à partir de la proportion des zones comportant des âges < 1.45 Ga). Le résultat obtenu (Fig. 3.15) révèle une corrélation négative entre l'âge maximum enregistré et le pourcentage de zones riches en défauts. Comme l'indiquait déjà la zonation cœur-bordure générale et commune à la plupart des grains,

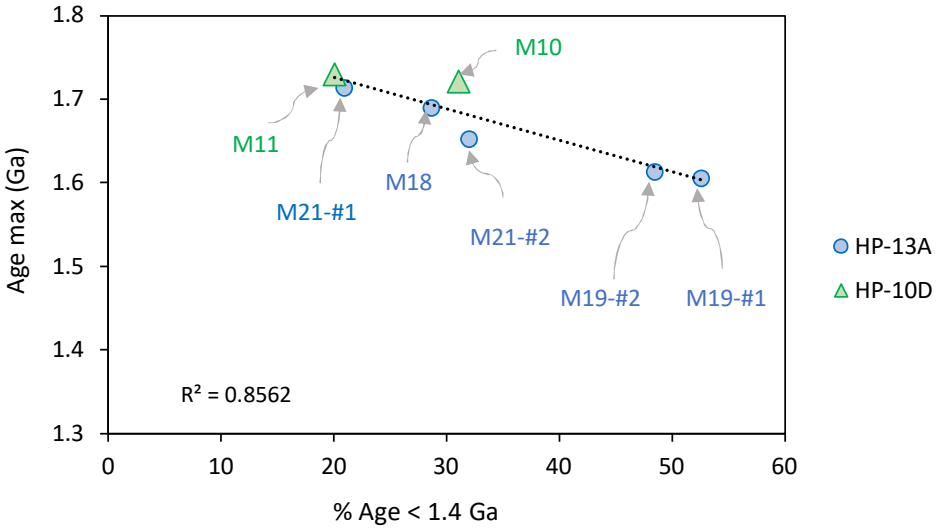


FIG. 3.15 – *Anti-corrélation entre l'âge maximum enregistré et le pourcentage des zones riches en défauts dans les grains.*

ceci indique clairement une interaction entre les cœurs des cristaux et les régions proches des bordures. Cette dynamique d'échange à l'échelle du cristal permet d'écarter la diffusion multi-domaines comme mode de diffusion exclusif. Le continuum spatial impliqué dans le modèle de diffusion multi-chemins apparaît donc comme l'alternative la plus plausible pour expliquer l'irrégularité des gradients d'âge à l'échelle des cristaux à travers une diffusion simultanée de l'^{40}Ar dans le réseau cristallin (diffusion volume) et les défauts microstructuraux (chemins de diffusion rapide) court-circuitant le trajet vers l'extérieur du cristal. En raison de son grand rayon atomique (1.9 Å) par rapport à celui du Potassium (1.33 Å), l'^{40}Ar privilégie les sites de moindre énergie potentielle que constituent les défauts microstructuraux (dislocations, défauts d'empilements, microclivages, etc. ; Lee, 1995). Avec un contraste de diffusivité de plusieurs ordres de grandeur plus rapide dans les défauts par rapport au réseau cristallin (Kramar et al. 2003), cet effet de "capture + transport" pourrait expliquer les irrégularités spatiales en ^{40}Ar/^{39}Ar observées entre les zones à forte et faible densité de défauts.

3.6.5 Modélisation numérique de la diffusion de l'^{40}Ar

A partir du constat que les gradients de concentration d'^{40}Ar observés dans les grains de muscovite sont la résultante d'un mécanisme mixte DV + DMC (Diffusion Volumique + Diffusion Multi-Chemins), nous explorons ci-après un modèle numérique simulant ces

effets sur la durée du refroidissement lent du HPG et de son encaissant. Cette approche permet, d'une part, de tester et contraindre les paramètres de diffusion volumique qui reproduisent le mieux la gamme des âges mesurés. D'autre part, elle permet de quantifier les effets (donc la densité ou fraction) des chemins de diffusion rapide sur la géométrie de diffusion à l'échelle du cristal telle que déduite empiriquement des cartes $^{40}Ar/^{39}Ar$ in situ.

Configuration du modèle et conditions aux limites

La diffusion multi-chemins est classiquement approchée par des modèles d'ensemble ("bulk") 1-D décrivant la diffusion couplée dans un milieu contenant deux familles de chemins de diffusion avec des diffusivités différentes et un coefficient d'échange (Hart, 1957 ; Lee et Aldama, 1992 ; Lee, 1995 ; Kramar et al., 2003). Nous développons un modèle 2D, fondé sur la méthode des éléments finis, tirant parti de la caractérisation spatiale des variations intracristallines en $^{40}Ar/^{39}Ar$, directement observées dans les grains étudiés. La migration de l'^{40}Ar dans les micas ayant lieu préférentiellement au niveau l'interfoliaire (Hames et Bowring, 1994 ; ce travail), nous restreignons le modèle à la diffusion le long du plan (001). L'équation de diffusion modélisée est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t)\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) + S(t) \tag{3.1}$$

où C est la concentration de l'^{40}Ar, $D(t)$ est le coefficient de diffusion, et $S(t)$ est le terme de production d'^{40}Ar, donné par :

$$S(t) = \lambda_e \, {}^{40}\mathrm{K}_0 \exp(-\lambda t) \tag{3.2}$$

où $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-1}$ Ga^{-1} (Steiger and Jäger, 1977) est la constante de désintégration de ^{40}K en ^{40}Ar, $\lambda = 5.543 \times 10^{-1}$ Ga^{-1} est la constante de désintégration totale de ^{40}K, et $^{40}K_0$ est la concentration initiale de ^{40}K at t=0.

L'histoire thermique du HPG considérée dans ce modèle (Fig. 3.16) est déduite des chronomètres indépendants (Dahl et Foland, 2008) et approchée par l'équation empirique :

$$T(t) = 272 \exp(-0.04t) - 0.409t + 478 \tag{3.3}$$

avec T en Kelvin et t en Ga. Le terme exponentiel décrit un refroidissement statique in situ par conduction dans les roches encaissantes suivi d'un refroidissement en régime permanent (linéaire) dans la croûte au fur et à mesure de son exhumation (cf. discussion dans

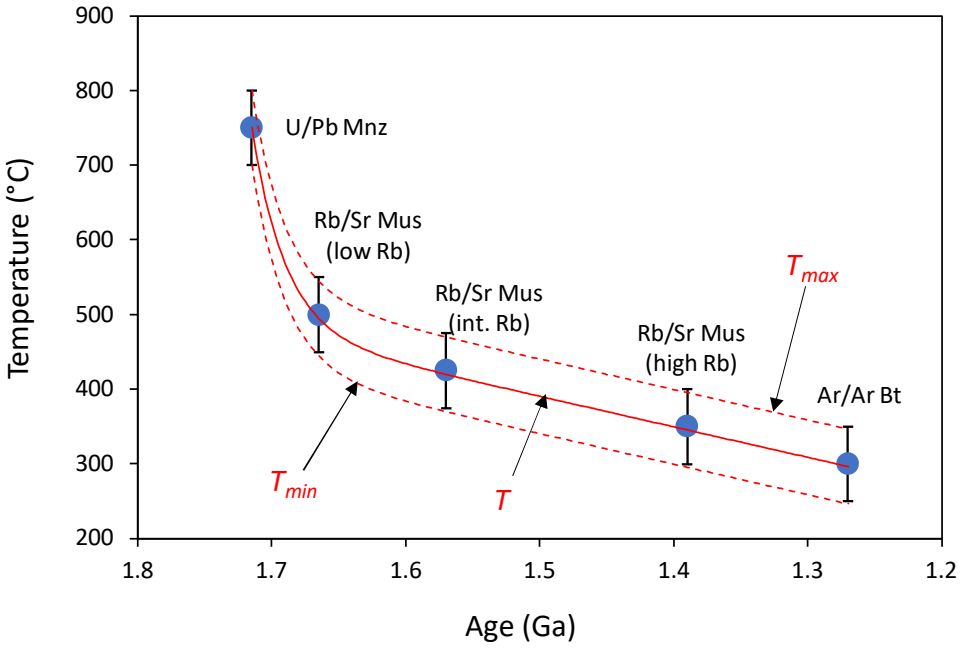


FIG. 3.16 – *Courbes de refroidissement utilisées dans le modèle numérique.*

Dahl et Foland, 2008). Nous considérons également les courbes T_{min} et T_{max} correspondant à la translation de la courbe T de +50°C et -50°C, conformément à l'incertitude proposée par Dahl et Foland (2008). $S(t)$ est supposé homogène dans tout le cristal, même dans les zones à forte densité de défauts. Puisque la mise en place du granite a été suivie d'une période prolongée de quiescence tectonique avec peu d'exhumation/érosion (Holm et al., 1997), nous considérons la pression comme constante dans l'intervalle simulé. Son effet n'est pas directement pris en compte dans les modèles, les résultats obtenus (paramètres de diffusion) sont calculés pour une pression d'environ 4 kbar.

Nous ne modélisons que les grains dépourvus d'excès d'^{40}Ar (échantillons HP-10D et HP-13A). Nous considérons donc que la concentration de ^{40}Ar est initialement nulle dans les cristaux et qu'elle reste nulle au niveau des bordures tout au long de l'intervalle de refroidissement modélisé. La diffusion a été modélisée via le logiciel *Matlab*. La géométrie 2D de chaque grain a été construite à l'aide de l'interface graphique *Pdetool*. Le maillage, les conditions limites ainsi que les conditions initiales ont été implémentés respectivement via les fonctions intégrées *generateMesh*, *applyBoundaryCondition* et *setInitialConditions*. Le coefficient de diffusion a été défini via la fonction *specifyCoefficients* et l'équation de diffusion a été résolue à l'aide du solver *solvepde*. La concentration d'^{40}Ar calculée a été

convertie en âge apparent A à l'aide de l'équation :

$$Age = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_e} \frac{C}{K} \right) \tag{3.4}$$

où $C(t)$ et $K(t)$ représentent respectivement la concentration de l'^{40}Ar et de ^{40}K au temps t.

Evaluation des paramètres de diffusion volumique (E_v, D_0^v)

Les grains modélisés n'étant pas des cristaux parfaits dépourvus de défauts microstructuraux (et présentant des contours d'âges parfaitement concentriques), notre approche consiste à modéliser la diffusion de l'^{40}Ar dans les grains qui ont conservé le mieux les gradients concentriques en préservant un cœur d'âges proches de l'âge de cristallisation du granite (1.715 Ga). Cet âge est préservé dans quatre grains du pluton central dépourvus d'excès d'^{40}Ar : trois grains de l'échantillon HP-10D (Fig. 3.5) et le split #1 du grain HP-13A (M21) (Fig. 3.6e). La préservation de l'âge de cristallisation dans ces grains indique que la diffusion volumique a suffisamment été ralentie dès le début du refroidissement. Ainsi, une limite supérieure de la diffusion volumique de l'^{40}Ar dans la muscovite peut être estimée en calculant la diffusivité maximale de l'^{40}Ar qui permet de préserver l'âge de cristallisation dans le cœur des cristaux.

Nous nous sommes focalisés sur le grain HP-10D (M11) (Fig. 3.5d), qui préserve en son coeur l'âge de 1.73 ± 0.03 Ga. Ce grain est un candidat de choix car, en plus de présenter des gradients plutôt concentriques centrés sur l'âge de cristallisation, il a conservé ses bordures originelles et a une taille représentative de l'ensemble des grains. Les paramètres de diffusion E_v et D_0^v ont été estimés selon une approche empirique directe, c-à-d en résolvant l'équation (3.1) avec divers couples E_v - D_0^v et en comparant les résultats du modèle avec ceux mesurés dans les grains. Dans ce cas-ci, le coefficient de diffusion D dans l'équation (3.1) correspond au coefficient de diffusion volumique D_v et est donné par :

$$D = D_v = D_0^v \exp \left(- \frac{E_v}{RT} \right) \tag{3.5}$$

Nous avons considéré des énergies d'activation comprises entre 40 et 70 kcal/mol, une gamme d'énergies d'activation typiques rapportées pour la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas, y compris la biotite et la phlogopite (Robbins, 1972 ; Giletti, 1974 ; Harrison et al., 1985 ; Hames et Bowring, 1994 ; Grove et Harrison, 1996 ; Kirschner et al., 1996 ; Harrison

et al., 2009 ; Forster et Lister, 2014). Pour chaque valeur de E_v, nous avons déterminé la valeur maximale de D_0^v qui permette de préserver l'âge de 1.70 Ga dans le cœur du cristal (considéré comme la limite inférieure de l'âge de piégé au coeur). Les différents couples déterminés sont rapportés dans le tableau 3.2 et les coefficients de diffusion correspondants sont tracés dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. 3.17a). Ces paramètres définissent un domaine de diffusivité (zone en orange dans la figure 3.17a) qui s'étend vers $logD = -\infty$ car les coefficients de diffusion plus bas permettent également de conserver l'âge de cristallisation dans le coeur du cristal. Un écart minimum de 2 ordres de grandeurs existe entre ces diffusivités empiriques et celles rapportées dans la littérature (Hames et Bowring, 1994 ; Kirschner et al., 1996 ; Harrison et al., 2009), lesquelles surestiment considérablement la diffusivité de l'^{40}Ar dans la muscovite. Par ailleurs, la modélisation de la diffusion volumique de l'^{40}Ar avec ces différents couples (E_v, D_0^v) estimés empiriquement génère

TABLE 3.2 – *Couples (E_v - D_0^v) modélisés qui permettent de préserver l'âge du coeur. La gamme de D_0^v entre parenthèses représente l'incertitude de 50 °C sur l'histoire thermique.*

E_v (kcal.mol^{-1})	D_0^v (cm^2/s)	
40	8×10^{-9}	$(2 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-9})$
42	2×10^{-8}	$(6 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-9})$
44	9×10^{-8}	$(3 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-8})$
46	3×10^{-7}	$(9 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-8})$
48	8×10^{-7}	$(3 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-7})$
50	3×10^{-6}	$(1 \times 10^{-5} - 6 \times 10^{-7})$
52	1×10^{-5}	$(5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-6})$
54	2×10^{-5}	$(2 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-6})$
56	5×10^{-5}	$(8 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5})$
58	8×10^{-5}	$(2 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-5})$
60	6×10^{-4}	$(8 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4})$
62	2×10^{-3}	$(3 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-4})$
64	9×10^{-3}	$(9 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3})$
66	3×10^{-2}	$(3 \times 10^{-1} - 4 \times 10^{-3})$
68	9×10^{-2}	$(9 \times 10^{-1} - 9 \times 10^{-3})$
70	3×10^{-1}	$(3.00 - 3 \times 10^{-2})$

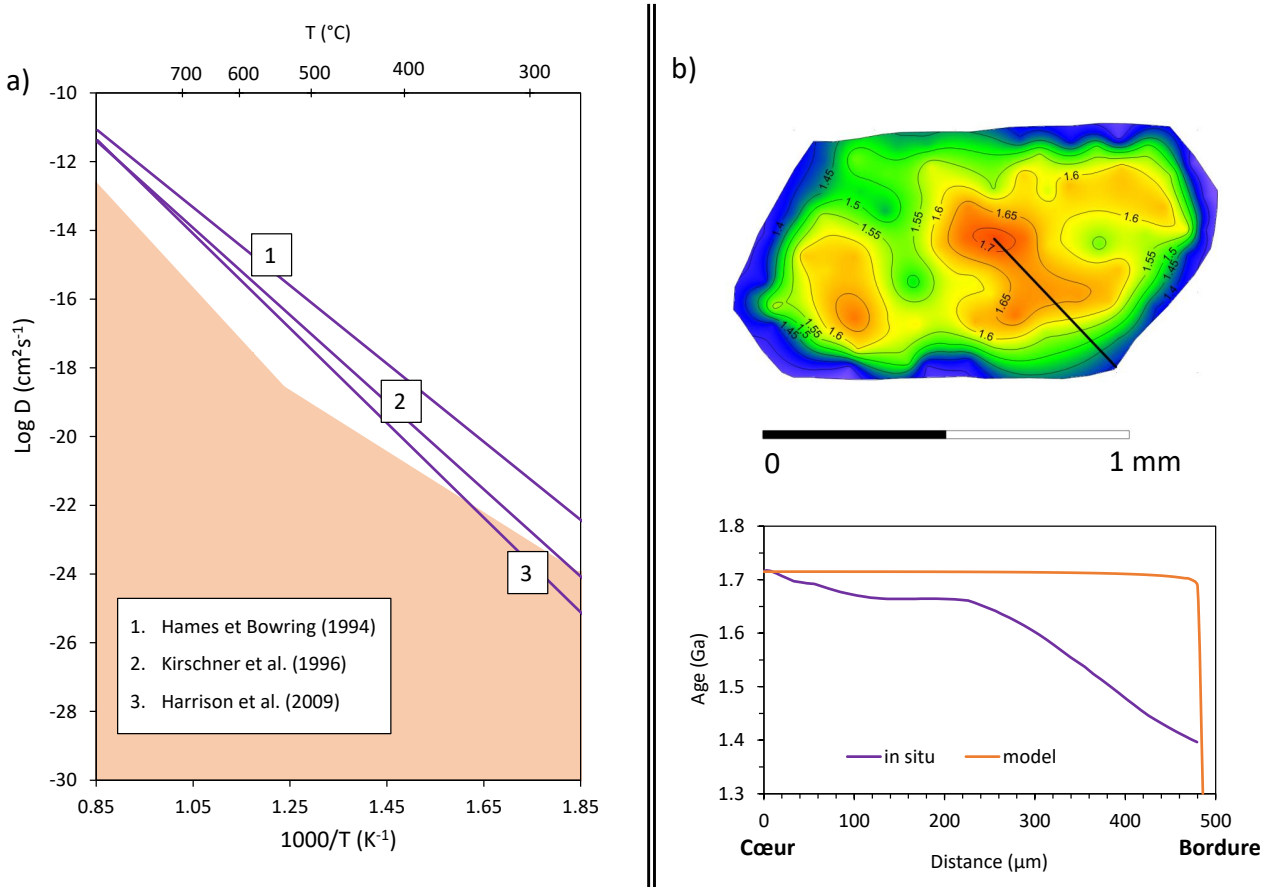


FIG. 3.17 – *a) Diagramme d'Arrhénius illustrant le domaine de diffusivité permettant de préserver les âges au cœur du cristal (zone en orange). Les paramètres de la littérature sont donnés pour comparaison. Ils surestiment la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas. b) Profil coeur-bordure obtenu avec les couples (E_v, D_0^v) déterminés empiriquement.*

des distributions d'âge identiques, caractérisées par un profil cœur – bordure horizontal (Fig. 3.17b). Ceci implique une diffusivité spatialement variable et renforce l'hypothèse de la diffusion multi-chemins spatialement contrôlée par la densité de défauts.

Evaluation semi-quantitative de l'effet des défauts microstructuraux

Nous testons cette hypothèse à travers un modèle dans lequel l'^{40}Ar diffuse à la fois dans le réseau et via les défauts microstructuraux. Le coefficient de diffusion D dans l'équation (3.1) correspond dans ce cas-ci à un coefficient de diffusion effectif D_{eff}, qui combine à la fois la composante volumique et celle imputable aux défauts :

$$D = D_{eff} = fD_d + (1 - f)D_v \tag{3.6}$$

D_v, D_d et f sont respectivement le coefficient de diffusion volumique, le coefficient de diffusion dans les défauts et la fraction volumique des défauts. Puisque f est trop petit

TABLE 3.3 – *Valeurs de fD_0^d utilisées dans les modèles*

Grain	Zone	fD_0^{d} (cm^2/s)
HP-10D (M11)	1	3×10^{-5}
	2	1×10^{-6}
	3	2×10^{-4}
	4	6×10^{-5}
	5	2×10^{-5}
HP-13A (M19)-#1	1	6×10^{-4}
	2	6×10^{-6}
	3	1×10^{-3}
	4	3×10^{-3}
	5	2×10^{-3}
HP-13A (M19)-#2	1	3×10^{-4}
	2	6×10^{-6}
	3	5×10^{-4}
	4	5×10^{-4}
HP-13A (M21)-#2	1	3×10^{-4}
	2	2×10^{-6}
	3	2×10^{-2}
	4	6×10^{-6}
	5	2×10^{-4}
	6	6×10^{-6}

et que D_v est trop faible pour produire une perte significative de l'^{40}Ar, l'équation (3.7) se réduit à :

$$D_{eff} = fD_d = fD_0^d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \tag{3.7}$$

La diffusivité de l'^{40}Ar dans les défauts microstructuraux est mal contrainte, mais on considère qu'elle suit la loi d'Arrhénius avec des énergies d'activation grossièrement estimées à 40 - 45 kcal/mol (Lee, 1995 ; Kramar, 2002). Dans ce travail, nous considérons $E_d = 45$ kcal/mol. Les simulations ont été réalisées pour le grain HP-10D (M11), les deux splits du grain HP-13A (M19) et le split #2 du grain HP-13A (M21). La variation spatiale de la diffusivité de l'^{40}Ar est prise en compte en délimitant des sous-zones dans les cristaux

conformément aux cartes d'âges et cartes de composition (Na). Dans chaque sous-domaine fD_0^d a été ajusté pour reproduire la distribution spatiale d'^{40}Ar. Les valeurs de fD_0^d attribuées aux différentes zones sont rapportées dans le tableau 3.3. Pour une meilleure comparaison avec les cartes in situ, les cartes d'âges générées par *Matlab* ont été formatées dans *Surfer® 13*. Afin d'obtenir la même résolution, seuls les nœuds correspondant aux positions des points de mesure in situ ont été utilisés comme valeurs d'entrée dans *Surfer® 13*. Les résultats sont rapportés dans la figure 3.18. Pour chaque grain nous présentons (i) la carte d'âges in situ, (ii) un schéma illustrant les différentes zones considérées, (iii) la carte d'âges simulée et (iv) un profil-type comparant directement les variations d'âge entre les observations et la modélisation.

La figure 3.18 montre que les simulations produisent une distribution spatiale des âges globalement en accord avec les cartes in situ. Les profils intracristallins montrent également une très bonne concordance entre les âges préservés dans les cartes in situ et ceux générés par la simulation. Dans certains cas, les âges les plus anciens ne sont pas ou mal reproduits (e.g. grain HP-10D (M11), Fig. 3.18a). Le bon accord global entre les résultats des simulations (distribution spatiale, gamme d'âges, fraction volumique des défauts microstructuraux) et les mesures et observations in situ apporte un complément quantitatif et objectif à l'hypothèse de diffusion multi-chemins parallèle au plan (001) dans les grains étudiés. Puisque la perte de ^{40}Ar via la diffusion volumique est quasi nulle (Fig. 3.17b), les pertes observées dans les grains étudiés résultent donc essentiellement de la diffusion de l'^{40}Ar via les défauts microstructuraux. Le pourcentage d'^{40}Ar perdu via les défauts peut être estimé via la différence entre l'âge de cristallisation et l'âge moyen des grains. On l'estime à 11 % dans le grain HP-10D (M11), 12 % dans le split #2 du grain HP-13A (M21) et 15 % dans les deux splits du grain HP-13A (M19). Ces résultats quantifient l'impact que les défauts microstructuraux peuvent avoir sur la perte d'^{40}Ar dans la muscovite et celle-ci est considérable.

3.7 Conclusions

La diffusion de l'^{40}Ar a été étudiée, à travers la cartographie in situ des âges ^{40}Ar/^{39}Ar combinée à des analyses chimiques et microstructurales, dans des grains de muscovite du granite Harney Peak, lequel a connu un refroidissement lent pendant plusieurs centaines

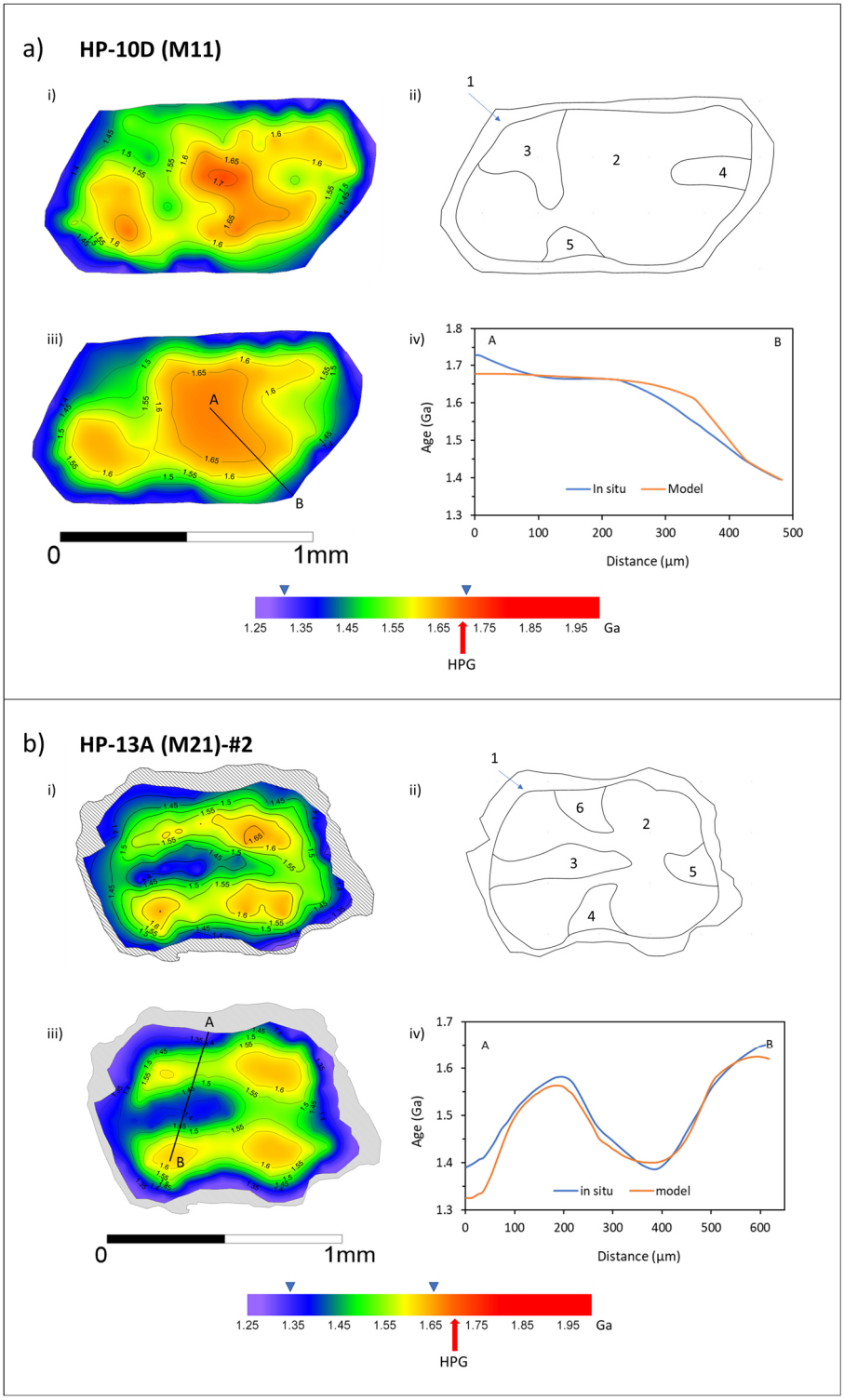


FIG. 3.18 – *Résultats de la modélisation de la diffusion multi-chemins. Pour chaque grain : i) carte d'âges in situ, ii) schéma illustrant les différentes zones auxquelles les fractions volumiques variables ont été attribuées, iii) carte d'âges modélisée, iv) profil comparant les variations d'âge entre les observations et la modélisation.*

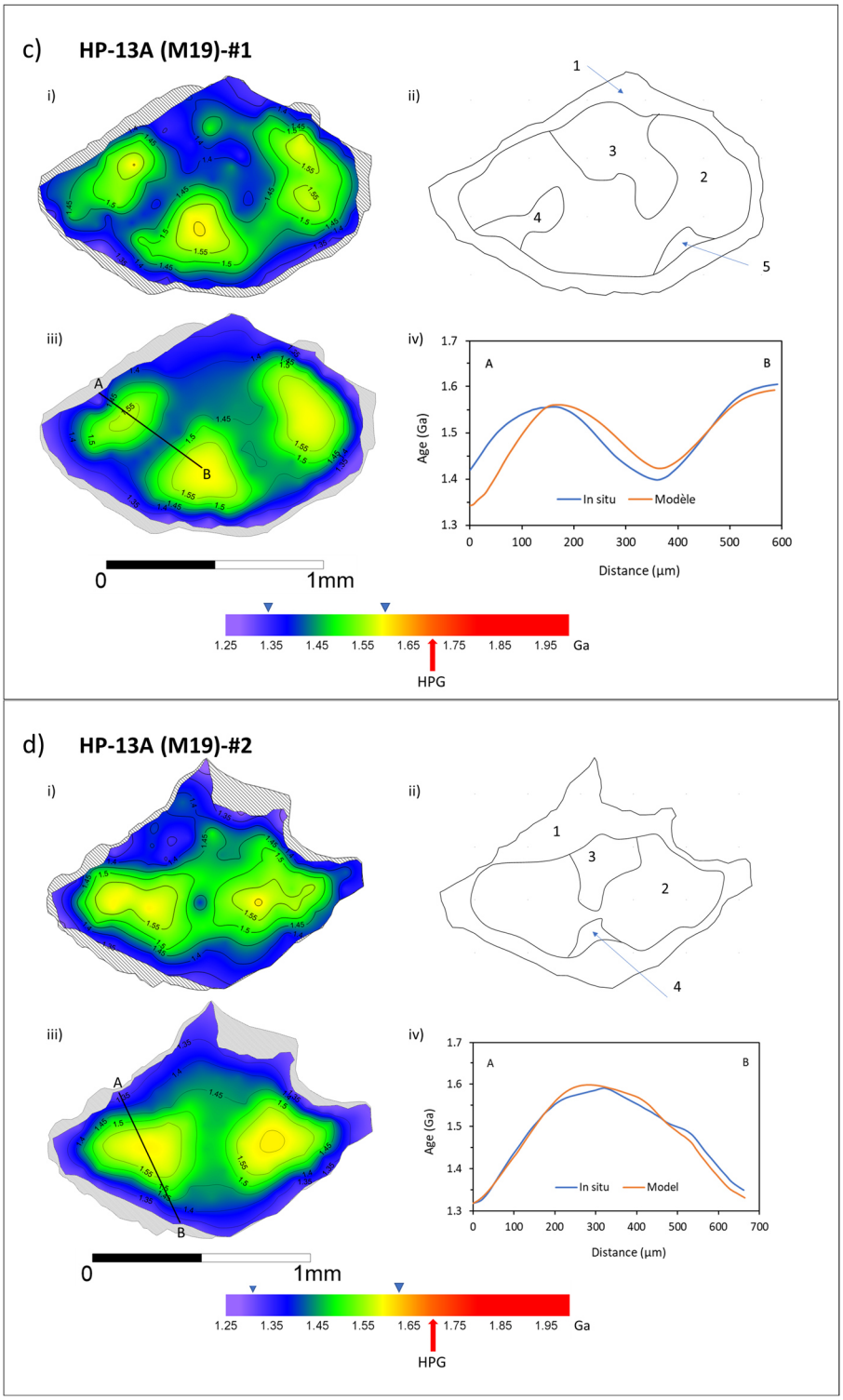


FIG. 3.18 – *(Suite)*

de millions d'années. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous :

(1) Les analyses in situ révèlent la présence d'une mosaïque de sous-domaines séparés par des zones à forte diffusivité, de forme et étendue variables. Les âges maximums préservés dans ces sous-domaines sont indépendants de leur taille, mais varient

linéairement avec la proportion des zones à forte diffusivité. Ceci indique une interaction entre les sous-domaines et les autres zones du cristal, et diffère la conception de sous-domaines appliquée dans la théorie de la diffusion multi-domaines (MDD), qui implique un comportement indépendant (non-interactif) des sous-domaines.

(2) La combinaison de la cartographie in situ avec les analyses chimiques et microstructurales révèle l'existence d'une étroite corrélation spatiale entre les zones aux âges jeunes, les zones chimiquement hétérogènes (appauvries en Na et enrichies en K) et les zones à forte densité de défauts microstructuraux. Ces défauts sont engendrés par l'interdiffusion K $\leftrightarrow$ Na dans les stades tardi-magmatiques. Ils ont ensuite servi comme chemins de diffusion rapide à l'^{40}Ar, accélérant sa perte hors des cristaux via la diffusion multi-chemins.

(3) Les simulations numériques indiquent que la diffusion volumique de l'^{40}Ar dans les muscovites de Harney Peak est plus lente que communément admis. Elles soutiennent en revanche l'hypothèse de perte d'^{40}Ar par diffusion couplée (volumique + multi-chemins). La contribution macroscopique des défauts microstructuraux à la perte d'^{40}Ar est estimée jusqu'à 15 %. Ces estimations, aussi approchées soient-elles, sont le reflet d'une réalité documentée in situ sur des échantillons naturels rarement étudiés avec un tel soin et une telle batterie de techniques. Elles montrent que les défauts microstructuraux, même dans des grains non déformés, ont un impact considérable sur la mobilité de l'^{40}Ar dans la muscovite.

Partie II

Approche théorique

Chapitre 4

Modélisation moléculaire

4.1 Introduction

Les sciences physiques, dont la Géologie, sont caractérisées par une interaction entre les observations, les expériences menées en laboratoire et la théorie. Les expériences reproduisent les phénomènes physiques dans des conditions contrôlées, dans le but de tester les hypothèses émises sur la base des observations et de fournir des paramètres quantitatifs destinés à nourrir les modèles théoriques. Cependant, les expériences souffrent parfois des limitations liées à l'impossibilité de contrôler certains paramètres affectant les résultats, ou à l'impossibilité d'accéder à certaines échelles de la matière (e.g. l'échelle atomique). Ces limitations sont dans certains cas (e.g. accès à l'échelle atomique) franchies grâce à la modélisation moléculaire. Ces méthodes de simulation atomistiques modélisent les propriétés des systèmes à l'échelle atomique et nous permettent d'améliorer notre compréhension des systèmes macroscopiques.

Il existe plusieurs méthodes de simulation atomistique, chacune présentant des avantages et des inconvénients. Les méthodes "ab-initio" ou "premiers principes" permettent d'accéder de manière rigoureuse à la structure électronique qui régit une grande partie des interactions entre atomes (Schleder et al., 2019). Ces méthodes sont fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT). Elles ont l'avantage de fournir des résultats très précis mais ont un coût de calcul très élevé. La dynamique moléculaire a une approche plus globale et heuristique (ou empirique) qui consiste à étudier les trajectoires d'un système d'atomes en interaction, en appliquant les lois de la mécanique

newtonienne. Les atomes sont considérés comme des masses ponctuelles dont les mouvements sont déterminés par l'ensemble des forces que les autres atomes exercent sur eux. Bien qu'elle nécessite un coût de calcul moins important que celui exigé par les méthodes ab-initio, la précision des résultats obtenus dépend étroitement de la capacité du champ de force utilisé à reproduire le comportement du système étudié. Enfin, les méthodes Monte-Carlo permettent de reproduire de manière artificielle un phénomène aléatoire par des simulations stochastiques basées sur l'utilisation des nombres aléatoires. Ces simulations génèrent un ensemble de configurations représentant le système et permettent de calculer les grandeurs thermodynamiques par une estimation de la valeur moyenne des configurations générées. Elles ont l'avantage de pouvoir simuler les systèmes atomiques sur des temps d'intégration longs et sont donc moins coûteuses numériquement du point de vue de la représentativité de l'état simulé fini.

Ces méthodes de simulation atomistiques ont été largement appliquées à l'étude de la diffusion dans les solides dans le domaine des sciences des matériaux. Cependant, depuis quelques années, de plus en plus d'études commencent à les exploiter à des fins géologiques – en particulier en thermochronologie. Par exemple, pour une meilleure quantification thermochronologique de divers phénomènes géologiques de subsurface, les comportements diffusifs de l'hélium et du néon ont été étudiés dans plusieurs types de minéraux (Hématite, goethite, zircon, apatite) par une approche multi-échelle combinant la DFT et la méthode Monte Carlo cinétique (Djimbi et al., 2015 ; Balout et al ; 2017a, 2017b ; Gerin et al., 2017 ; Bassal et al., 2020 ; Gautheron et al., 2020). Par ailleurs, Wang et al. (2020) ont également étudié par la DFT la diffusion des nobles gaz (He, Ne, Ar, Kr, Xe) dans des minéraux hydratés impliqués dans les zones de subduction, afin de quantifier l'efficacité du recyclage des gaz rares pendant la subduction. Dans cette thèse, nous avons étudié la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas à l'échelle atomique via les simulations de dynamique moléculaire mais également par application de la théorie de l'état de transition. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les fondamentaux de ces deux méthodes.

4.2 Dynamique moléculaire

4.2.1 Principe

La dynamique moléculaire classique consiste à simuler la trajectoire d'un système de particules (atomes et/ou molécules) dans le temps en résolvant les équations de mouvement de Newton (Allen et Tildesey, 1989 ; Frenkel et Smith, 2002 ; Rapaport, 2004). Elle repose sur trois hypothèses majeures : (i) les particules ont une vitesse faible par rapport à celle de la lumière, (ii) le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux et (iii) le mouvement des atomes est décrit par la mécanique newtonienne. Les particules constituant le système sont traitées comme des particules ponctuelles décrites par un hamiltonien classique, composé d'un terme d'énergie cinétique dépendant de la quantité de mouvement des particules et d'un terme d'énergie potentielle fonction de la position des particules :

$$H = \sum_{i}^{N} \frac{p_i}{2m_i} + V(r_i) \tag{4.1}$$

où N est le nombre de particules, p_i, m_i et r_i sont respectivement le moment, la masse et la position de la particule i. L'énergie potentielle $V(r_i)$ décrit l'interaction entre les particules et dépend de leurs positions. En différenciant l'équation (4.1), les équations d'Hamilton (également appelées équations canoniques du mouvement) sont obtenues :

$$\dot{r_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \tag{4.2}$$

$$\dot{p_i} = -\frac{\partial H}{\partial r_i} \tag{4.3}$$

De ces équations découle la deuxième loi de Newton qui relie la force totale f_i exercée sur une particule i et son accélération a_i. Celle-ci est donnée par :

$$f_i = m_i a_i = -\frac{\partial V(r_i, r_2, ..., r_N)}{\partial r_i} \tag{4.4}$$

Par conséquent, la seule information requise pour les calculs est l'énergie potentielle. Lorsqu'un état initial est connu, l'équation de Newton est intégrée numériquement afin de déterminer les trajectoires des particules dans l'espace des phases. Dès lors que le système étudié possède un nombre suffisamment grand d'espèces, il est possible, en effectuant des moyennes sur les trajectoires, de calculer les propriétés à l'équilibre du système (grandeurs thermodynamiques, propriétés dynamiques et structurales, etc.) mais également d'étudier

des processus hors équilibre tels que le transport thermique, l'évolution microstructurale, etc. (Brault, 2002).

4.2.2 Potentiels interatomiques

La qualité des trajectoires d'un ensemble d'atomes dépend essentiellement de l'exactitude du modèle d'interactions atomique choisi (le champ de force en dynamique moléculaire). Ces champs de force, exprimés sous forme de fonctions, sont paramétrés à l'aide de résultats expérimentaux ou bien à partir de résultats obtenus par simulations ab initio. Par conséquent, plusieurs champs de force sont disponibles pour représenter un seul et même système. Un champ de force donné sera plus adapté pour modéliser une propriété particulière, tandis qu'un autre donnera un meilleur accord avec l'expérience pour une autre propriété. L'enjeu de la paramétrisation de ces champs de force est qu'ils soient les plus transférables possible et permettent de décrire le plus grand nombre de propriétés. Une bonne connaissance du système que l'on souhaite simuler ainsi que les propriétés auxquelles on s'intéresse sont donc primordiaux pour choisir le champ de force le plus adapté.

L'énergie potentielle totale d'un système peut se décomposer en deux termes : un potentiel liant et un potentiel non liant.

$$V = V_{liant} + V_{non-liant} \tag{4.5}$$

Le terme V_{liant} représente toutes les énergies potentielles des interactions intramoléculaires telles que les énergies de liaison, angulaires, de torsion, etc. Le terme $V_{non-liant}$ quant à lui rassemble les potentiels d'interaction intermoléculaire tels que le potentiel coulombien et les interactions de Van der Waals (Fig. 4.1).

Potentiels liants

Ce type d'interaction concerne les atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Le potentiel liant représente l'énergie des différentes déformations intramoléculaires résultant des divers modes de vibration et de rotation des atomes. Le potentiel V_{liant} total peut donc être décrit comme la somme de nombreux termes parmi lesquels les énergies d'élongation de liaison et de flexion angulaire.

$$V_{liant} = V_{liaison} + V_{angle} + ... \tag{4.6}$$

Le terme $V_{liaison}$ décrit la variation d'énergie associée à un changement de longueur de liaison. Le terme V_{angle} décrit quant à lui la variation d'énergie liée à un changement de l'angle de liaison. Ces interactions sont décrites à l'aide de fonctions harmoniques, données par :

$$V_{liaison} = k_1(r - r_0)^2 \tag{4.7}$$

$$V_{angle} = k_2(\theta - \theta_0)^2 \tag{4.8}$$

où k_1 et k_1 sont respectivement la constante de force d'élongation et la constante de force de flexion, tandis que r_0 et θ_0 sont respectivement la longueur de liaison et la valeur de l'angle à l'équilibre.

Potentiels non-liants

Comme leur nom l'indique, les potentiels non-liants décrivent les interactions entre les atomes ne conduisant pas à des liaisons chimiques entre eux. Ces interactions sont regroupées dans deux principales catégories : les interactions électrostatiques et les interactions de Van der Waals.

Les interactions électrostatiques agissent entre les charges des atomes et sont définies

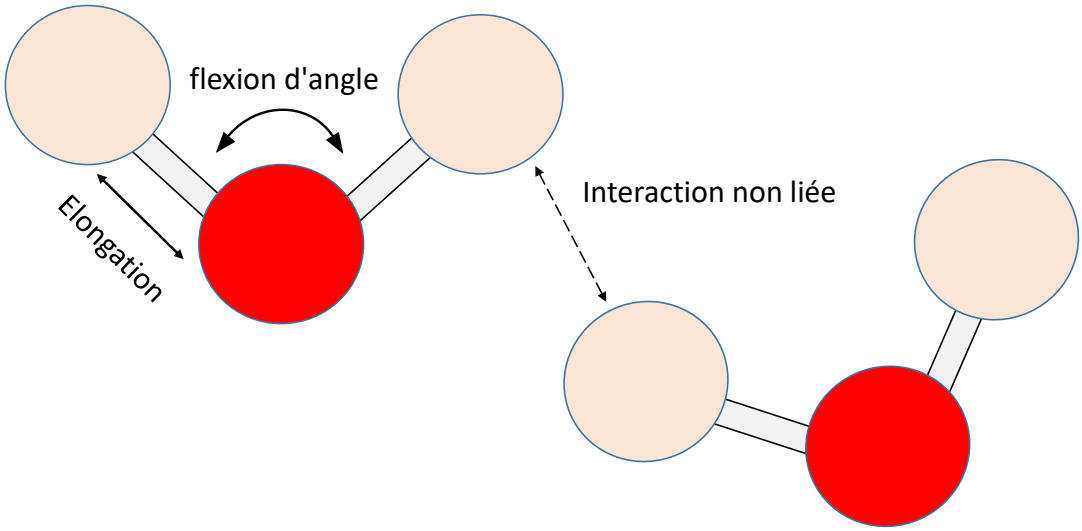


FIG. 4.1 – *Représentation schématique des interactions liées (double traits) et non liées (trait tireté) entre les atomes (cercles).*

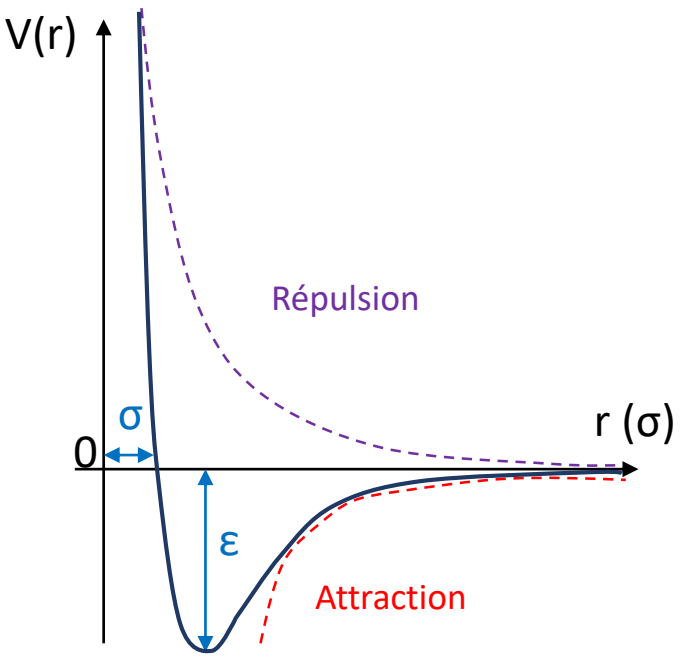


FIG. 4.2 – *Représentation du potentiel de Lennard Jones en fonction de la distance entre deux atomes.*

à l'aide de la loi de Coulomb :

$$V_{coulomb} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{4.9}$$

où q_i et q_j représentent les charges des atomes i et j respectivement et r_{ij} la distance entre les deux atomes. De la loi de Coulomb il découle que lorsque deux particules ont des charges de même signe, elles se repoussent. Inversement, deux particules de charges opposées s'attirent. L'attraction et la répulsion sont d'autant plus grandes que les charges le sont également.

Les interactions de van der Waals sont définies comme les interactions attractives ou répulsives (entre les atomes d'une même molécule ou de molécules différentes), autres que celles dues à la formation de liaisons ou à des interactions électrostatiques des ions ou groupes ioniques entre eux ou avec des molécules neutres (Mcnaught et Wilkinson, 1997). Elles incluent les interactions attractives ou répulsives entre dipôles permanents, des interactions attractives dipôle et dipôle induit (dispersion), et des interactions attractives entre dipôle induit instantané et dipôle induit (polarisation). Il existe plusieurs expressions mathématiques utilisées pour décrire ces interactions, et leurs formes dépendent généralement du système étudié. Le potentiel Lennard-Jones, potentiel additif à deux

corps, est l'un des plus couramment utilisé. Il est donné par l'expression :

$$V_{LJ} = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{4.10}$$

où ϵ_{ij} est la profondeur du puit de potentiel, σ_{ij} est la distance finie à laquelle le potentiel est nul, et r_{ij} correspond à la distance interatomique. La forme du potentiel de Lennard-Jones est illustrée dans la figure 4.2. Ce potentiel est attractif lorsque r est grand, il atteint un minimum pour la valeur $r = 2^{1/6}\sigma$, et devient fortement répulsif à plus courte distance. Il s'annule à $r = \sigma$ et augmente fortement à mesure que r diminue davantage. Les paramètres ϵ_{ij} et σ_{ij} sont des constantes qui dépendent de la paire de particules considérée. Les valeurs de ϵ_{ij} et σ_{ij} pour une paire d'atomes interagissant entre eux sont obtenus à partir de leurs paramètres individuels en utilisant, en particulier, les règles de combinaison de the Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \tag{4.11}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \tag{4.12}$$

4.2.3 Intégration de l'équation du mouvement

Lorsque les énergies d'interaction sont définies pour chaque atome dans le système, les forces s'appliquant sur ces atomes sont calculées et l'équation du mouvement peut être intégrée. Suite au nombre élevé de particules dans le système, l'intégration de l'équation du mouvement se fait numériquement à l'aide d'algorithmes d'intégration optimisés à cet effet. Le calcul des forces à chaque pas de temps étant coûteux, il est préférable d'utiliser des algorithmes qui autorisent des pas de temps relativement grands tout en assurant une précision suffisante. En plus, un bon algorithme doit également être stable (c-à-d reproduite la conservation de l'énergie et du moment) et réversible par rapport au temps (les particules doivent retracer la trajectoire inverse lorsque le signe des vitesses change).

Parmi les nombreux algorithmes d'intégration des équations du mouvement, l'algorithme de Verlet des vitesses (Swope et al., 1982) est probablement le plus utilisé, car le plus stable dans le temps. Cet algorithme calcule les positions, les vitesses et les accélérations des particules au temps $t + \delta t$ à travers les équations suivantes :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \tag{4.13}$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2}\delta t[a(t) + a(t + \delta t)] \tag{4.14}$$

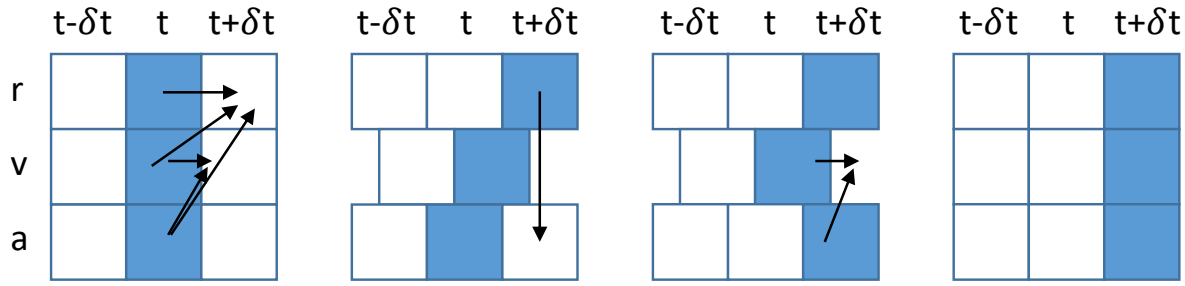


FIG. 4.3 – *Etapes de calcul de l'algorithme de Verlet vitesse.*

Dans un premier temps, les positions des atomes à l'instant $t + \delta t$ sont calculées via l'équation (4.13). Les vitesses des particules au point milieu $(t + \frac{1}{2}\delta t)$ sont calculées à partir de la relation :

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\delta t \tag{4.15}$$

Ensuite, connaissant la position des particules au temps $t + \delta t$ ainsi que l'expression du potentiel $V(r)$ s'appliquant au système, l'accélération de chaque particule de masse m au temps $t + \delta t$ est calculée selon l'équation :

$$a(t + \delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V\left[r(t + \delta t)\right] \tag{4.16}$$

Enfin, les vitesses des particules au temps $t + \delta t$ sont déduites de l'équation :

$$v(t + \delta t) = v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}a(t + \delta t)\delta t \tag{4.17}$$

Les différentes étapes intervenant dans l'algorithme Verlet vitesse sont représentées dans la figure 4.3. Cette figure montre que la connaissance des positions et des vitesses initiales des atomes est suffisante pour démarrer une simulation.

4.2.4 Ensembles statistiques

Les détails microscopiques d'un système sont reliés aux observables macroscopiques (propriétés thermodynamiques d'équilibre, coefficient de transport, etc.) par la mécanique statistique. Celle-ci est fondée sur le concept d'ensemble de Gibbs qui stipule que de nombreuses configurations microscopiques individuelles d'un très grand système conduisent aux mêmes propriétés macroscopiques. Pour prédire les propriétés d'un système, il n'est donc pas nécessaire de connaître précisément le mouvement détaillé de chaque particule du système : une moyenne sur un grand nombre de systèmes identiques (chacun dans

une configuration microscopique différente) suffit. En d'autres termes, les observables physiques d'un système sont formulées en termes de moyennes d'ensemble. Différents ensembles statistiques peuvent être simulés grâce à la dynamique moléculaire. Chacun de ces ensembles est caractérisé par des valeurs fixes de grandeurs thermodynamiques telles que : le nombre de particules N, le volume V, l'énergie totale du système E, la température T, la pression P, etc.

Ensemble microcanonique (NVE)

L'ensemble micro-canonique est caractérisé par un nombre constant de particules N, un volume constant V et une énergie totale constante E (NVE). Il est défini dans le cas d'un système thermodynamiquement isolé, c'est-à-dire qui ne peut échanger ni énergie ni particules avec son environnement. Lors des simulations moléculaires, cet ensemble génère des configurations d'énergie équivalentes afin d'obtenir des trajectoires non biaisées. Cependant, un système simulé dans l'ensemble NVE n'atteindra pas l'équilibre thermodynamique si la configuration initiale en est éloignée. Un moyen efficace d'atteindre l'équilibre thermodynamique est de réaliser une simulation sous contraintes, en soumettant le système à une température ou une pression donnée.

Ensemble canonique (NVT)

Dans l'ensemble canonique les grandeurs thermodynamiques constantes sont le nombre de particules N, le volume V et la température T (NVT). Les micro-états de cet ensemble échangent l'énergie thermique entre eux. La variation de l'énergie du système provoque des fluctuations de température qui s'équilibrent ensuite en mettant le système "en contact" avec un réservoir (ou un puits) de chaleur virtuel appelé thermostat. L'utilisation de l'ensemble canonique nécessite la connaissance du volume d'équilibre du système étudié. Le volume peut être déterminé en simulant le système dans l'assemblage isobare-isotherme (cf. paragraphe suivant). Une fois ce volume connu, l'ensemble NVT peut alors être utilisé. Les particules du système étudié évoluent vers les configurations correspondant à la distribution de Boltzmann à volume et température constants pour permettre de déterminer les propriétés macroscopiques dynamiques telles que le coefficient de diffusion.

Ensemble isobare – isotherme (NPT)

L'ensemble isobare-isotherme, ou ensemble NPT, a un nombre constant d'atomes N, une pression constante P et une température constante T. Ces conditions (pression et de température constantes) correspondent à celles dans lesquelles de nombreuses expériences naturelles (en autoclave) sont menées. Lors de la simulation, le volume du système varie pour mieux ajuster la position des atomes. Les micro-états de cet ensemble échangent également l'énergie thermique entre eux, entraînant des fluctuations de température et de pression. Ces deux grandeurs sont maintenues aux valeurs désirées en plaçant le système au contact avec des thermostats et barostats.

4.2.5 Thermostats et barostats

Comme mentionné ci-haut, lorsque les simulations sont réalisées dans les ensembles NVT et NPT, la température et la pression sont contrôlées respectivement par des thermostats et des barostats. En effet, la variation de l'énergie cinétique, par exemple à la suite des collisions entre les atomes d'un système donné, entraine des variations de température qui dévie de la température cible. Le thermostat agit dans ce cas comme un réservoir de chaleur qui permet de maintenir le système à la température souhaitée en échangeant de la chaleur avec ce dernier. Pour ce qui est du contrôle de la pression, il est réalisé en ajustant le volume du système de telle sorte que ce dernier corresponde à la pression voulue.

Plusieurs approches sont utilisées pour contrôler la température et/ou la pression au cours des simulations numériques parmi lesquelles la méthode de Nosé-Hoover (Nosé, 1984 ; Hoover, 1985). Cette méthode permet, dans le cas de l'ensemble NPT, de contrôler la température et la pression en même temps. Le contrôle de la température dans cette méthode se fait en insérant un coefficient de friction dans les équations du mouvement. L'équation (4.4) devient alors :

$$a_i = \frac{f_i}{mi} - \xi \frac{dr_i}{dt} \tag{4.18}$$

avec

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{3Nk_B}{Q}\left[T_t - T_0\right] \tag{4.19}$$

Dans ces équations, Q représente la masse associée au coefficient de friction ξ, et T_0 et T_t correspondent respectivement à la température initiale (température désirée) et celle à l'instant t. La masse Q est donnée par l'équation (4.20) ci-dessous, dans laquelle τ_T

est la constante de temps du thermostat, correspondant au temps au bout duquel un réajustement de la température est effectué :

$$Q = 3Nk_BT_0\tau_T^2 \tag{4.20}$$

Similairement au contrôle de la température, le contrôle de la pression avec la méthode Nosé-Hoover se fait en introduisant un coefficient d'ajustement du volume η. Ce coefficient est lié au volume et la pression du système par l'équation :

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{Nk_BT_0\tau_P^2}V\left[P_t - P_0\right] \tag{4.21}$$

où P_0 et P_t représentent la pression initiale (pression désirée) et celle à l'instant t. V est le volume du système et τ_P la constante de temps du barostat qui représente le temps au bout duquel un réajustement de la pression est effectué.

Le choix des valeurs de τ_T et de τ_P est donc très important. D'une part, des valeurs trop faibles peuvent impliquer des changements d'énergie cinétique et du volume trop fréquents, pouvant ainsi générer des configurations artificielles. D'autre part, lorsque les valeurs choisies sont très grandes, la température et la pression peuvent dévier largement des valeurs désirées avec un réajustement inefficace (instabilité et divergence).

4.2.6 Techniques de simulation

Conditions aux bords périodiques

Avec l'accroissement rapide des capacités de calcul des ordinateurs, il est aujourd'hui possible de modéliser des systèmes comportant plusieurs centaines de milliers d'atomes. Toutefois, ce nombre reste de loin inférieur au nombre de particules dans les systèmes réels (6.022×10^{23} at. par mole). De tels systèmes ne sont donc pas représentatifs des systèmes réels et les propriétés calculées sont biaisées par les effets de bord. Pour pallier ces effets, on applique des conditions de bords périodiques consistant à répliquer une boîte de simulation contenant N atomes dans toutes les directions de l'espace de telle sorte que le système simulé soit plus réaliste ("pseudo-infini"). La boîte principale est appelée "boîte primitive" et les nouvelles boîtes sont appelées "boîtes images". Le fonctionnement des conditions aux limites périodiques est représenté dans la figure 4.4. Pendant la simulation, lorsqu'un atome se déplace dans la boite primitive, ses images se déplacent de la même manière dans les boîtes images. Dès qu'un atome quitte la boîte primitive par une face, il

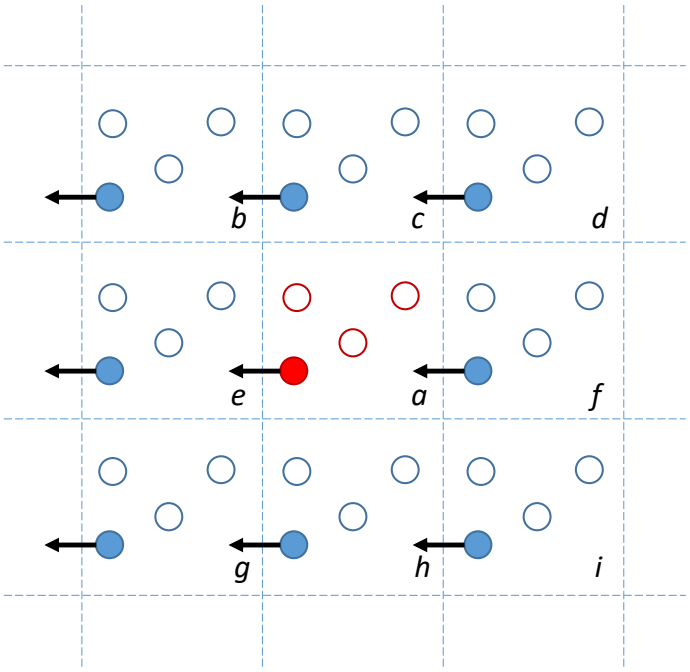


FIG. 4.4 – *Conditions aux limites périodiques. L'atome en rouge sort de la boite primitive et est remplacé par son image par la face opposée.*

est aussitôt remplacé par son image qui entre par la face opposée à la même vitesse. Par conséquent, si le système n'est pas en contact avec un réservoir de particules, le nombre d'atomes dans la boîte de simulation restera constant.

Gestion des interactions à courte et longue portée

La multiplication des boites de simulations dans l'espace implique qu'il existe un nombre infini de particules dans le système, et par conséquent une infinité d'interactions interatomiques à calculer. Le calcul des interactions entre atomes étant très coûteux en ressources, il est nécessaire d'en réduire au maximum le nombre. Pour ce faire, les concepts de convention d'image minimum et de rayon de coupure ont été introduits. La convention d'image minimale permet d'éviter de compter une même interaction plusieurs fois. Selon cette convention, si on considère qu'un atome i interagit avec un atome j, parmi l'ensemble des images de l'atome j on considère celle qui donne la distance minimale entre l'atome i et l'atome j. Dans l'exemple de la figure 4.5, pour évaluer les interactions de l'atome i avec l'atome j, la boîte de simulation est recentrée sur l'atome i et seule l'interaction de l'atome i avec l'image de l'atome j localisée à l'intérieur de cette nouvelle boîte est comptée.

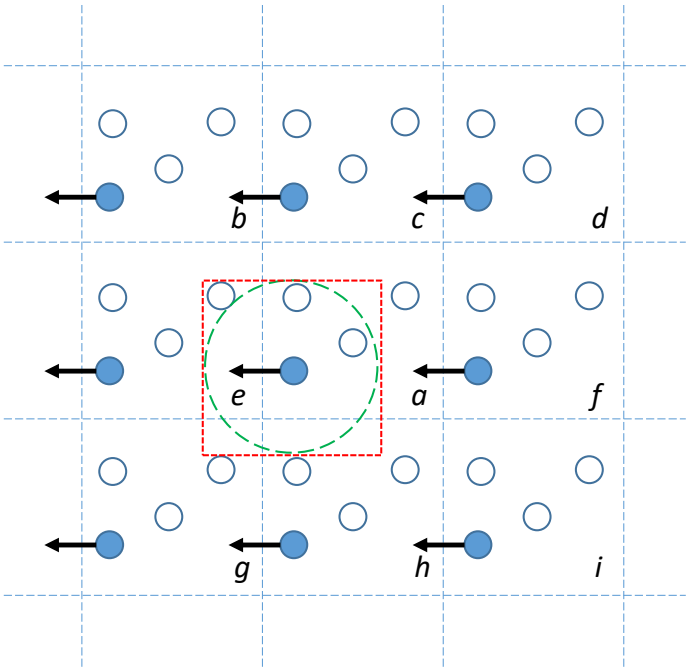


FIG. 4.5 – *Représentation schématique de la convention d'image minimale. Le cercle définit le rayon de coupure.*

A la convention d'image minimum, on ajoute un rayon de coupure r_c autour de l'atome i (cercle dans la figure 4.5). La définition de ce rayon permet de ne calculer que les interactions entre les atomes situés à des distances inférieures à r_c. En effet, les interactions dites de courte portée s'annulent très rapidement avec la distance. Les interactions de Van der Waals par exemple décroissent en $1/r^6$. L'utilisation du rayon de coupure permet donc réduire significativement le nombre d'interactions à évaluer sans pour autant faire perdre beaucoup de précision aux calculs. La convention de l'image minimale implique que le rayon de coupure doit être inférieur à la moitié du plus petit côté de la boite de simulation.

Contrairement aux interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques ont une décroissance lente. Elles tendent vers 0 en $1/r$ (interaction de longue portée). Dans ce cas, l'utilisation du rayon de coupure n'est plus possible car elle engendrait de trop grandes erreurs. La réduction du temps de calcul se fait par des méthodes reposant sur la sommation d'Ewald (Leach, 2001). Celles-ci séparent le calcul d'interactions à longue portée en deux sommes convergeant rapidement l'une dans l'espace réel et l'autre dans l'espace réciproque. Cette méthode n'est pas détaillée dans ce manuscrit. Des explications détaillées sont rapportées dans l'ouvrage de Frenkel et Smit (2002).

4.3 Théorie de l'état de transition

Une des limites de la dynamique moléculaire dans l'étude de la diffusion dans les solides est que ce phénomène peut dans certains cas nécessiter des temps de simulation très longs, largement supérieurs aux échelles de temps modélisables par la dynamique moléculaire. Dans ce cas, il est de coutume de quantifier la diffusivité des éléments en appliquant la théorie de l'état de transition (Voter et al., 2002). La théorie de l'état de transition (TST : Transition State Theory) permet de calculer le flux de passage de la barrière d'énergie entre deux sites (Fig. 4.6). Pour qu'un atome passe d'un site à un autre, l'atome diffusant doit se faufiler entre les atomes du réseau cristallin, et ce processus nécessite de l'énergie. L'énergie nécessaire pour favoriser le saut est généralement plus élevée que l'énergie thermique $k_B T$. A des températures finies, les atomes dans un cristal oscillent autour de leurs positions d'équilibre. Généralement, ces oscillations ne sont assez vigoureuses pour permettre à l'atome de surmonter la barrière, et l'atome retourne à sa position initiale. Le succès de la transition (saut) de l'atome diffusant vers un site voisin ne représente donc qu'une faible fraction des tentatives réalisées : ces processus thermiquement activés sont peu fréquents comparés à la fréquence de vibration du réseau, caractérisée par la fréquence de Debye. Une fois que l'atome s'est déplacé à la suite de ce processus thermiquement activé, il perd son énergie assez rapidement. Il devient désactivé et attend en moyenne de nombreuses vibrations du réseau avant de pouvoir se déplacer à nouveau. Le mouvement thermiquement activé des atomes se produit ainsi à travers une série de sauts individuels d'un site du réseau (ou interstitiel) à un autre.

La TST se fonde sur un nombre d'hypothèses, parmi lesquelles (i) l'existence d'un point-selle de premier ordre, (ii) la décorrélation des différentes transitions possibles et (iii) l'insignifiance des énergies vibrationnelles par rapport aux énergies de migration. Sur la base de ces hypothèses, Vineyard (1957) a montré que le taux de transition peut être exprimé par :

$$\gamma = \nu exp\left(- \frac{E}{RT} \right) \tag{4.22}$$

où ν est la fréquence d'essai (oscillations), E est la barrière d'énergie, R est la constante des gaz parfaits et T est la température du système. La fréquence d'essai est dépendante des vibrations atomiques dans le minimum local ainsi qu'au point-selle. Le calcul de sa valeur nécessite l'évaluation de l'intégrale de chemin sur la totalité de la surface d'énergie

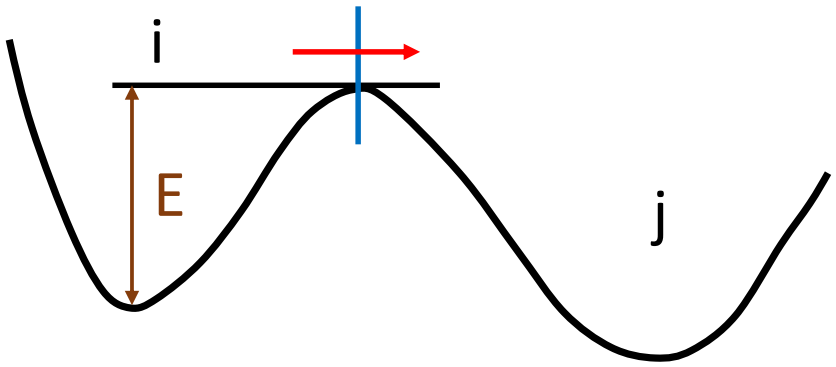


FIG. 4.6 – *Illustration de la TST. Pour passer du site i au site j l'atome doit surmonter la barrière d'énergie E. La TST calcule la probabilité en unité de temps qu'un atome puisse traverser la barrière.*

potentielle entre le minimum local initial et le point col, ce qui est extrêmement coûteux numériquement. Néanmoins, en se fondant sur l'hypothèse des faibles vibrations (hypothèse iii), Vineyard (1957) a approximé l'énergie potentielle de manière quadratique (à partir d'un développement en série) au voisinage du minimum local initial et du point-selle. Il déduit une expression de la fréquence d'essai formulée telle que :

$$\nu = \frac{\prod_{i=1}^{3N} \nu_i}{\prod_{i=1}^{3N-1} \nu_i^*} \tag{4.23}$$

dans laquelle ν_i correspond aux fréquences modales de vibration au minimum et ν_i^* représente les fréquences modales non imaginaires au point-selle. Pour la plupart des solides, la fréquence d'essai est comprise entre 1 et 10 THz. Par conséquent, sa valeur est généralement approchée en choisissant une valeur fixe dans cet intervalle afin d'économiser encore plus le coût de calcul des fréquences modales.

Au final, le calcul du taux de transition ne nécessite que des informations sur le minimum local et le point-selle. Pour tout couple de barrières placées symétriquement autour du site de départ et définissant une direction de diffusion, le coefficient de diffusion le long de cette direction se ramène simplement à :

$$D = ga^2\gamma = ga^2\nu exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4.24}$$

où g est une constante numérique dépendant de la géométrie du réseau et a le paramètre de maille.

Chapitre 5

Physique élémentaire de la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas

5.1 Introduction

Comme déjà évoqué dans les chapitres précédents, la diffusion de l'^{40}Ar dans les minéraux potassiques a été essentiellement étudiée par des expériences de type "bulk" (expériences hydrothermales ou chauffage par paliers sur populations minérales). Les résultats fournis par ces expériences découlent des observations de premier ordre, à savoir la perte fractionnelle d'^{40}Ar. Ces expériences en laboratoire ont cependant plusieurs limites. Elles ne fournissent pas d'informations directes sur le (ou les) mécanisme(s) de diffusion et leurs éventuelles relations. De plus, les résultats obtenus sont souvent interprétés comme reflétant des minéraux avec des structures cristallines parfaites, ce qui n'est généralement pas le cas. D'autre part, ces expériences sont généralement réalisées à des températures relativement élevées (typiquement 650 – 750 °C) comparées aux conditions géologiques étudiées (300 – 450 °C), nécessitant souvent des extrapolations dont la validité peut rester sujette à caution. Les simulations atomistiques ou moléculaires permettent de s'affranchir de plusieurs de ces limites. En se fondant sur les mécanismes élémentaires à l'échelle atomique, elles permettent de quantifier les mécanismes élémentaires sous-tendant les modèles macroscopiques. Contrairement aux expériences en laboratoire, les simulations atomistiques permettent d'étudier le processus de diffusion dans un cristal parfait, et d'en distinguer les effets vis-à-vis des complications structurales dues aux

défauts. Un autre avantage est que l'on peut analyser explicitement le mécanisme par lequel l'élément considéré diffuse dans le cristal (mécanisme interstitiel ou lacunaire, par exemple). En outre, les simulations peuvent être conduites à des températures représentatives des systèmes géologiques, permettant ainsi une transposition directe des résultats aux cas naturels. Dans ce chapitre, nous étudions la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas à l'échelle atomique en utilisant la dynamique moléculaire comme méthode de simulation, combinée à la théorie de l'état de transition (TST). L'objectif poursuivi est de déterminer les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans les micas mais également de comprendre et identifier les mécanismes par lesquels l'^{40}Ar migre dans ces minéraux. En raison du nombre limité de paramètres d'interaction dans le champ de force utilisé (cf. Section 5.2.2), ce travail se focalisera sur la muscovite et la phlogopite.

5.2 Modèles et méthodes

5.2.1 Modèles cristallins utilisés

Muscovite

La structure cristalline utilisée dans ce travail (Fig. 5.1a) est celle d'une muscovite $2M_1$ *C2/c* (Ramsdell, 1947), de composition idéale $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, construite à partir des données expérimentales de Catti et al. (1989). Le modèle (Ms) contient 18 mailles élémentaires, correspondant à une réplication de la maille élémentaire suivant les facteurs de proportion (multiplication) 6 x 3 x 1 le long des directions cristallographiques a, b, et c respectivement. Comme évoqué plus haut, dans la muscovite l'Al remplace un silicium sur quatre. Dans ce modèle, ces Al ont été répartis dans des proportions égales entre les quatre couches tétraédriques. Cependant, la distribution des cations tétraédriques au sein de chaque couche étant plutôt désordonnée dans la muscovite $2M_1$, nous avons distribué les Al selon un motif irrégulier tout en respectant la règle de Lowenstein (Loewenstein et al., 1954) et le principe d'équilibre local des charges évoqué par Herrero el al. (1985, 1987). Ainsi, aucune liaison O−Al−O n'a été autorisée et chaque anneau hexagonal héberge soit 1 ou 2 atomes de Al (Fig. 5.1c). La distribution des Al dans les couches tétraédriques adjacentes au même plan interfoliaire a été faite de telle sorte que K soit situé entre un anneau Si_4Al_2 et un anneau Si_5Al_1, pour une distribution équitable des charges.

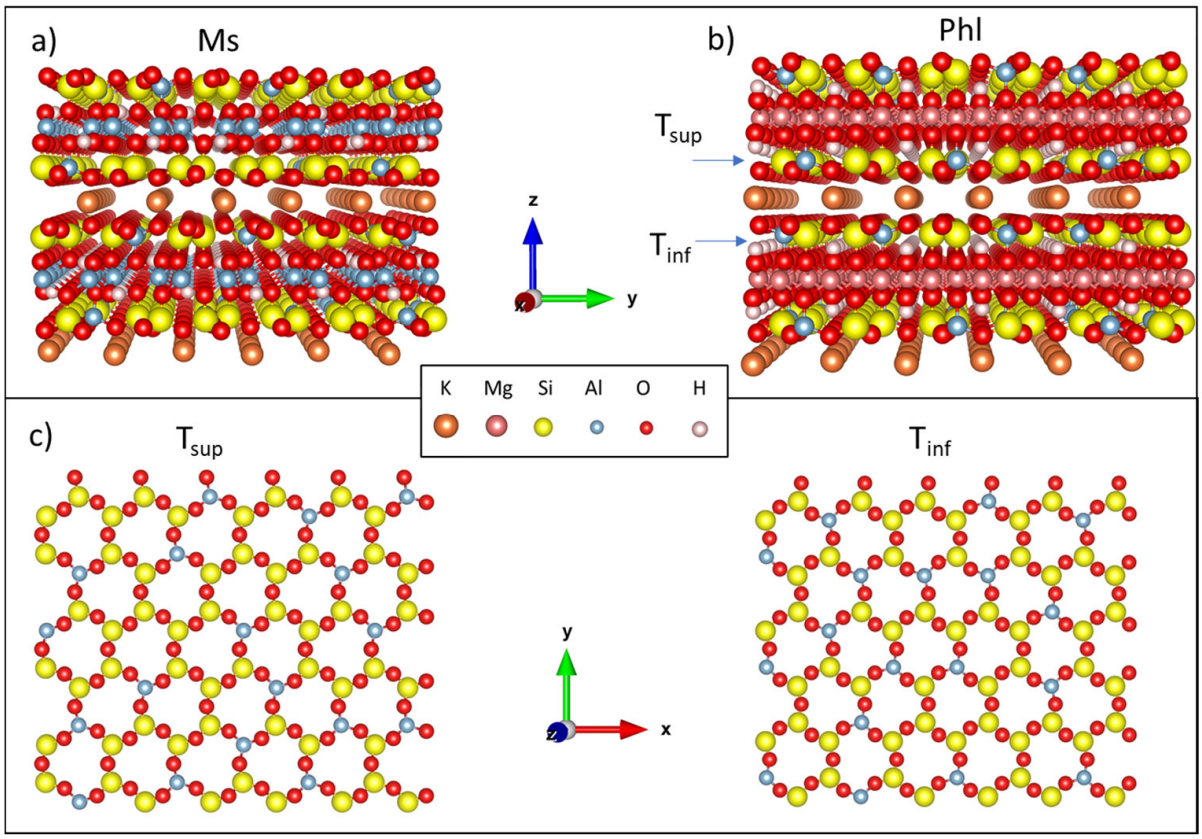


FIG. 5.1 – *Structures cristallines utilisées. a) Muscovite (Ms) ; b) Phlogopite (Phl) ; c) distribution des atomes dans les couches tétraèdriques supérieures (T_{sup}) et inférieures (T_{inf}). Chaque anneau hexagonal comporte soit un, soit deux atomes de Al. Le nombre d'atomes Al dans deux anneaux hexagonaux en vis-à-vis est trois (principe d'équilibre de charge, Herrero el al., 1985, 1987). Les atomes sont représentés dans leurs rayons de van der Waals.*

Phlogopite

Le modèle de la phlogopite (Phl) a été construit à partir des données expérimentales de Brigatti et Davoli (1990). La structure utilisée est celle d'une phlogopite *1M C2/m* (Fig. 5.1b). Le modèle contient 36 mailles élémentaires, soit une réplication de 6 x 3 x 2 selon les axes a, b et c respectivement. Comme dans les modèles de la muscovite, les substitutions du silicium par l'Al ont été réparties dans des proportions équitables dans les différentes couches tétraédriques et selon le même motif irrégulier.

5.2.2 Calcul des interactions

Les interactions interatomiques ont été calculées à l'aide du champ de force ClayFF (Clay Force Field). Développé par Cygan et al. (2004), le champ de force ClayFF est

destiné à la simulation des systèmes de minéraux hydratés et leurs interfaces avec des solutions aqueuses. Depuis son développement, ce champ de force a été largement employé dans les simulations moléculaires des phyllosilicates et autres minéraux (Greathouse et al., 2005, 2006 ; Kirkpatrick et al., 2005 ; Padma et al., 2006 ; Larentzos et al., 2007 ; Liu et al., 2007, 2008 ; Kerisit et al., 2008 ; Meleshyn, 2008 ; Wander and Clark, 2008 ; Cygan et al., 2009 ; Malani et al., 2009 ; Ferrage et al., 2011 ; Kalinichev et al., 2010 ; Tao et al., 2010 ; Argyris et al., 2011a,b ; Ho et al., 2011 ; Teich-McGoldrick et al., 2012 ; Churakov, 2013 ; Loganathan and Kalinichev, 2013 ; Morrow et al., 2013). Dans ces travaux, il a souvent permis de prédire de façon convenable plusieurs propriétés structurales et thermodynamiques de ces minéraux.

Le potentiel de ce champ est exprimé par :

$$V_{ClayFF} = V_{Lennard-Jones} + V_{Coulomb} + V_{OH} \tag{5.1}$$

Le potentiel de Lennard Jones décrit les interactions entre éléments métalliques (M-M), entre les métaux et les oxygènes (M-O), et entre atomes d'oxygène (O-O). Les paramètres ϵ_{O-O} et σ_{O-O} sont identiques à ceux du modèle d'eau SPC (single point charge ; Berendsen et al., 1981). Les paramètres d'interaction ϵ_{M-M} et σ_{M-M} ont été ajustés par les auteurs (Cygan et al., 2004) à partir de données expérimentales structurelles et spectroscopiques issues de plusieurs minéraux. Par exemple, les paramètres Lennard-Jones pour Si ont été ajustés à la structure du quartz α-SiO_2 et de la structure de la kaolinite $Al_2Si_2O_5OH_4$, les paramètres pour Al ont été obtenus à partir de la structure d'hydroxydes et oxydes d'aluminium. Les paramètres pour Mg ont été dérivés des structures de la brucite $MgOH_2$ et de la périclase MgO, ceux du Fe ont été ajustés aux structures de la goethite (α-FeO(OH)) et de la lépidocrosite (γ- FeO(OH)). Les paramètres Lennard-Jones des cations interfoliaires sont importés du modèles SPC et sa version étendue SPC/E (Berendsen et al., 1987). Les termes croisés ϵ_{M-O} et σ_{M-O} sont déterminées par les règles de mélange de Lorentz-Berthelot (équations (4.11) et (4.12)).

Les interaction OH sont décrites comme dans le modèle d'eau SPC. Les liaisons OH sont considérées comme flexibles et l'énergie d'élongation de ces liaisons est décrite par un terme harmonique simple (équation (4.7)). Hormis les liaisons OH, aucune autre liaison chimique n'existe entre les différents atomes constituant les feuillets des minéraux. La cohésion des structures est assurée par les interactions électrostatiques et les interactions de van der Waals. Les charges partielles atomiques ont été déduites des calculs DFT et

sont ajustées de telle sorte que la charge totale de tous les minéraux soit nulle. Lorsqu'une charge négative apparaît, par exemple à la suite du remplacement d'un silicium par un aluminium, le déficit de charge est équitablement réparti sur les atomes d'oxygènes adjacents à l'atome substitué. Ces atomes d'oxygène portent alors en valeur absolue une charge plus élevée que les oxygènes adjacents à un site non substitué.

Les paramètres que nous avons utilisés dans cette thèse sont rapportés dans le Tableau 5.1. Les charges partielles ayant été ajustées à partir des structures des argiles dioctaédriques, une modification des charges des oxygènes adjacents aux cations octaédriques dans les phyllosilicates trioctaédriques est nécessaire pour maintenir la neutralité des minéraux. Si certains auteurs assurent la neutralité de la couche octaédrique en ne modifiant que la charge des oxygènes apicaux (Du et Miller, 2007), nous avons fait le choix de distribuer, comme dans le cas des argiles dioctaédriques, le surplus de charge de manière équitable entre tous les oxygènes adjacents au cation octaédrique, c-à-d les oxygènes des groupements hydroxyles y compris. Les charges calculées pour la phlogopite sont rapportées entre parenthèses dans le Tableau 5.1. Par ailleurs, l'^{40}Ar et le fluor ne faisant pas partie des éléments paramétrés dans ClayFF, les paramètres de Lennard Jones les caractérisant ont été tirés des travaux de White (1999) et Niu et al. (2010) respectivement. Nous avons attribué à l'^{40}Ar une charge nulle et au fluor une charge partielle de -0.68 équivalent à celle du groupement hydroxyle dans la phlogopite.

5.2.3 Méthodologie

Les simulations de dynamique moléculaires ont été toutes réalisées avec le logiciel LAMMPS (Plimpton, 1995). Chaque simulation a été précédée d'une étape d'optimisation de la structure par des processus de minimisation d'énergie avec une tolérance d'énergie, c-à-d la variation de l'énergie entre deux itérations successives divisée par l'énergie totale, de 10^{-10}. Au cours des simulations, les systèmes ont été définis comme périodiques dans toutes les directions. Les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques ont été tronquées à un rayon de coupure de 10 Å. Au-delà de cette distance, les interactions électrostatiques ont été traitées à l'aide des sommations d'Ewald, avec une précision de 10^{-4} kcal/mol. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT), avec un pas de temps de 0.1 fs. La température et la pression ont été contrôlés à l'aide des thermostats et barostats de Nosé-Hoover, avec des constantes de temps de 0.01 ps (1000

TABLE 5.1 – *Paramètres d'intéractions utilisés dans les simulations (Cygan et al., 2004). Les charges entre parenthèses concernent la phlogopite ([a] Niu et al., 2010 ; [b] White, 1999).*

Paramètres non-liants				
Atome	symbole	q (e)	σ (Å)	ϵ (kcal/mol)
Al octaédrique	ao	1.575	4.2712	1.33×10^{-06}
Magnésium octaédrique	mgo	1.36	5.2643	9.03×10^{-07}
Fer (III) octaédrique	feo	1.575	4.9062	9.03×10^{-06}
Silicium tétraédrique	st	2.1	3.302	1.84×10^{-06}
Aluminium tétraédrique	at	1.575	3.302	1.84×10^{-06}
Oxygène de liaison	ob	-1.05	3.1655	0.1554
Oxygène de liaison adjacent à Al tétraédriquee	obts	-1.16875	3.1655	0.1554
Oxygène de liaison adjacent à un magnésium octaédrique	obos	-1.18085 (-1.2050)	3.1655	0.1554
Oxygène de liaison adjacent à un magnésium octaédrique et à un Al tétraédrique	obss	-1.2996 (-1.32375)	3.1655	0.1554
Oxygène du groupement OH	oh	-0.95	3.1655	0.1554
Oxygène du groupement OH adjacent à un magnésium	ohs	-1.0808 (-1.1050)	3.1655	0.1554
Hydrogène du groupement OH	ho	0.425	-	-
Potassium	K	1	3.334	0.1
Sodium	Na	1	2.35	0.1301
Fluor[a]	F	-0.68	4.3939	3.92×10^{-04}
Argon[b]	Ar	0	3.401	0.2304

Paramètres liants			
Atom 1	Atom 2	k_1 (kcal/mol.Å^2)	r_0 (Å)
oh	ho	554.1349	1.0000
ohs	ho	554.1349	1.0000

pas de temps) pour la température et 1 ps (10000 pas de temps) pour la pression.

Détermination des paramètres de diffusion

Les simulations de dynamique moléculaire de la diffusion de l'^{40}Ar ont été réalisées pour plusieurs configurations de départ (positions initiales de l'^{40}Ar dans le cristal), à différentes températures et pour des durées minimales de 10 ns. Dans les configurations pour lesquelles l'^{40}Ar s'est suffisamment déplacé (^{40}Ar en position interstitielle), les coordonnées de ce dernier ont été stockées chaque 100 ps. Les coefficients de diffusion D de différentes simulations ont été calculés selon la formule :

$$D_T = \frac{<\Delta x^2> + <\Delta y^2> + <\Delta z^2>}{2n\Delta t} \tag{5.2}$$

où n est la dimensionalité du système, Δt est l'intervalle de temps considéré (ici 100 ps) et $\langle\Delta x^2\rangle$,$\langle\Delta y^2\rangle$,$\langle\Delta z^2\rangle$ correspondent aux déplacements moyens selon respectivement les axes x, y, z, avec $\Delta x^2 = [x(t+\Delta t) - x(t)]^2$; $\Delta y^2 = [y(t+\Delta t) - y(t)]^2$; $\Delta z^2 = [z(t+\Delta t) - z(t)]^2$ dans cet intervalle de temps Δt.

L'énergie d'activation E et le facteur de fréquence D_0 ont été déterminés à partir du diagramme d'Arrhenius. Dans ce diagramme, les logarithmes des différents coefficients de diffusion sont tracés en fonction de l'inverse de la température. Dans le cas où les différents points décrivent une tendance linéaire, l'énergie d'activation est définie par la pente de la droite ainsi formée et D_0 correspond à la réciproque de l'intercept en Y. Dans les cas où aucune migration de l'^{40}Ar n'a été observée, nous avons évalué la diffusion de l'^{40}Ar en utilisant la méthode "nudged elastic band" (cf. paragraphe suivant) pour calculer les barrières d'énergie associées à la migration de l'^{40}Ar vers un site adjacent et la théorie de l'état de transition pour déterminer les taux de passage d'un site à un autre et les coefficients de diffusion.

Calcul des barrières : Nudged elastic band (NEB)

La méthode NEB (Jónsson et Jacobsen, 1998) permet de déterminer le chemin d'énergie minimum ainsi que l'énergie de migration entre deux sites correspondant à des minima locaux sur la surface de d'énergie potentielle (Fig. 5.2). Le chemin d'énergie minimum est trouvé en relaxant simultanément, par des processus de minimisation d'énergie, un ensemble d'images du système construites entre les configurations initiale et finale. Dans

ces images, les atomes conservent leurs coordonnées initiales excepté l'atome diffusant qui est placé en des points situés le long d'un chemin de départ construit généralement par interpolation linéaire. Les configurations intermédiaires sont reliées entre elles par une force élastique qui permet de maintenir équidistantes les positions de l'atome diffusant dans les différentes images, et éviter la relaxation de l'état activé dans les minima locaux. Dans chaque image, l'atome diffusant ne peut se déplacer que perpendiculairement à la direction du chemin, alors que les atomes voisins sont autorisés à relaxer complètement leur position pour prendre en compte l'interaction avec l'atome diffusant et atteindre un état d'énergie minimal. Une fois le chemin d'énergie minimum optimisé, l'énergie de migration est obtenue en utilisant la technique de l'image montante (climbing image, Henkelman et al., 2000). L'image avec la plus haute énergie est déplacée le long du chemin optimisé vers le point d'énergie maximum (point-selle) et les autres images se réarrangent de sorte à maintenir un espacement régulier. La barrière d'énergie est alors obtenue en prenant la différence d'énergie entre le point col et le site stable initial. Dans ce travail, huit images ont été construites et sont reliées entre elles par une force élastique avec une constante de raideur fixée à 23 kcal/mol.Å^2.

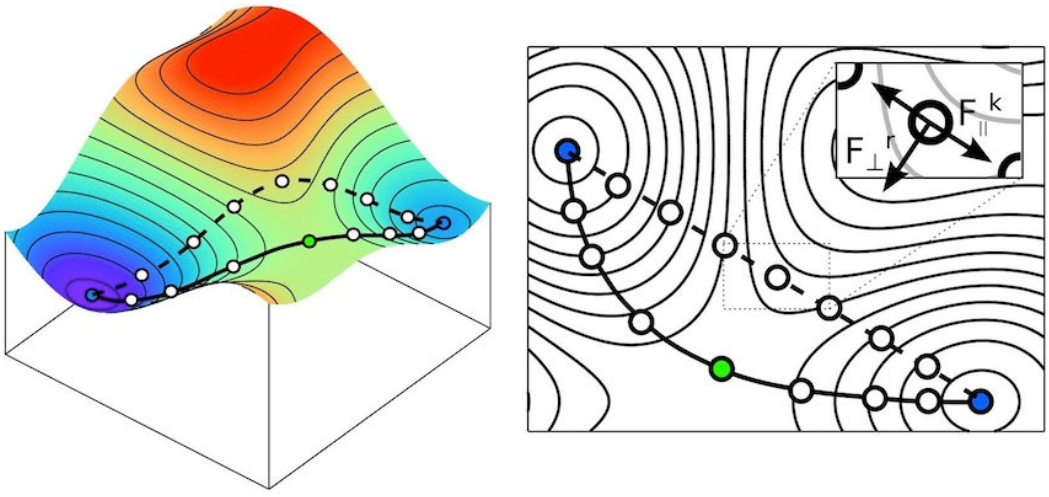


FIG. 5.2 – *Principe de la méthode NEB. La ligne pointillée montre le chemin formé par les configurations construites au départ (par ex. par interpolation linéaire). Après l'application de la méthode NEB, les configurations se trouvent toutes le long du chemin d'énergie minimum (ligne continue). Le point vert correspond à l'état de transition (point-selle).*

5.3 Validation du champ de force

Pour valider l'application du champ de force ClayFF à l'étude des micas, nous avons comparé les paramètres de maille ainsi que quelques propriétés structurales de la muscovite idéale (Ms) et de la phlogopite (Phl) calculés avec ClayFF avec ceux déterminés expérimentalement (Catti et al., 1989 ; Brigatti et Davoli, 1990). Les expériences étant conduites en conditions ambiantes, la simulation a été réalisée à T = 20 °C et P = 1 atm. Les résultats, rapportés dans le tableau 5.2, montrent que le champ de force ClayFF reproduit plutôt bien les données expérimentales. Les paramètres de maille ainsi que l'espace interfoliaire (épaisseur et longueur des liaisons A−O) sont particulièrement bien reproduits dans les deux minéraux. Hormis l'angle de rotation des tétraèdres α et la corrugation du plan des oxygènes basaux Δz qui sont nettement sous-estimés par ClayFF, l'ensemble des paramètres est reproduit avec un écart moyen de 2.3 % pour la muscovite et 2.8 % pour la phlogopite. En outre, l'empilement des feuillets adjacents est également bien reproduit. Dans l'espace interfoliaire, les oxygènes basaux du feuillet supérieur sont situés directement au-dessus de ceux du feuillet inférieur, conformément aux structures déterminées expérimentalement. Chaque atome de potassium est situé au centre de l'espace interfoliaire et au centre des anneaux tétraédriques. Dans la muscovite, les groupement hydroxyles restent parallèles au plan des couches et pointent vers le site octaédrique vacant, tel qu'attendu pour un mica di-octaédrique. Dans la phlogopite, les groupements hydroxyles sont orientés perpendiculairement au plan (001) et pointent vers l'espace interfoliaire conformément aux observations naturelles.

5.4 Position initiale de l'^{40}Ar

Pour déterminer la localisation initiale de l'^{40}Ar radiogénique dans un minéral, il est primordial d'analyser la trajectoire de son recul lors de sa formation par désintégration du potassium. A la suite de cette désintégration, le ^{40}Ar produit a une vitesse de 0.11765 A°/fs, correspondant à une énergie cinétique de 660 kcal/mol (Dong et al., 1995 ; Szczerba et al., 2015). Szczerba et al. (2015) ont modélisé en dynamique moléculaire le recul de l'^{40}Ar dans l'illite. Ils ont réalisé plusieurs simulations dans lesquelles l'^{40}Ar avait une même vitesse initiale (0.11765 A°/fs) mais des angles de recul isotropes dans un

TABLE 5.2 – *Comparaison des paramètres de maille et structuraux simulés avec le champ de force ClayFF avec les données expérimentales ([a] Catti et al., 1989 ; [b] Brigatti et Davoli, 1990)*

	Muscovite		Phlogopite	
	Exp[a].	Simulation	Exp[b].	Simulation
Paramètres de maille				
a (Å)	5.191	5.182	5.343	5.247
b (Å)	9.006	8.944	9.258	9.093
c (Å)	20.068	19.697	10.227	10.134
α (°)	90.000	89.787	90.000	90.069
β (°)	95.770	95.936	100.260	100.457
γ (°)	90.000	90.175	90.000	89.914
Vol (Å^3)	933.4	908.0	497.8	475.4
Couche tétraédrique				
Epaisseur (Å)	2.248	2.085	2.257	2.065
α (°)	11.8	4.0	5.6	0.9
τ (°)	111.0	108.3	110.4	108.8
Δz (Å)	0.232	0.177	0.008	0.025
$\langle T-O \rangle$ (Å)	1.647	1.584	1.657	1.588
Couche octaédrique				
Epaisseur (Å)	2.089	2.259	2.160	2.367
ψ (°)	57.2	55.3	58.9	55.9
$\langle M-O \rangle$ (Å)	1.925	1.984	2.086	2.114
Espace interfoliaire				
Epaisseur (Å)	3.398	3.368	3.391	3.469
$\langle I-O \rangle$ (Å)	3.1105	3.099	3.1655	3.155

hémisphère. Ils ont conclu que l'^{40}Ar pouvait finir sa course dans quatre sites différents. Pour un recul parallèle au plan (001) l'^{40}Ar restait toujours dans l'espace interfoliaire, occupant soit le site du potassium désintégré, soit une lacune voisine. Dans les autres cas, l'^{40}Ar restait majoritairement dans l'espace interfoliaire (79.5 %) mais pouvait aussi intégrer le feuillet TMT (20.5 %). Dans le feuillet TMT, l'^{40}Ar pouvait finir sa course soit

dans la couche tétraédrique adjacente au plan interfoliaire (16.5 %), soit dans la couche octaédrique (1.5 %) ou encore dans la couche tétraédrique opposée (2.5 %).

Nous avons analysé la trajectoire du recul de l'^{40}Ar dans la muscovite en appliquant la même méthodologie que Szczerba et al. (2015). La pénétration de l'^{40}Ar dans le feuillet TMT s'accompagnant d'une déformation de la structure, et ClayFF étant un champ de force non-réactif destiné à modéliser des structures non déformées (Cygan et al., 2004), nous n'avons exploré que le cas du recul dans le plan interfoliaire. Nous avons considéré par ailleurs que l'^{40}Ar pénètre le feuillet TMT de la muscovite dans les mêmes proportions que dans l'illite en raison de la similarité de leur structure. L'angle du recul ψ a été défini comme l'angle entre la direction cristallographique a et le vecteur du recul. Les simulations ont été réalisées pour des angles de 0 à 360° avec un pas de 20°. Dans l'objectif de simuler un système dans des conditions géologiques, nous avons équilibré le système à une température de 500 °C et une pression de 5 kbar. Les simulations du recul ont été ensuite réalisées dans l'ensemble NVE, pendant 250 ps avec un pas de temps de 1 fs.

Les résultats de nos simulations montrent que lorsqu'une lacune est présente au voisinage immédiat de l'^{40}Ar, ce dernier finit sa course dans ce site. Lorsqu'il existe un atome de potassium entre l'^{40}Ar et la lacune, dans la majorité des cas l'^{40}Ar éjecte le potassium dans la lacune et occupe le site laissé vacant. Dans d'autres cas en revanche, l'^{40}Ar finit par retourner dans son site initial. En l'absence des lacunes dans le voisinage de l'^{40}Ar, lorsque le recul est directement orienté vers la position d'un potassium voisin (ψ = 0°, 60°, 120°, 180°, 240° et 300°), l'^{40}Ar rebondit en retourne dans sa position initiale. Dans les autres cas, il est d'abord propulsé dans un site interstitiel où il reste pendant $\sim$ 50 ps avant de soit retourner dans son site initial ou d'occuper le site d'un potassium voisin qui est à son tour propulsé vers le site initialement occupé par l'^{40}Ar. L'incorporation de l'^{40}Ar dans le site interstitiel produit une augmentation de l'énergie totale du système de $\sim$ 100 kcal/mol (Fig. 5.3). Ceci est dû à la distorsion que l'^{40}Ar cause dans la structure, en raison de sa grande taille. Cette distortion est caractérisée d'une part par le décalage d'un des potassiums voisins du centre de l'anneau tétraédrique, et d'autre part par l'augmentation d'environ 15 % de l'espacement interfoliaire au voisinage immédiat de l'^{40}Ar.

En résumé, les résultats obtenus, conformément à ceux de Szczerba et al. (2015), montrent que l'^{40}Ar radiogénique dans les phyllosilicates réside initialement proche de son site de production, et non quelques mailles plus loin tel que suggéré parfois. En raison de sa

grande taille, l'^{40}Ar réside essentiellement dans des lacunes interfoliaires, ce qui suggère une diffusion via les lacunes. Cependant, lors de son passage dans le site interstitiel, il existe une probabilité que l'^{40}Ar migre vers un site interstitiel voisin et entame une diffusion interstitielle. Par conséquent, nous étudions dans ce qui suit la diffusion de l'^{40}Ar en considérant deux mécanismes : la diffusion interstitielle et la diffusion lacunaire.

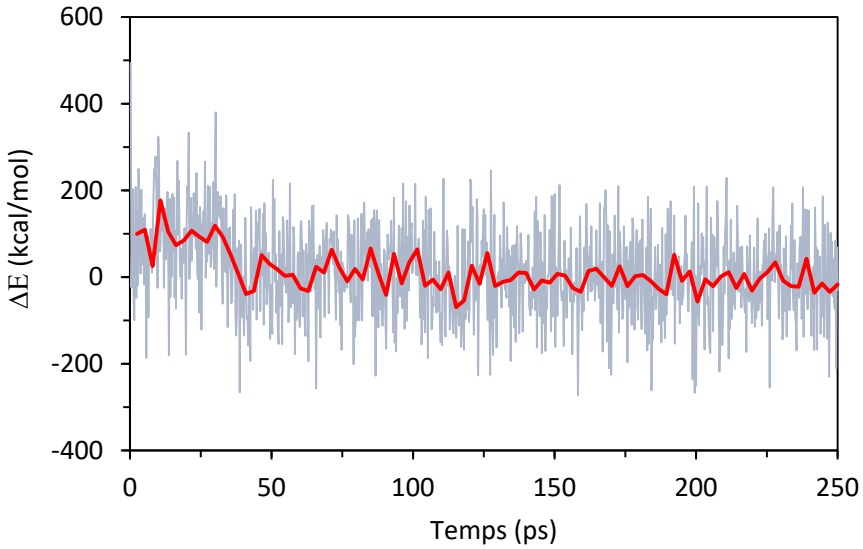


FIG. 5.3 – *Variation de l'énergie du système lors du recul de l'^{40}Ar par rapport à l'énergie moyenne du système lorsque l'^{40}Ar occupe une lacune interfoliaire. La ligne rouge correspond à l'énergie du système moyennée sur 2.5 ps. La diminution de l'énergie à 50 ps correspond au départ de l'^{40}Ar du site interstitiel vers un site stable du réseau (lacune).*

5.5 Diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite

5.5.1 Diffusion interstitielle

Pour cette configuration, nous avons considéré deux modèles de départ (modèles A et B ; Fig. 5.4). Dans le modèle A, une lacune est insérée dans la structure alors que dans le modèle B, la structure est considérée comme parfaite, sans lacunes. Les simulations ont été réalisées à des températures de 500, 550, 600 et 650 °C et une pression constante de 5 kbar, pour une durée de 10 ns. Dans le modèle A, la trajectoire de l'^{40}Ar a été brève, ce dernier atteignant assez rapidement la lacune dans laquelle il est resté piégé le restant de la simulation. Dans le modèle B, les trajectoires de l'^{40}Ar sont plus complexes en fonction des simulations (Fig. 5.5). Ces simulations révèlent que, en site interstitiel, l'^{40}Ar est très

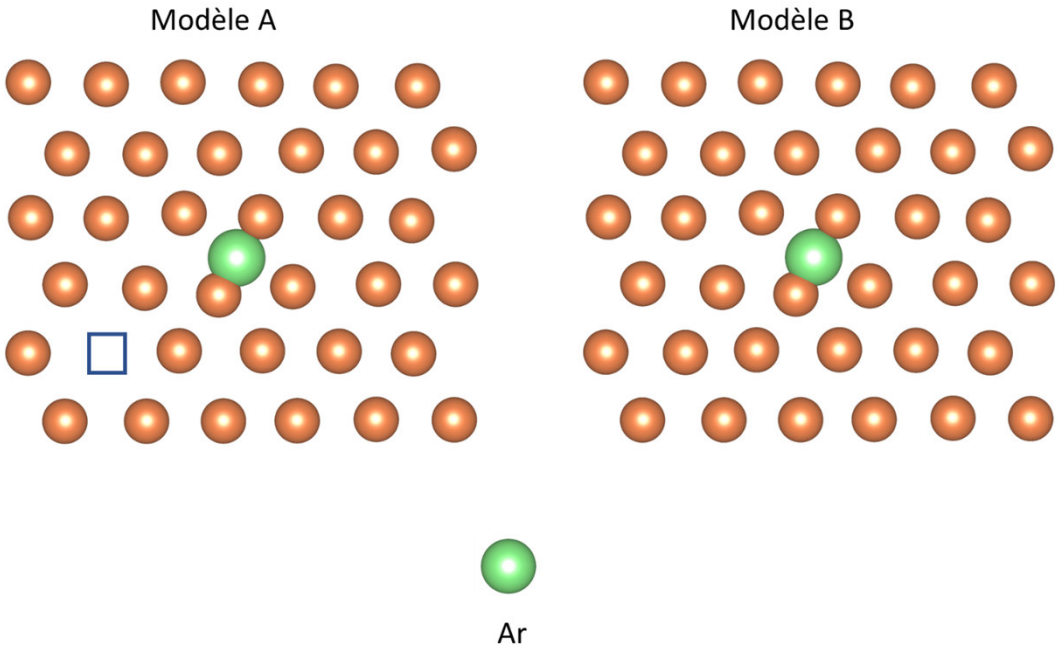


FIG. 5.4 – *Configurations initiales avec l'argon en position lacunaire. a) Présence d'une lacune (carré sur l'image) dans l'espace interfoliaire. b) Plan interfoliaire dépourvu de lacunes.*

mobile dans un cristal parfait de muscovite. Il transite d'un site interstitiel à un autre en passant entre les atomes de potassium, tout en restant dans le même plan que ces derniers. Les trajectoires suivies montrent que, dans toutes les simulations, le déplacement selon l'axe x (direction cristallographique a) est plus important que le déplacement selon l'axe y (direction cristallographique b), révélant une anisotropie dans le modèle simulé. Dans ces simulations, l'^{40}Ar se déplace essentiellement dans l'espace interfoliaire, excepté dans la simulation à 600 °C où il est incorporé dans la couche tétraédrique à partir de 4 ns et y resté piégé jusqu'à la fin de la simulation (Fig. 5.6a). Ce départ de l'espace interfoliaire coïncide avec la diminution de l'énergie totale du système ainsi que du volume (Fig. 5.6b, c), indiquant que le site tétraédrique serait énergétiquement plus favorable à l'^{40}Ar que le site interstitiel. Dans la couche tétraédrique, l'^{40}Ar se positionne au centre de l'anneau hexagonal formé par les tétraèdres et dans le même plan que les groupes OH. Le groupe OH initialement présent dans ce site est repoussé sur le site du groupe OH supérieur qui à son tour recule au centre de l'anneau hexagonal de la couche tétraédrique sur la face opposée du feuillet. Cette déformation de la structure a été également observée par Szczerba et al. (2015).

Les coefficients de diffusion de l'^{40}Ar pour les différentes simulations, calculés à l'aide

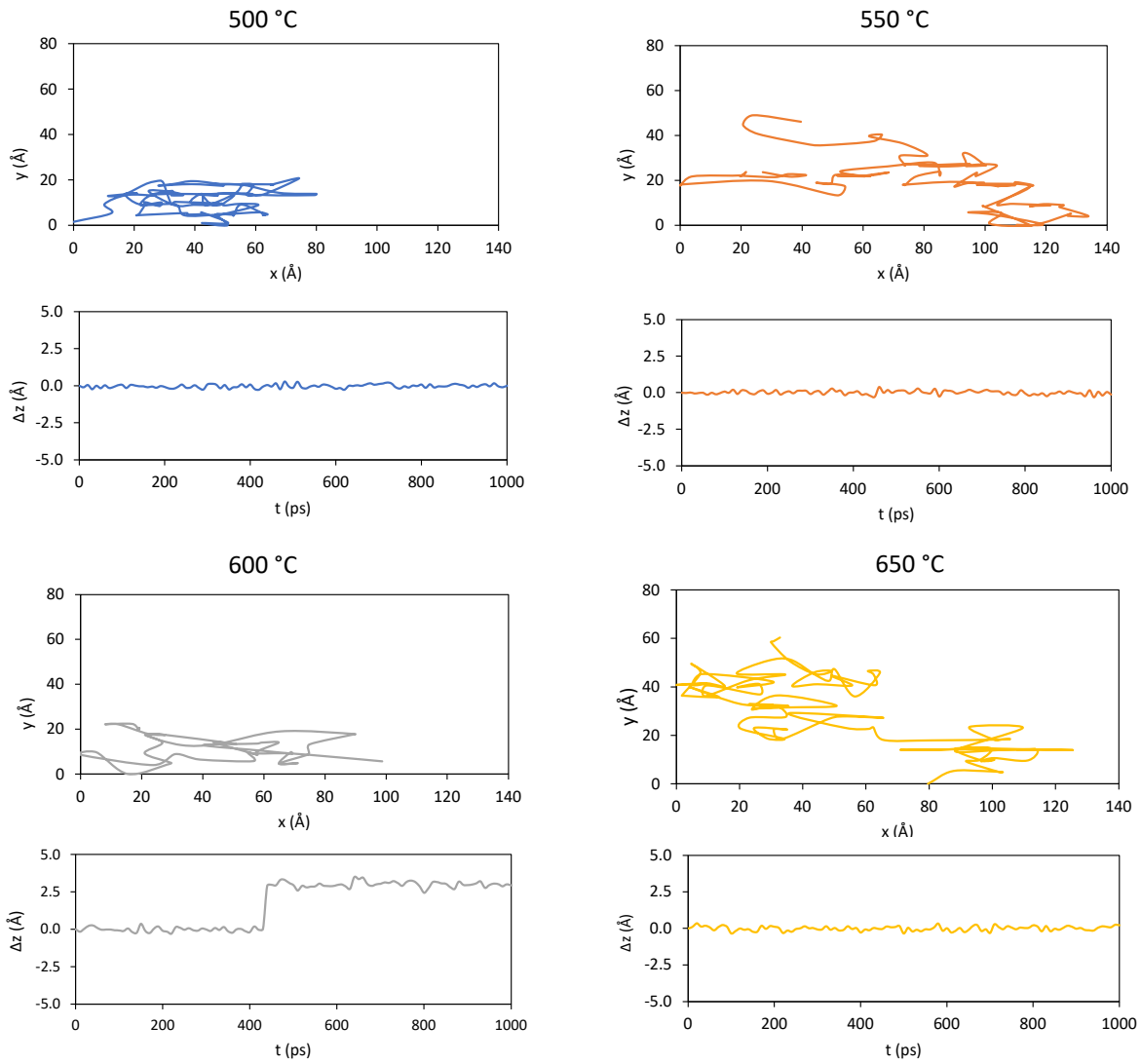


FIG. 5.5 – *Trajectoires de l'argon dans les simulations du modèle B. Dans la simulation à 600 °C l'*^{40}*Ar part du plan interfoliaire.*

de l'équation (5.2), sont 2.2×10^{-5} cm^2/s à 650 °C, 1.1×10^{-5} cm^2/s à 600 °C, 1.5×10^{-5} cm^2/s à 550 °C et 9×10^{-6} cm^2/s à 500 °C. Lorsqu'ils sont rapportés dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. 5.6d), les points correspondant aux coefficients de diffusion à 750, 800 et 900 °K sont plus ou moins alignés alors que celui à 600 °C est logiquement plus bas à cause de la faible mobilité de l'^{40}Ar dans cette simulation. L'énergie d'activation calculée sur les trois points alignés est de $E = 3.7$ kcal/mol, avec un facteur de fréquence $D_0 = 0.07$ cm^2/s ($E = 3$ kcal/mol et $D_0 = 0.05$ cm^2/s lorsque calculés avec les quatre points). Les coefficients de diffusion calculés sont de plusieurs ordres de grandeur plus élevés que les valeurs expérimentales et l'énergie d'activation est très inférieure aux énergies d'activation mentionnées dans la littérature (52 à 63 kcal/mol ; Hames et Bowring, 1994 ;

Kirschner et al., 1996 ; Harrison et al., 2009). Avec une telle diffusivité, la muscovite resterait ouverte à la perte de l'^{40}Ar même à température ambiante, ce qui n'est pas le cas. Ce désaccord indique que le mécanisme de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite n'est pas du type interstitiel pur. Les simulations du modèle B reflètent donc l'évolution d'un système métastable transitoire et statistiquement peu représentatif de la réalité. Par ailleurs, la conséquente barrière d'énergie ($\sim$ 100 kcal/mol, Fig. 5.3) que doit surmonter l'^{40}Ar pour s'insérer dans un site interstitiel rend peu probable sa réincorporation dans ces sites une fois qu'il aura perdu son énergie de recul initiale. Ceci écarte également le mécanisme de piégeage (diffusion interstitielle ralentie par des temps de résidence plus longs dans les lacunes) comme mécanisme de diffusion de l'^{40}Ar à l'échelle des temps géologiques.

5.5.2 Diffusion lacunaire

Les simulations précédentes suggèrent que le moyen le plus simple pour l'^{40}Ar de se déplacer dans le réseau cristallin de la muscovite sans causer d'importantes distorsions est de sauter dans des lacunes voisines. Les lacunes sont toujours présentes dans les minéraux. Elles se forment à haute température pour minimiser l'énergie libre de Gibbs du cristal (Mehrer, 2007). Outre ces lacunes intrinsèques, des lacunes supplémentaires (extrinsèques) sont introduites dans les micas au niveau de l'espace interfoliaire via la substitution pyrophillitique Si + $\square \rightarrow$ K + ^{IV}Al (Tardy et Fritz, 1981 ; Aagaard et Helgeson, 1983 ; Helgeson et Aagaard, 1985 ; Wang et Banno, 1987 ; Baldelli et al., 1989 ; Wunder et Melzer, 2002). Leur abondance dans cette région du cristal, estimée à partir du déficit stoechiométrique des cations interfoliaires (jusqu'à environ 10 %), suggère qu'elles pourraient être impliquées dans la mobilité des atomes interfoliaires. A ce titre, nous avons réalisé des simulations en positionnant l'^{40}Ar dans une lacune du potassium et en plaçant des lacunes supplémentaires dans son voisinage. Les simulations ont été réalisées à des températures de 600 à 750 °C, pour des durées allant jusqu'à 25 ns. Cependant, aucune migration n'a été observée, ni l'^{40}Ar, ni K ont sauté dans des lacunes voisines. Cette immobilité suggère des barrières de migration élevées, faisant ainsi de la diffusion via les lacunes un événement rare, impossible à observer sur les échelles de temps de la dynamique moléculaire classique.

Pour pallier cette limite du temps (et de représentativité) de calcul, nous avons étudié

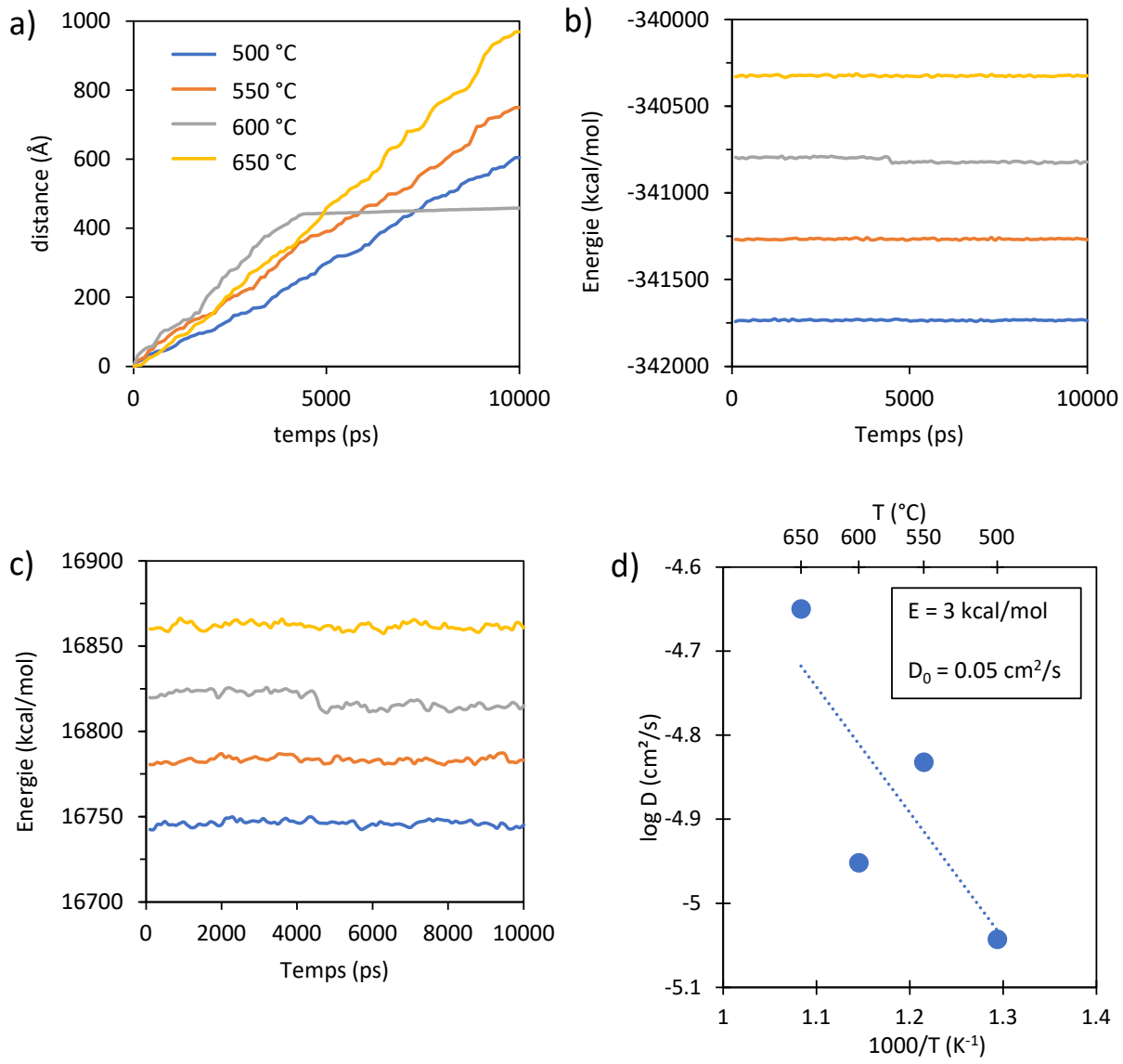


FIG. 5.6 – *a) Distance parcourue par l'^{40}Ar pendant les simulations (modèle B). Dans la simulation à 600 °C l'^{40}Ar devient immobile à partir de 4500 ps. b et c. Evolution de l'énergie. b) et du volume. c) du système au cours des simulations. Dans la simulation à 600 °C, l'énergie et le volume diminuent à partir de 4500 ps. d)Diagramme d'Arrhénius des coefficients de diffusion interstitielle de l'^{40}Ar calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire.*

la diffusion de l'^{40}Ar en appliquant la théorie alternative de l'état de transition (TST), qui permet de calculer la probabilité de transition d'un site à un autre moyennant la connaissance de la barrière d'énergie entre les deux sites ainsi que la fréquence de vibration atomique (cf. Chapitre 4). L'application de cette théorie nécessite cependant la détermination au préalable des différents chemins de migration de l'atome, contrairement à la dynamique moléculaire où seules les positions et les vitesses initiales des atomes sont requises. Les chemins d'énergie minimum entre deux lacunes voisines ainsi que les barrières

de migration associées ont été calculés par la méthode NEB exposée plus haut (Section 5.2.3) au moyen du logiciel LAMMPS. Puisque la valeur de la barrière de migration dans la formule de calcul du taux de passage d'un site à un autre (équation (4.22)) correspond à la barrière de migration d'un système au zéro absolu, nous avons préalablement équilibré notre système (une muscovite idéale) via une simulation NPT à P = 0 kbar et T = -273.1 °C (soit 0.5 K, la dynamique étant nulle à 0 K). Pour vérifier la pertinence des barrières obtenues avec ClayFF, nous avons calculé une barrière à l'aide de la méthode quantique semi-empirique MOPAC (Stewart, 1990). L'équilibration du système à T $\sim$ 0 K nous permet ainsi de comparer directement les barrières obtenues avec les deux méthodes.

La migration de l'^{40}Ar entre lacunes dépend de la présence d'une lacune dans son voisinage immédiat. Puisque les lacunes peuvent initialement se former loin de l'^{40}Ar, un déplacement de la lacune dans l'espace interfoliaire, et donc des atomes de potassium, est nécessaire pour que la lacune arrive au voisinage de l'^{40}Ar. Par conséquent, les barrières de migration des atomes de K doivent également être calculées. Par ailleurs, Les lacunes pouvant se déplacer soit individuellement ou par paire (les clusters de lacunes comportant plus de deux lacunes étant thermodynamiquement moins stables ; Mehrer, 2007), nous avons calculé les barrières de migration associées à ces deux configurations (c'est-à-dire les barrières de migration de l'^{40}Ar et de K vers une lacune seule, et vers une lacune adjacente à une autre lacune ; Fig. 5.7). L'environnement autour de chaque site n'étant pas le même, notamment à cause de la distribution irrégulière des Al dans la couche tétraédrique, le calcul statistique (probabiliste) doit tenir compte de la configuration des atomes aux voisinage de l'^{40}Ar. Pour ce faire, nous avons positionné l'^{40}Ar et K dans tous les sites du plan interfoliaire du modèle et avons calculé leurs barrières de migration vers tous les sites voisins possibles. Le déficit de charge induit par l'insertion de l'^{40}Ar et des lacunes dans la structure de la muscovite a été compensée en substituant des atomes de Si par Al dans des sites tétraédriques éloignées des chemins de migration considérés (quelques mailles élémentaires plus loin). Nos résultats montrent que dans le cas de la migration vers une lacune double (Fig. 5.7b), les barrières d'énergie associées aux migration représentées par les flèches noirs sont identiques à celles associées aux migrations vers des lacunes simples. Le modèle étant composé de 18 mailles élémentaires, nous rapportons donc ci-dessous 216 barrières d'énergie pour la migration vers des lacunes simples (toutes combinaisons possibles), et 432 barrières pour la migration vers des lacunes

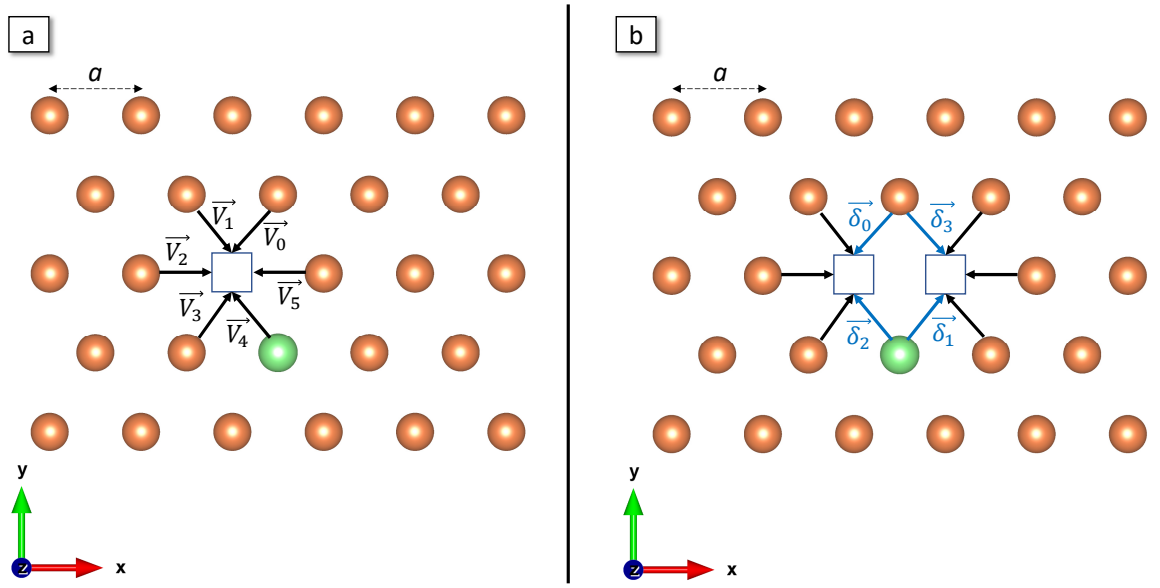


FIG. 5.7 – *Géométrie de la diffusion lacunaire dans le plan interfoliaire. a) Diffusion via des lacunes simples. b) Diffusion via des lacunes doubles. Les cercles oranges et verts correspondent respectivement aux atomes de K et ^{40}Ar. □ représente la lacune, $\vec{V_i}$ correspondent aux vecteurs déplacement et $\vec{\delta_i}$ indique les migrations préservant les doubles lacunes.*

doubles (correspondant uniquement aux sauts indiqués en bleu). Pour évaluer l'erreur associée aux valeurs de barrières, nous avons réalisé une partie des calculs NEB avec un nombre varié d'images (8, 10, 12 et 14). Les résultats révèlent un écart-type de l'ordre de 0.1 kcal/mol (1σ), insignifiant en regard des valeurs de potentiel obtenues. Dans ce qui suit, nous ne considérons que les résultats obtenus avec 8 images.

Barrières de migration de l'^{40}Ar vers les lacunes

Les barrières de migration de l'^{40}Ar entre lacunes sont rapportées dans la figure 5.8. Les barrières de migration vers une lacune simple définissent une distribution dont la valeur moyenne est 71 ± 5 kcal/mol (1σ ; Fig. 5.8a). Cette valeur est conforme à la barrière de 73 kcal/mol, calculée à l'aide de la méthode quantique MOPAC. Elle est également similaire à la barrière de 69 kcal/mol calculée via la DFT pour l'^{40}Ar dans la lizardite, minéral ayant une structure similaire à celle de la mucovite (Wang et al., 2020). Les barrières de migration vers une lacune double définissent une distribution similaire mais dont la moyenne est légèrement plus faible mais indistinguable dans les barres d'erreur, soit 69 ± 6 kcal/mol (Fig. 5.8b). La figure 5.8c montre les barrières de migration représentatives des deux trajets (vers une lacune simple et vers une lacune double), où les images 1 et 8

correspondent respectivement à la configuration initiale et à la configuration finale. Dans cet exemple, la barrière de migration vers une lacune simple est de 65 kcal/mol et celle associée à la migration de l'^{40}Ar vers une lacune double est 61 kcal/mol. Dans les deux cas, les barrières sont les mêmes pour la migration dans les deux sens. Cette similarité des barrières aller et retour a été observée pour tous les trajets calculés. Le chemin d'énergie minimum suivi par l'^{40}Ar est représenté dans la figure 5.8d. Cette figure montre que pour aller vers une lacune simple, l'^{40}Ar suit une trajectoire quasi rectiligne, en passant directement en dessous des oxygènes basaux présents sur son chemin. Lorsqu'il migre vers une lacune double, il emprunte une trajectoire similaire à celle du cas précédent mais s'écarte légèrement des oxygènes en se rapprochant un peu plus de la lacune non impliquée dans le trajet. Cette légère différence observée entre les deux trajectoires montre que la différence des barrières entre les deux trajets est directement associée à la présence ou nom d'un atome de potassium autour du trajet.

Les barrières d'énergie définissent une distribution assez large avec une anti-corrélation vis-à-vis de l'énergie électrostatique totale calculée pour chaque configuration de la paire Ar-lacune dans la structure (Fig. 5.8e). Ruiz Pestana et al. (2017) observent également une corrélation entre les barrières de migration du potassium et l'énergie cohésive du système dans l'illite. Ces observations montrent que la large gamme des barrières dans notre modèle est le résultat de la distribution variable des charges autour des chemins de migration, celle-ci étant dominée par la répartition irrégulière des Al dans les couches tétraédriques. Les barrières les plus élevées correspondent aux trajets avec moins de Al tétraédriques autour, et les plus faibles à ceux avec plus de Al tétraédriques voisins. En plus de la distribution irrégulière des Al tétraédriques, la distribution des charges autours des chemins dépend aussi en partie de la position relative des lacunes octaédriques par rapport au chemin de migration. Dans la muscovite $2M_1$, la projection des cations octaédriques et des potassiums sur le plan (001) montre que les lacunes octaédriques sont situées sur les chemins de migration formant des angles de $\pm$ 60° et $\pm$ 120° avec la direction cristallographique a. Nous observons que pour des trajets avec un même nombre de Al tétraédriques voisins, les barrières sont systématiquement plus élevées pour les trajets parallèles à la direction a. Ces considérations de structure (typologie de la répartition des Al + cations octaédriques) et les calculs qui en découlent indiquent un effet non-négligeable de la composition du mica dans la diffusion intrinsèque de l'^{40}Ar

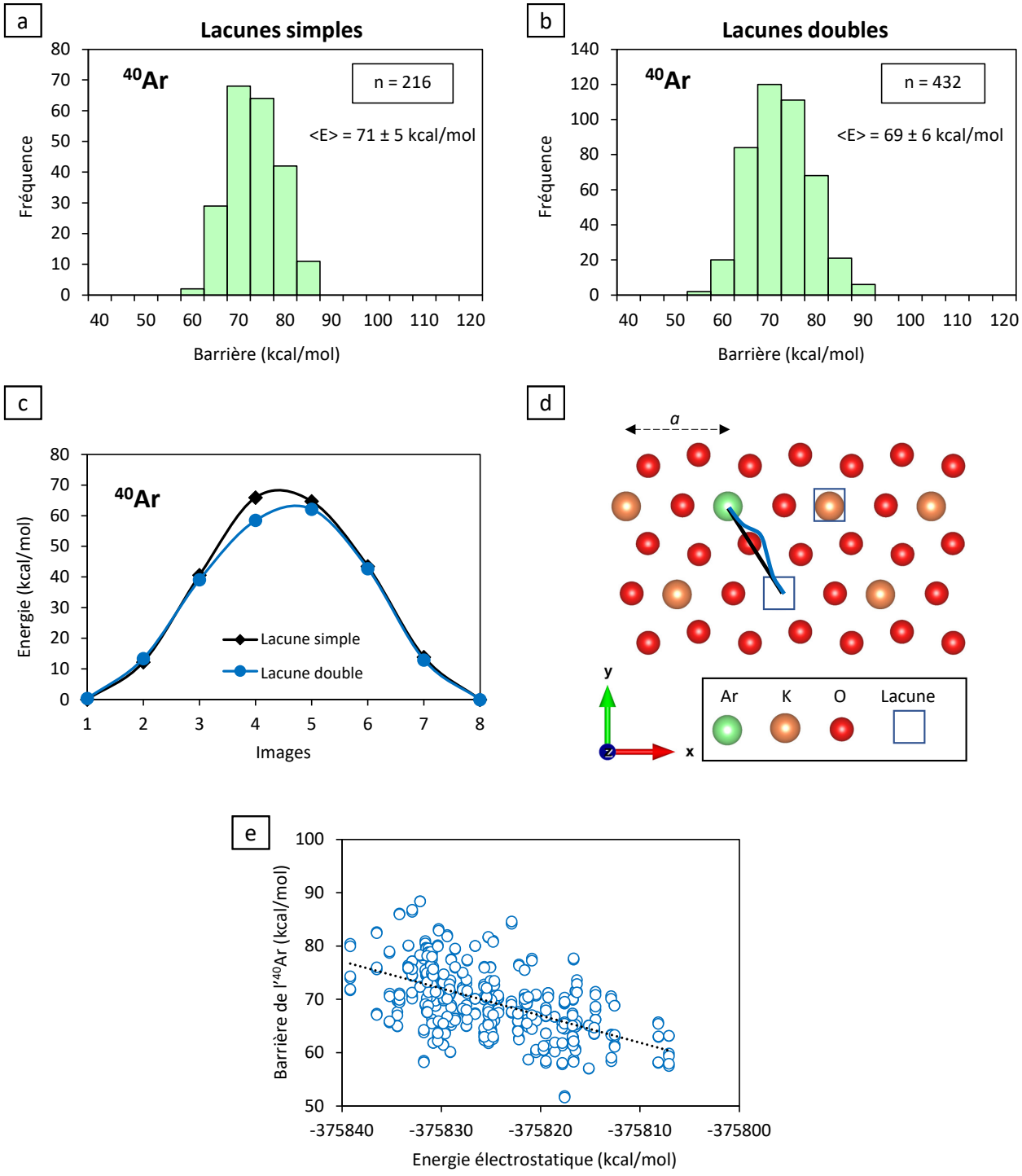


FIG. 5.8 – *Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de l'^{40}Ar dans la muscovite. a) Histogramme des barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de l'^{40}Ar le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par l'^{40}Ar lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation négative entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et l'énergie électrostatique du système.*

au sein du niveau interfoliaire, en phase avec les observations et prédictions empiriques réalisées antérieurement (Scaillet et al., 1992 ; Dahl, 1996). Les effets de la composition sur la diffusion de l'^{40}Ar sont explorés en détail dans le chapitre 6.

Barrières de migration du potassium vers la lacune

Les barrières de migration du potassium vers les lacunes adjacentes sont rapportées dans la figure 5.9. Comme pour l'^{40}Ar, ces barrières définissent une large distribution. La barrière moyenne pour une migration vers une lacune simple est de 79 ± 9 kcal/mol (Fig. 5.9a). Yu et al. (2016) rapportent des barrières de migration du potassium vers une lacune simple dans la muscovite, calculées via la DFT pour des modèles de muscovite différant par leur nombre de Al tétraédrique autour de l'espace interfoliaire. Ils obtiennent des barrières distinctes en fonction de la configuration de paires considérées : (i) 82 kcal/mol pour le modèle "Al-Al" avec des Al dans les deux couches tétraédriques adjacentes au plan interfoliaire ; (ii) 146 kcal/mol pour le modèle "Al-Si" avec des Al uniquement dans l'une des couches tétraédriques, et (iii) 227 kcal/mol pour le modèle "Si-Si" sans Al tétraédriques autour du plan interfoliaire considéré. La valeur calculée pour le modèle (i) Al-Al, équivalent de notre modèle, est comprise dans la gamme des valeurs calculées ici avec ClayFF. Ruiz Pestana et al. (2017) ont calculé une distribution des barrières de migration du Potassium dans l'illite (dont la structure est similaire à celle de la muscovite), via ClayFF et la DFT. Ils trouvent des valeurs moyennes de 54 ± 12 kcal/mol pour ClayFF et 75 ± 8 kcal/mol pour la DFT. Ils en concluent que ClayFF sous-estime les barrières de migration en raison de la nature non-liée du champ de force qui rend les structures excessivement déformables. Cependant, ils ont effectué leurs calculs NEB avec ClayFF sans équilibration préalable de leur structure. Les barrières calculées ici avec une équilibration préalable de la structure sont dans la gamme de celles calculées DFT.

La barrière moyenne de migration de K vers une lacune double est de 66 ± 10 kcal/mol (Fig. 5.9b). Cette valeur est nettement inférieure à celle associée à la migration de K vers une lacune simple. La différence entre les deux configurations est illustrée dans la figure 5.9c, qui montre la variation de l'énergie potentielle le long du trajet de K entre sa position initiale et sa position finale. Dans cet exemple, la barrière de migration de K vers une lacune simple est de 70 kcal/mol et celle associée à la migration de K vers

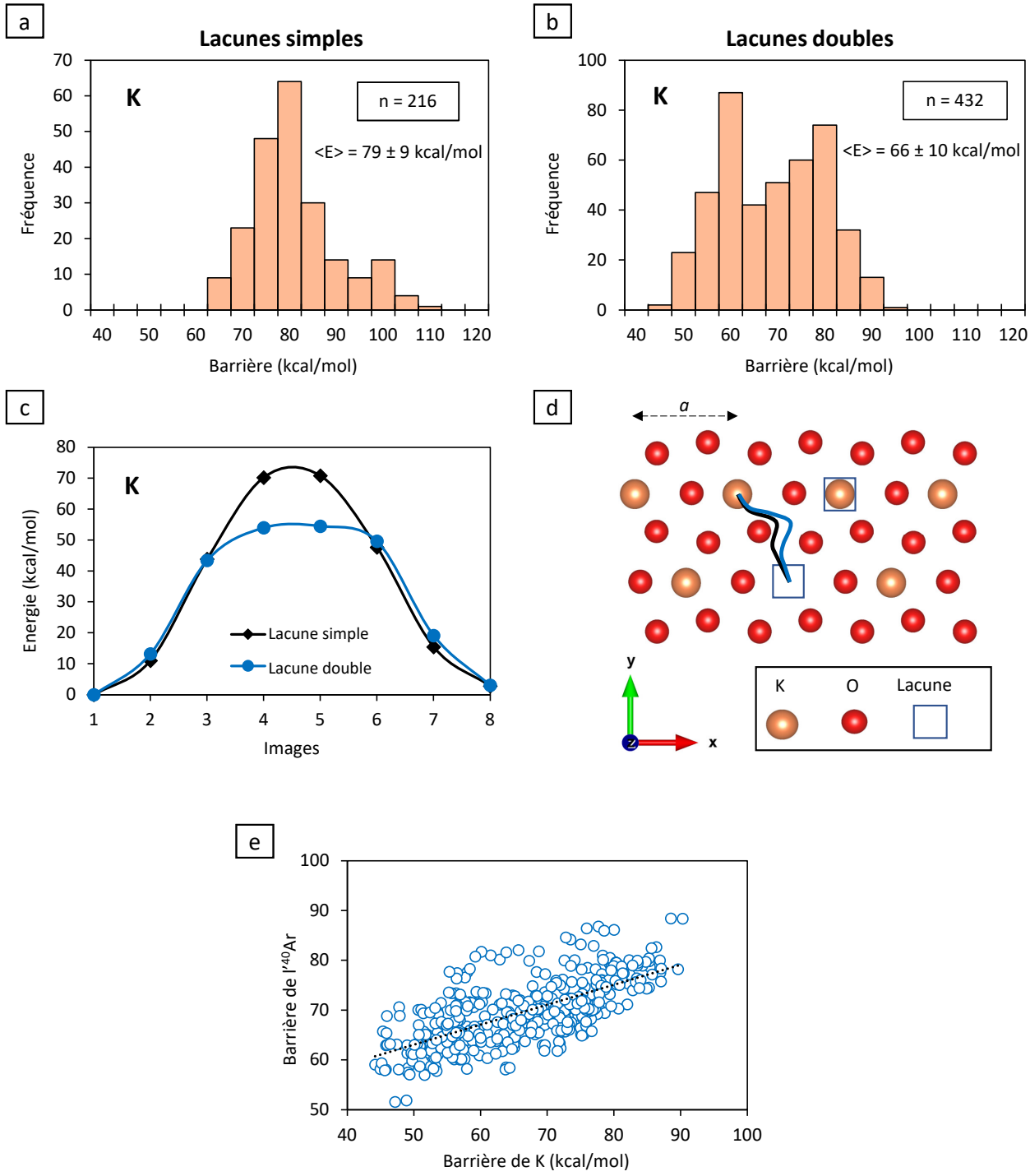


FIG. 5.9 – *Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de K dans la muscovite. a) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de K le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par K lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation positive entre les barrières de migration de K et celles de l'^{40}Ar.*

une lacune double est de 55 kcal/mol. Le chemin d'énergie minimum suivi par K lors de cette migration est rapporté dans la figure 5.9d. Celle-ci montre que dans les deux cas le potassium suit une trajectoire curviligne qui contourne les oxygènes présents sur le trajet. Cependant, dans le cas de la migration vers une lacune double, le potassium passe plus loin des oxygènes. Ceci montre que la diminution de la hauteur des barrières est associée à la capacité des atomes à minimiser les interactions avec les atomes d'oxygènes présents sur leur trajet. En outre, la figure 5.9c montre également une disparité entre les barrières aller et retour, contrairement au cas de l'^{40}Ar. Alors que l'^{40}Ar est dans un même niveau d'énergie dans deux lacunes voisines, le potassium montre une différence d'énergie entre les deux sites. Ceci s'explique par le fait que le potassium (chargé) est plus sensible à la distribution locale des charges que l'^{40}Ar (neutre). Toutefois, malgré les différences observées entre les comportements de K et l'^{40}Ar, les barrières de migration du potassium définissent une corrélation positive avec celles de l'^{40}Ar (Fig. 5.9e), indiquant une influence similaire de l'environnement local aux barrières de migration.

Calcul des coefficients de diffusion

Dans cette section, nous calculons analytiquement les coefficients de diffusion pour les deux mécanismes (diffusion via les lacunes simples et via les lacunes doubles) en appliquant la théorie de l'état de transition (Eq. (4.24)). Les expressions analytiques ont été dérivées en collaboration avec Laurent Tassan-Got (IJClab, Orsay, France). Puisque les migrations ont lieu dans le plan interfoliaire, nous avons considéré une diffusion en 2D dans un réseau hexagonal. Telle qu'exprimée plus haut, l'équation (4.24) s'applique à un milieu où la barrière de migration est la même pour tous les sites et pour toutes les directions de déplacement. Lorsque les barrières de migrations varient selon les sites, comme dans notre cas, la même formule du coefficient de diffusion peut s'appliquer mais en considérant la barrière effective résultant d'une distribution de barrières. Celle-ci est calculée via l'expression :

$$\exp\left(\frac{E_{\text{eff}}}{RT}\right) = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{n} \exp\left(\frac{E_i}{RT}\right) \tag{5.3}$$

où E_{eff} est la barrière effective, E_i la barrière pour sortir d'un site et n le nombre total des sites réticulaires dans le réseau cristallin. Lorsque la barrière pour sortir d'un site i

varie selon les directions, la barrière E_i est donnée par la formule :

$$\exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) = \sum_{j=1}^{m} \frac{1}{m} \exp\left(\frac{-E_{ij}}{RT}\right) \tag{5.4}$$

dans laquelle E_{ij} est la barrière de sortie du site i selon la direction j, et m le nombre de directions de migration possibles à partir du site i (ici $m = 6$).

Les équations (5.3) et (5.4) se justifient en faisant une analogie avec un circuit électrique. Lorsque différents trajets à partir d'un site donné sont possibles, les conductances des trajets s'additionnent. Comme la conductance est proportionnelle au facteur de Boltzmann, cela conduit à l'équation (5.4). Une conséquence est que le chemin ayant la plus faible énergie de migration domine. Lorsque l'on considère un ensemble de sites, ils sont parcourus en séquence de sorte que les résistances s'additionnent comme exprimé par l'équation (5.3). En particulier un site ayant une forte énergie de migration va ralentir tout le processus de diffusion. En utilisant les barrières d'énergie calculées plus haut, on obtient des barrières effectives de l'^{40}Ar $E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} = 69$ kcal/mol et $E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square\square} = 65$ kcal/mol pour la diffusion via les lacunes simples et les lacunes doubles respectivement. Pour la migration de K (ou des lacunes), on obtient des barrières effectives $E_{\text{eff}}^{\text{K}\square} = 75$ kcal/mol pour la diffusion via les lacunes simples, et $E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square} = 58$ kcal/mol pour la diffusion via les lacunes doubles. Par ailleurs, nous avons mentionné précédemment que la fréquence d'essai ν dans les solides est généralement comprise entre 1 et 10 THz. Dans ce travail nous considérons $\nu = 5$ THz, une valeur proche de celle calculée via la DFT pour l'^{40}Ar dans la lizardite (Wang et al., 2020).

Diffusion via les lacunes simples. Par définition, la diffusion de l'^{40}Ar par le mécanisme lacunaire implique la présence d'une lacune dans l'un des sites voisins de l'^{40}Ar. Tant qu'aucune lacune n'est disponible, celui-ci ne peut bouger. Par conséquent, avant de s'intéresser au déplacement de l'^{40}Ar, il faut d'abord étudier le mouvement (la diffusivité) des lacunes dans le plan interfoliaire.

Diffusion des lacunes simples dans un réseau hexagonal de K. Lorsqu'une lacune est présente dans le plan interfoliaire, elle est comblée par le saut d'un K voisin qui, à son tour, libère une lacune (Fig. 5.7a). Le résultat de ces sauts successifs est un mouvement apparent ou virtuel de la lacune avec un coefficient de diffusion associé. Les vecteurs

déplacement ont pour composantes :

$$\overrightarrow{V_0} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}a \\ \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{vmatrix} \quad \overrightarrow{V_1} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}a \\ \frac{\sqrt{3}}{2}a \end{vmatrix} \quad \overrightarrow{V_2} = \begin{vmatrix} -a \\ 0 \end{vmatrix} \quad \overrightarrow{V_3} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a \end{vmatrix} \quad \overrightarrow{V_4} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}a \end{vmatrix} \quad \overrightarrow{V_5} = \begin{vmatrix} a \\ 0 \end{vmatrix} \tag{5.5}$$

et la variance du déplacement de la lacune est :

$$\Delta x^2 = \Delta y^2 = \frac{a^2}{2} \tag{5.6}$$

On note $\gamma_{K_\square}$ la fréquence du saut d'un des K voisins vers une lacune simple (noté K $\leftrightarrows \square$), ν la fréquence d'essai et $E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}$ la barrière de migration de K. Selon TST, la fréquence de saut est donnée par :

$$\gamma_{K_\square} = \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right) \tag{5.7}$$

Le temps de vie de la lacune (temps moyen pour un déplacement) est :

$$\Delta t_K = \frac{1}{6\gamma_{K_\square}} \tag{5.8}$$

et le coefficient de diffusion est obtenu via l'équation :

$$D_\square = \frac{\Delta x^2 + \Delta y^2}{4\Delta t_K} = \frac{3}{2}a^2\nu \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right) \tag{5.9}$$

où a est la distance entre deux sites interfoliaires voisins ($a = 5.2$ Å). À $T = 700$ °C, le coefficient de diffusion d'une lacune simple est $D_\square = 2.88 \times 10^{-19}$ cm^2/s.

Migration de l'^{40}Ar dans un flux de lacunes simples. Quand une lacune arrive au voisinage de l'^{40}Ar, celui-ci peut y sauter. La barrière effective pour ce saut est de 69 kcal/mol, bien inférieure à celle des ions K (75 kcal/mol). Donc dès que la lacune avoisine l'^{40}Ar celui-ci l'occupe en laissant une lacune derrière lui. Les positions de l'^{40}Ar et de la lacune s'inversent donc, mais la lacune reste au voisinage de l'^{40}Ar et l'échange se répète. Cet échange se produit un grand nombre de fois et s'arrête quand finalement un des K voisins de la lacune vient la combler, créant à son tour une lacune à son point de départ. A chaque instant durant l'oscillation la lacune est entourée de 5 K. Sa durée de vie vis-à-vis du comblement par un K, c'est-à-dire la durée moyenne du train d'oscillations ^{40}Ar-lacune, est donc :

$$\Delta t_{\text{osc}} = \frac{1}{5\gamma_{K_\square}} \tag{5.10}$$

Durant ce temps, de nombreuses oscillations auront eu lieu. La conservation de l'état initial et la substitution effective sont équiprobables (probabilité = 0.5). Les oscillations sont stoppées quand un des 5 K voisins de la lacune la remplit. Pour 3 de ces K, la lacune se retrouve éloignée de l'^{40}Ar et l'oscillation cesse. Pour les 2 autres, la lacune reste au voisinage et une oscillation recommence avec une nouvelle paire ^{40}Ar-lacune.

Pour résumer, à partir du moment où une lacune est voisine de l'^{40}Ar, au bout d'un temps moyen de $1/(5\gamma_{K_\square})$ on a 4 possibilités :

- La lacune s'est éloignée en laissant l'^{40}Ar en place, avec une probabilité de 3/10.
- L'^{40}Ar est resté en place et la lacune a bougé tout en restant voisine, avec une probabilité de 2/10. Les oscillations démarrent avec la nouvelle paire ^{40}Ar-lacune
- Un échange a eu lieu, donc l'^{40}Ar a bougé et la lacune s'est éloignée, avec une probabilité de 3/10.
- Un échange a eu lieu, donc l'^{40}Ar a bougé, mais la lacune est restée dans son voisinage, avec une probabilité de 2/10. Les oscillations démarrent avec la nouvelle paire ^{40}Ar-lacune.

Il est possible de sommer la série des probabilités et d'en déduire au bout de combien de sauts en moyenne la lacune s'éloigne de l'^{40}Ar :

$$< n_s >= \frac{3}{5}\sum_{n=1}^{\infty} n\left(\frac{2}{5}\right)^{n-1} = \frac{5}{3}\frac{1}{(1-2/5)^2} = \frac{5}{3} \tag{5.11}$$

On en déduit que le temps moyen de passage de la lacune au voisinage de l'^{40}Ar est :

$$\Delta t_o = \frac{5}{3}\Delta t_{osc} = \frac{1}{3\gamma_{K_\square}} \tag{5.12}$$

Pendant ce temps plusieurs trains d'oscillations auront pu avoir lieu. Le calcul de la variance du déplacement de l'^{40}Ar est compliqué par les corrélations existant entre déplacements successifs. On peut cependant effectuer une simulation Monte Carlo et on constate que la variance en x ou y est complètement définie par le nombre de sauts n_s de la lacune restant au voisinage :

$$< \Delta x^2 >=< \Delta y^2 >= \frac{n_s+1}{8}a^2 \tag{5.13}$$

On peut alors sommer la série en n_s et obtenir la variance moyenne résultant du voisinage

de la lacune :

$$\begin{aligned} <\Delta x^2>=<\Delta y^2> &= \frac{3}{5}a^2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{n+1}{8}\left(\frac{2}{5}\right)^{n-1} \\ &= \frac{3}{40}a^2\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)\left(\frac{2}{5}\right)^{n} \\ &= \frac{3}{40}a^2\left(\frac{1}{(1-2/5)^2}+\frac{1}{1-2/5}\right) \\ <\Delta x^2>=<\Delta y^2> &= \frac{a^2}{3} \end{aligned} \tag{5.14}$$

Il faut remarquer que ces quantités ne dépendent pas de la mobilité de l'^{40}Ar vis-à-vis de la lacune. Le mouvement global est gouverné par la mobilité de K.

Jusqu'ici nous avons calculé les variances induites par la proximité de la lacune. Mais pendant une grande partie du temps aucune lacune n'est dans le voisinage et l'^{40}Ar reste immobile : le temps augmente alors que la variance est figée. Considérons une portion de réseau de N atomes contenant un unique atome d'^{40}Ar et une densité ρ de lacunes. Le nombre de sites voisins de l'^{40}Ar est 6 et le nombre de lacunes est $N\rho$. Lors de chaque saut de lacune les probabilités de partir d'un site normal ou d'un site voisin de l'^{40}Ar sont proportionnelles à leurs populations respectives. Mais il faut pondérer la probabilité d'un site voisin par un facteur 5/6 car seulement 5 directions permettent de l'atteindre, au lieu de 6 pour un site du bulk. Cette réduction quantitative peut être facilement testée par simulation Monte Carlo. Finalement lors d'un saut de lacune la probabilité de partir d'un site du bulk est $P_b = (N-6)/N$ tandis que celle de sauter depuis le voisinage de l'^{40}Ar est $P_v = 6/N(5/6) = 5/N$.

Considérons maintenant une trajectoire de m sauts des $N\rho$ lacunes. Parmi ces m sauts mP_b seront des sauts depuis un site du bulk dont la durée de vie est $t_b = 1/(6\gamma_{K_\square})$ et mP_v viendront des sites de voisinage ayant une duré de vie $t_v = 1/(5\gamma_{K_\square})$. La durée totale de ces trajectoires de m sauts est :

$$t = m\left(1-\frac{6}{N}\right)\frac{1}{6\gamma_{K_\square}} + m\frac{5}{N}\frac{1}{5\gamma_{K_\square}} = \frac{m}{6\gamma_{K_\square}} \tag{5.15}$$

Le nombre moyen de sauts ayant conduit au voisinage de l'^{40}Ar est :

$$m_v = m\frac{5}{N}N\rho = 5\rho\, m \tag{5.16}$$

On a vu que chaque séquence de voisinage contient en moyenne 5/3 sauts (5.11) donc le nombre de séquences de voisinages est :

$$m'_v = 3\rho\, m \tag{5.17}$$

qui chacune, d'après (5.14), augmente la variance en x de $a^2/3$:

$$<\Delta x^2>=<\Delta y^2>=\rho a^2\, m = 6\rho\gamma_{K_\square} a^2\, t \tag{5.18}$$

Et le coefficient de diffusion pour l'^{40}Ar est :

$$D_{\mathrm{Ar}_\square} = \frac{\langle x^2\rangle + \langle y^2\rangle}{4\,t} = 3\,a^2\,\gamma_{K_\square}\,\rho = 3\,a^2\,\nu\,\rho\,\exp\left(-\frac{E_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{K}_\square}}{RT}\right) \tag{5.19}$$

A $T = 700$ °C et $\rho = 0.1$, le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar est $D_{\mathrm{Ar}_\square} = 5.76 \times\ 10^{-20}$ cm^2/s. Les paramètres de diffusion associés à la diffusion de l'^{40}Ar via les lacunes simples sont $E =\ 75$ kcal/mol et $D_0 = 4 \times 10^{-3}$ cm^2.s^{-1}.

Diffusion via les lacunes doubles. Dans le cas d'une lacune double comme illustrée dans la figure 5.7b, les transitions indiquées par les flèches bleues ont une barrière plus basse et donc une probabilité d'occurrence plus élevée que les autres transitions, indiquées en noir. Ces transitions conservent le caractère double de la lacune et on peut donc s'attendre à une mobilité cohérente de la double lacune.

Diffusion des lacunes doubles dans un réseau hexagonal de K. La double lacune est caractérisée par sa position, le milieu des 2 lacunes, et son angle qui peut être de 0°, comme sur la figure 5.7b, et ±60°. Chaque saut d'atome produit un déplacement et une rotation de la double lacune. On calcule la variance moyenne du déplacement de la double lacune produit par un saut d'atome.

Lorsque l'angle est de 0° les transitions $\overrightarrow{\delta_0}$, $\overrightarrow{\delta_1}$, $\overrightarrow{\delta_2}$, $\overrightarrow{\delta_3}$ produisent respectivement les angles 60°, 60°, -60°, -60°, et les déplacements :

$$\overrightarrow{V_0} = \begin{vmatrix} \frac{1}{4}a \\ \frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_1} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_2} = \begin{vmatrix} \frac{1}{4}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_3} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4}a \\ \frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \tag{5.20}$$

Par symétrie les probabilités de ces sauts sont identiques.

Lorsque l'angle de départ est de 60° on peut calculer les déplacements en effectuant une rotation de 60° des vecteurs $\overrightarrow{V}$:

$$\overrightarrow{V_i}' = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \overrightarrow{V_i} \tag{5.21}$$

et on obtient :

$$\overrightarrow{V_0}' = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4}a \\ \frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_1}' = \begin{vmatrix} \frac{1}{4}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_2}' = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}a \\ 0 \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_3}' = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}a \\ 0 \end{vmatrix} \tag{5.22}$$

De même pour -60°on obtient les déplacements par rotation de -60° :

$$\overrightarrow{V_0}'' = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}a \\ 0 \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_1}'' = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}a \\ 0 \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_2}'' = \begin{vmatrix} -\frac{1}{4}a \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \qquad \overrightarrow{V_3}'' = \begin{vmatrix} \frac{1}{4}a \\ \frac{\sqrt{3}}{4}a \end{vmatrix} \tag{5.23}$$

On peut vérifier que pour chaque type déplacement on a : $< x >=< y >= 0$. Sur une trajectoire les orientations sont équiprobables et donc chacun des déplacements $\overrightarrow{V_i}$, $\overrightarrow{V_i}'$ et $\overrightarrow{V_i}''$ se produit avec une probabilité de 1/12 pour tout saut conservant l'intégrité de la double lacune. On vérifie alors que $< x.y >= 0$ montrant que les déplacements en x et y sont décorrélés, ce qui est une conséquence de la symétrie hexagonale. On obtient aussi :

$$< x^2 >=< y^2 >= \frac{1}{8}a^2 \tag{5.24}$$

qui montre encore la symétrie en x et y.

Soit $\gamma_{K_\square}$ la fréquence de saut correspondant à une migration "noire" et $\gamma_{K_{\square\square}}$ celle associée à une migration "bleue" (Fig. 5.7b). Le temps de résidence de la double lacune est :

$$t_r = \frac{1}{4\gamma_{K_{\square\square}} + 6\gamma_{K_\square}} \tag{5.25}$$

Pour une trajectoire de m sauts, le temps de parcours moyen est :

$$\langle t \rangle = m\, t_r = \frac{m}{4\gamma_{K_{\square\square}} + 6\gamma_{K_\square}} \tag{5.26}$$

et la variance de déplacement :

$$< x^2 >=< y^2 >= m\frac{a^2}{8} \tag{5.27}$$

On en déduit le coefficient de diffusion :

$$D_{\square\square} = \frac{1}{4}a^2 \left(\gamma_{K_{\square\square}} + \frac{3}{2}\gamma_{K_\square} \right)$$

$$D_{\square\square} = \frac{1}{4}a^2\nu \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}_{\square\square}}}{RT} \right) \left[1 + \frac{3}{2}\exp\left(\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}_{\square\square}} - E_{\text{eff}}^{\text{K}_\square}}{RT} \right) \right] \tag{5.28}$$

où $E_{\text{eff}}^{\text{K}_{\square\square}}$ est la barrière de migration de K vers une lacune double. Dans l'expression entre parenthèses l'exponentielle est très petite et le coefficient de diffusion se réduit a :

$$D_{\square\square} = \frac{1}{4}a^2\nu \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}_{\square\square}}}{RT} \right) \tag{5.29}$$

À $T = 700$ °C, le coefficient de diffusion associé à la migration des lacunes doubles est $D_{\square\square} = 3.89 \times 10^{-16}$ cm^2/s, soit trois ordres de grandeur plus rapide que la diffusion des lacunes simples.

Migration de l'^{40}Ar dans un flux de lacunes doubles. Lorsqu'une lacune double est au voisinage de l'^{40}Ar, ce dernier peut être immédiatement adjacent soit à l'une des deux lacunes, soit aux deux. Dans le premier cas, la barrière de migration de l'^{40}Ar est identique à celle de la migration vers une lacune unique ($E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} = 68$ kcal/mol). Dans le deuxième cas, la hauteur de la barrière effective de migration de l'^{40}Ar dans l'une des deux lacunes est $E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square\square} = 65$ kcal/mol. Contrairement au cas de la lacune unique où la barrière de migration de l'^{40}Ar est inférieure à celle des K, les barrières de migration de l'^{40}Ar dans ce cas-ci sont intermédiaires entre celles des transitions représentées dans la figure 5.7b par les flèches noires (75 kcal/mol) et celles représentées en bleu (57 kcal/mol). Par conséquent, l'oscillation évoquée dans le cas précédent n'aura pas lieu. Ainsi, la lacune double sera dans la plupart des cas comblée par un K (flèches bleues) en laissant l'^{40}Ar à sa position initiale. La probabilité qu'une des lacunes soit comblée par l'^{40}Ar varie en fonction de la position de ce dernier par rapport à la lacune double. Lorsque l'^{40}Ar n'est adjacent qu'à une des deux lacunes (soit 3/4 des cas, transitions noires dans la figure 5.7b), la probabilité pour qu'il saute dans cette lacune est :

$$\begin{aligned} P_{\text{Ar}\square} &= \frac{\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}}{RT}\right)}{\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}}{RT}\right) + 5\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right) + 2\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right)} \\ &= \frac{\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right)}{\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right) + 5\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right) + 2} \end{aligned} \tag{5.30}$$

Comme l'exponentielle est toujours très petite devant 1 à cause de la différence des barrières, l'équation(5.30) se simplifie en :

$$P_{\text{Ar}\square} = \frac{1}{2}\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right) \tag{5.31}$$

Lorsque l'^{40}Ar est voisin des deux lacunes (soit 1/4 des cas, transitions bleues dans la figure 5.7b), la probabilité de sauter dans l'une des deux est :

$$P_{\text{Ar}\square\square} = \frac{\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square\square}}{RT}\right)}{\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}}{RT}\right) + 6\exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right) + \exp\left(-\dfrac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right)} \tag{5.32}$$

En suivant la même logique que ci-dessus, l'équation (5.32) se simplifie en :

$$P_{\text{Ar}\square\square} = \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right) \tag{5.33}$$

L'impact des probabilités des équations (5.31) et (5.33) dépend de la fréquence de chaque configuration.

On note ρ' la densité de lacunes, définie comme le nombre de lacunes divisé par le nombre total de sites réticulaires dans le plan interfoliaire. Lorsque toutes les lacunes font m sauts, pour $6m\rho'$ positions, l'^{40}Ar sera voisin d'une seule lacune, et pour $m\rho'$ il sera voisin des deux lacunes. Les expressions ci-dessus peuvent être déduites en pondérant les différentes orientations et en observant que la double proximité de l'^{40}Ar ne peut être atteinte que d'un côté. Ceci a été confirmé par des simulations KMC dédiées.

Dans le réseau (loin de ^{40}Ar), le temps de résidence d'une lacune double est donné par l'équation (5.25) dans laquelle $\gamma_{K_\square}$ peut être négligé. Ce temps de résidence est presque le même lorsque l'^{40}Ar est proche de seulement une lacune, mais il double lorsqu'il est voisin des deux lacunes. Par conséquent, le temps pour une trajectoire de m sauts est :

$$t = \frac{m}{4\gamma_{K_{\square\square}}}(1+\rho') = \frac{m}{4\nu}(1+\rho')\exp\left(\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right) \tag{5.34}$$

Pour $6m\rho'$ configurations, l'^{40}Ar ne voit qu'une seule lacune et la probabilité de saut est donnée par l'équation (5.31). Pour $m\rho'$ configurations, il est voisin des deux lacunes et a une probabilité de saut donnée par l'équation (5.33). Pour tout saut, la variance des coordonnées est donnée par l'équation (5.6). Au final pour m sauts la variance est :

$$<x^2>=<y^2>= m\rho'\frac{a^2}{2}\left[3\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}-E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right)+\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square\square}-E_{\text{eff}}^{\text{K}\square\square}}{RT}\right)\right] \tag{5.35}$$

A partir des équations (5.34) et (5.35) on déduit le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar via les lacunes doubles :

$$D_{\text{Ar}\square\square} = \frac{\rho'}{1+\rho'}a^2\nu\left[3\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}}{RT}\right)+\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square\square}}{RT}\right)\right] \tag{5.36}$$

où le premier terme entre parenthèses est très petit comparé au dernier.

Il reste à déterminer la densité de lacunes doubles ρ'. Elle peut être exprimée en fonction de la densité de lacunes simples ρ. Les lacunes doubles se produisent lorsque deux lacunes simples se rencontrent, car leur mouvement cohérent est énergétiquement favorisé. En revanche, ils se détruisent lorsque l'une de ses lacunes est remplie par un atome de K, représenté par les transitions noires dans la figure 5.7b. Il s'agit d'un équilibre dynamique atteint lorsque le taux de production est égal au taux de destruction.

Considérons N sites réticulaires dans le plan interfoliaire. Le nombre de lacunes simples est $N\rho$. A chaque pas d'une lacune simple, la probabilité de collision (c-à-d, atteindre le

voisinage d'une autre lacune simple) est proportionnelle à ρ, de sorte que le nombre de lacunes doubles produites est $kN\rho^2$, où k est un nombre à déterminé. Une simulation de marche aléatoire dédiée montre que $k = 2,5$. La durée de chaque pas est de $1\ /(6\gamma_{K_\square})$, ce qui donne un taux de production de $15N\rho^2\gamma_{K_\square}$. Le taux de décroissance est de $6N\rho'\gamma_{K_\square}$. En égalant les deux taux on obtient $\rho' = 2.5\rho^2$.

En remplaçant cette valeur dans l'équation (5.36) et prenant en compte que $\rho \ll 1$, on obtient :

$$D_{\mathrm{Ar}_{\square\square}} = \frac{5}{2}\rho^2 a^2 \nu \left[3\exp\left(\frac{-E_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{Ar}_\square}}{RT}\right) + \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{Ar}_{\square\square}}}{RT}\right)\right] \tag{5.37}$$

À $T = 700$ °C et pour $\rho = 0.1$, le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar via les lacunes doubles est $D_{\mathrm{Ar}_{\square\square}} = 1.16 \times 10^{-18}$ cm^2/s, soit deux ordres de grandeur plus rapide que la diffusion via les lacunes simples. Les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar déduits du diagramme d'Arrhenius (Fig. 5.10) sont $E = 66$ kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s.

En résumé, de tous les mécanismes étudiés, celui impliquant les lacunes doubles se présente comme le plus favorable à la diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite avec une diffusivité de l'ordre de 10^{-18} cm^2/s à 700 °C (Fig. 5.10). Cette valeur reste comparativement très faible en regard des valeurs empiriques effectives (10^{-15} cm^2/s à 700 °C ; Harrison et al., 2009), mais plutôt similaire au coefficient de diffusion déterminé à partir de la modélisation numérique de la diffusion volumique de l'^{40}Ar dans les grains de muscovite du granite Harney Peak (cf. Chapitre 3). Ce très bon accord entre ces deux approches confirme la lenteur de la diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite.

5.6 Diffusion de l'^{40}Ar dans la phlogopite

La phlogopite, pôle magnésien de la biotite, a une structure globalement similaire à celle de la muscovite, les différences majeures étant l'occupation des sites octaédriques (tous les sites occupés par Mg) et l'orientation des groupements OH (orientés perpendiculairement aux plans des couches, en direction de l'espace interfoliaire). En raison de cette similarité, la plupart des conclusions tirées de l'étude de la diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite sont vraisemblablement applicables à la phlogopite. De même que pour la muscovite, nous considérons que l'^{40}Ar reste essentiellement dans l'espace interfoliaire après sa formation et qu'il est préférentiellement localisé dans les sites réticulaires. La préférence de ces sites par l'^{40}Ar est confirmée par des calculs de minimisation d'énergie qui montrent

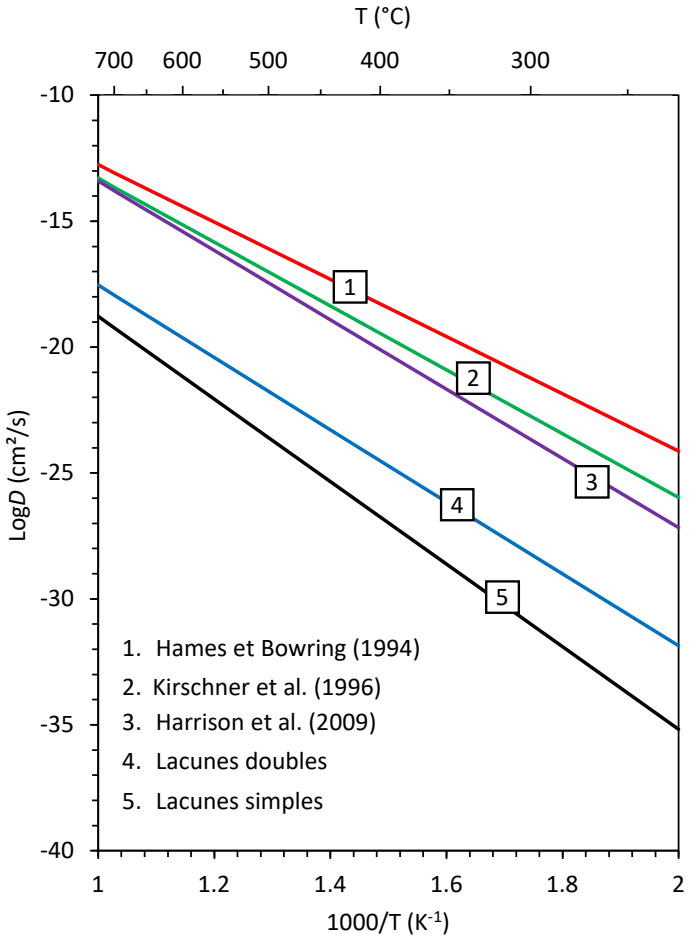


FIG. 5.10 – *Diffusivité de l'^{40}Ar calculée pour la diffusion via les lacunes simples et via les lacunes doubles. Les résultats des études antérieures sont rapportés pour comparaison.*

une différence d'énergie de 85 kcal/mol entre la structure avec l'^{40}Ar en position réticulaire (énergie la plus basse) et celle avec l'^{40}Ar dans un site interstitiel. La différence d'énergie entre ces sites étant proche de celle calculée dans la muscovite, nous considérons que les mécanismes de diffusion impliquant les sites interstitiels sont également peu envisageables pour le transport de l'^{40}Ar dans la phlogopite. Le déplacement de l'^{40}Ar de la lacune vers les sites interstitiels impliquerait qu'il surmonte des barrières supérieures à 85 kcal/mol et la diffusion entre sites interstitiels serait vraisemblablement rapide pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas de la muscovite. Nous ne nous sommes donc intéressés qu'aux mécanismes lacunaires, les seuls par lesquels l'^{40}Ar peut se déplacer sans causer d'importantes distorsions dans la structure. Comme pour la muscovite, nous avons étudié ces mécanismes en combinant le calcul des barrières par la méthode NEB avec la TST.

5.6.1 Barrières de migration

Nous avons calculé les barrières de migration selon le même procédé que pour la muscovite. La structure a été préalablement équilibrée à $T = 0.5$ K et $P = 0$ kbar. Les calculs ont été réalisés pour les migrations de ^{40}Ar et K vers des lacunes simples et vers des lacunes doubles. Tous les déplacements possibles ont été considérés (au total 216 et 432 barrières respectivement pour chaque élément). Quelques barrières ont été calculées par la méthode SCC – DFTB (Elstner et al., 1998), une approche quantique semi-empirique dérivée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Migration de l'^{40}Ar vers les lacunes

Les barrières de migration de l'^{40}Ar vers les lacunes sont rapportées dans la figure 5.11. Les barrières de migration vers une lacune simple définissent une distribution dont la valeur moyenne est de 82 ± 3 kcal/mol (1σ ; Fig. 5.11a). Cette valeur est parfaitement similaire à la valeur de 85 kcal/mol calculée par la méthode SCC-DFTB, validant une fois de plus la capacité de ClayFF à reproduire les propriétés des micas. La barrière moyenne de migration de l'^{40}Ar vers une lacune double est de 79 ± 3 kcal/mol (Fig. 5.11b). Les résultats obtenus révèlent des points communs entre le comportement de l'^{40}Ar dans la phlogopite et dans la muscovite. Par exemple, l'^{40}Ar dans la phlogopite suit le même trajet rectiligne pour partir d'un site réticulaire vers une lacune simple, et une trajectoire légèrement curviligne pour migrer vers une lacune double (Fig. 5.11d). De même, les barrières aller et retour sont symétriques pour chaque chemin (Fig. 5.11c). D'autre part, les barrières calculées définissent une corrélation négative avec l'énergie électrostatique, les barrières les plus élevées correspondant aux chemins avec le plus de Si voisins (Fig. 5.11e).

Malgré ces similitudes, des différences sont également observées entre les deux minéraux. Si les barrières de migration de l'^{40}Ar définissent des distributions dans les deux minéraux, la dispersion des valeurs dans la phlogopite est nettement moindre comparée à la muscovite. Par ailleurs, les barrières sont nettement plus élevées dans la phlogopite que dans la muscovite. Nous attribuons ces divergences à la différence d'occupation de la couche octaédrique dans les deux minéraux. Dans la muscovite, en plus du nombre variable des Al tétraédriques voisins au trajet de migration, la variation des valeurs des barrières est également causée par la position relative de la lacune octaédrique par rapport au chemin de migration. Dans la phlogopite, ce degré de liberté supplémentaire est supprimé car

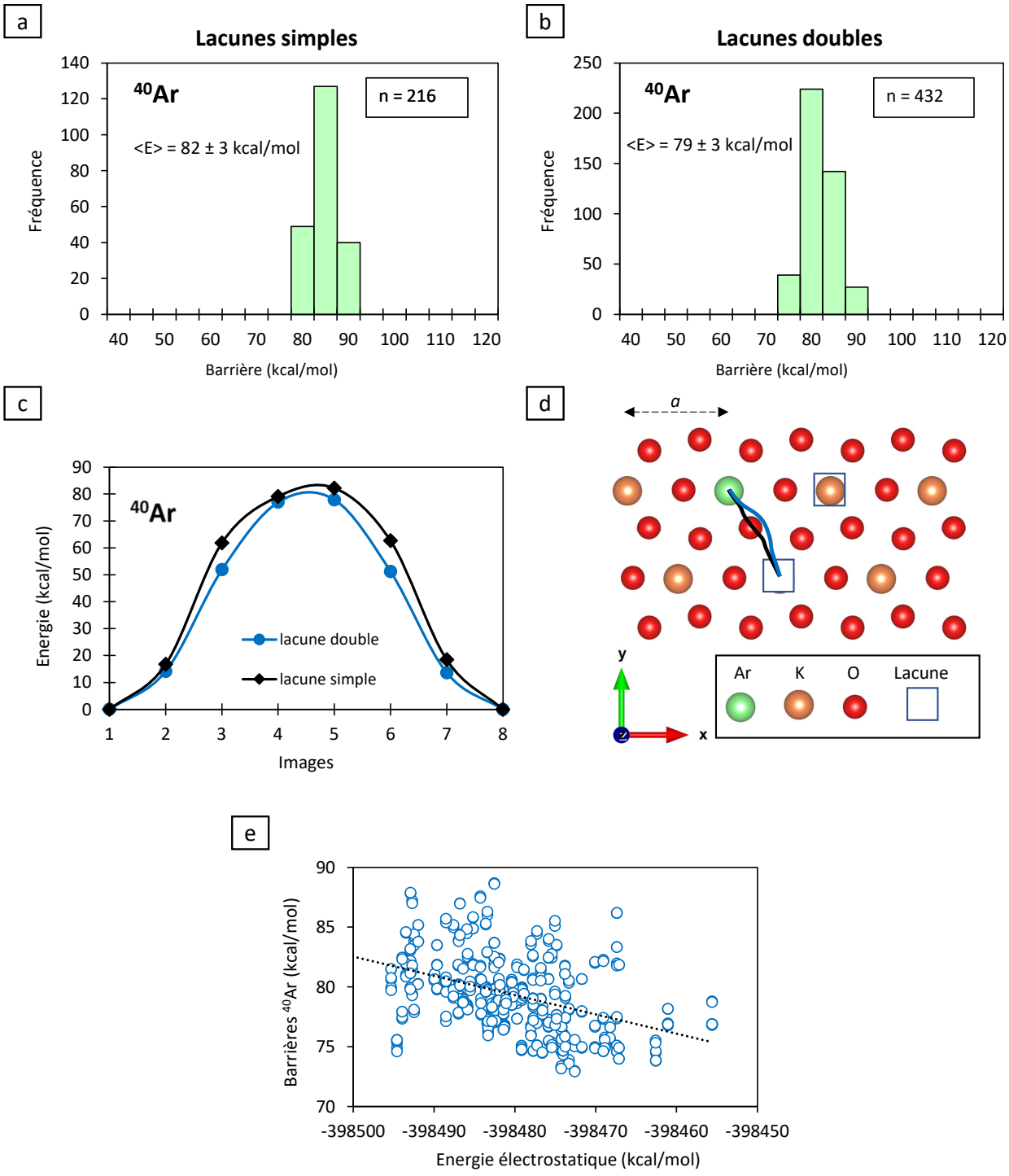


FIG. 5.11 – *Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de l'^{40}Ar dans la phlogopite. a) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de l'^{40}Ar le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par l'^{40}Ar lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation négative entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et l'énergie électrostatique du système.*

tous les sites octaédriques sont occupés, et ce par le même atome (Mg). D'autre part, dans sa trajectoire entre deux lacunes, l'^{40}Ar passe dans les deux minéraux directement entre deux oxygènes basaux en vis-à-vis (Fig. 5.11d). Ces deux oxygènes se déplacent selon la verticale pour faciliter son passage, et ce déplacement entraine celui des tétraèdres auxquels ils appartiennent. Dans la muscovite, le déplacement vertical des tétraèdres est facilité par l'accommodation des Al dans la couche octaédrique qui se déplacent vers les sites octaédriques vacants. Dans la phlogopite, le déplacement vertical des tétraèdres est limité par l'impossibilité d'une accommodation dans la couche octaédrique, obligeant ainsi l'^{40}Ar à forcer son passage, d'où les barrières élevées. Ces considérations de couplage cristallographique-énergétique éclairent, comme pour la muscovite, des effets structuraux de composition sur la cinétique de migration intrinsèque de l'^{40}Ar dans les phyllosilicates potassiques.

Migration du potassium vers les lacunes

Les résultats des calculs des barrières de migration du potassium vers les lacunes voisines sont rapportés dans la figure 5.12. Comme dans la muscovite, ces barrières (i) définissent une distribution (Fig. 5.12a, b), (ii) diffèrent selon les trajets aller et retours (Fig. 5.12c), et (iii) montrent une corrélation positive avec les barrières de l'^{40}Ar (Fig. 5.12e). De même, pour passer d'un site à un autre, le potassium suit une trajectoire curviligne similaire à celle suivie dans la muscovite (Fig. 5.12d). La barrière moyenne pour une migration vers une lacune simple est de 71 $\pm$ 7 kcal/mol. Elle décroit à 59 $\pm$ 10 kcal/mol pour une migration de K vers une lacune double. Ces valeurs sont nettement inférieures aux barrières de K dans la muscovite. En outre, la barrière moyenne associée à la migration de K vers une lacune simple est inférieure à celle de l'^{40}Ar dans la phlogopite alors qu'elle lui est supérieure dans la muscovite. La différence entre les barrières de K et de l'^{40}Ar dans la phlogopite peut s'expliquer par la différence des trajectoires suivies par les deux atomes lors de leur migration vers la lacune voisine. Alors que l'^{40}Ar est contraint de forcer son passage entre les oxygènes basaux, le potassium les évite avec par conséquent un effet moindre du déplacement vertical des tétraèdres. Les barrières de K sont également affectées par l'orientation des groupements OH. Ces derniers pointent vers l'espace interfoliaire et génèrent une répulsion entre H et K, ce qui entraine une diminution de la force d'attraction (liaison) entre K et les oxygènes basaux, rendant ainsi

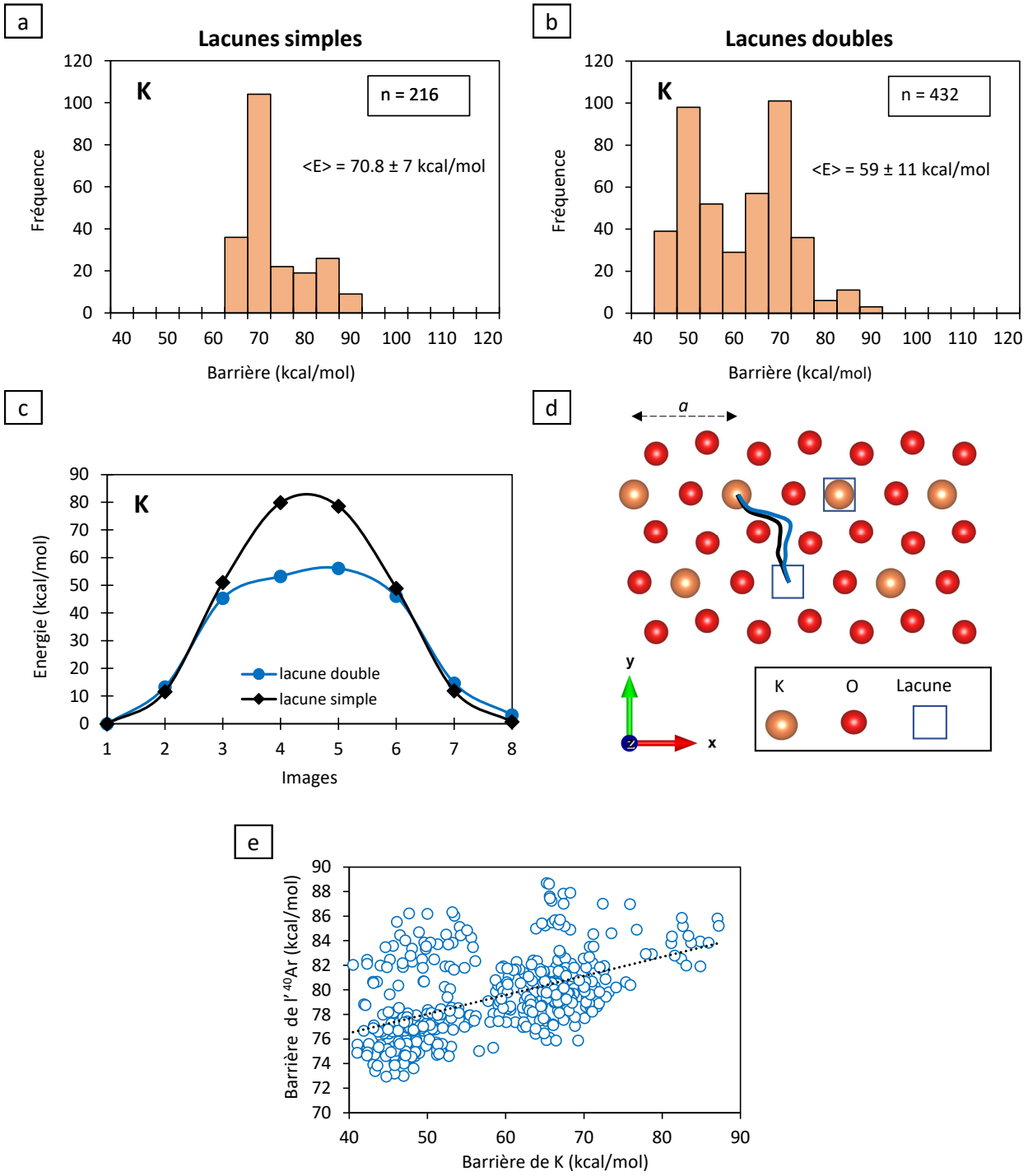


FIG. 5.12 – *Résultats des calculs NEB de la migration lacunaire de K dans la phlogopite. a) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune simple. b) Histogramme des Barrières de migration vers une lacune double. c) Variation de l'énergie potentielle de K le long de son trajet dans l'espace interfoliaire d'un site du réseau vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). d) Trajectoires suivies par K lors de sa migration d'un site réticulaire vers une lacune simple (noir) et vers une lacune double (bleu). Les cercles rouges représentent les oxygènes basaux. e) Corrélation positive entre les barrières de migration de K et celles de l'^{40}Ar.*

le potassium plus mobile (Dahl, 1996 ; Dahl et Dorais, 1996). Comme nous le verrons par la suite, l'effet des OH sur les barrières de K disparait lorsqu'ils sont substitués par F (Chapitre 6). Dans ce cas, la barrière moyenne de la migration de K vers une lacune simple devient similaire à celle de la muscovite.

5.6.2 Calcul des coefficients de diffusion

Diffusion de l'^{40}Ar via les lacunes simples

Comme déjà évoqué, la diffusion de l'^{40}Ar par les mécanismes lacunaires implique le mouvement des lacunes. Le coefficient de diffusion des lacunes simples dans la phlogopite peut être calculé par l'équation (5.9), en utilisant la barrière effective $E_{\text{eff}}^{\text{K}\square} = 67$ kcal/mol calculée via l'équation (5.3). Les calculs NEB ont montré que la barrière de migration de K et plus faible que celle de l'^{40}Ar. Par conséquent, à la différence de la muscovite, il n'y aura pas d'oscillation de l'^{40}Ar entre deux sites. Dans la plupart des cas la lacune continuera son chemin en laissant l'^{40}Ar dans sa position lacunaire, en raison de la compétition défavorable vis-à-vis du K. Quand la lacune est voisine de l'^{40}Ar, la probabilité qu'elle soit comblée par ce dernier vaut :

$$P_{Ar} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square}}{RT}\right) + 5\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right) + 5} \tag{5.38}$$

Comme l'exponentielle est toujours très petite devant 1 à cause de la différence des barrières, l'équation (5.38) se simplifie en :

$$P_{Ar} \simeq \frac{1}{5}\exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}\square}}{RT}\right) \tag{5.39}$$

Le temps moyen de résidence de la lacune sur un site au voisinage de l'Ar est :

$$\Delta t_o = \frac{1}{5\gamma_{K\square}} \tag{5.40}$$

Pour un temps de trajectoire, il faut aussi compter le temps pendant lequel il n'y a pas de lacune au voisinage de l'^{40}Ar et pendant lequel celui-ci ne bouge pas. On note ρ la densité des lacunes dans le plan interfoliaire. Si on considère un site donné, la probabilité de présence d'une lacune est ρ. Si t_n est le temps moyen entre 2 occupations par une

lacune, on a :

$$\frac{\dfrac{1}{6\gamma_{K_\square}}}{t_n + \dfrac{1}{6\gamma_{K_\square}}} = \rho \tag{5.41}$$

D'où on tire le temps moyen entre 2 passages de lacune :

$$t_n = \frac{1}{6\gamma_{K_\square}} \frac{1-\rho}{\rho} \tag{5.42}$$

Ce temps est intégré à l'échelle du réseau. Il n'est pas représentatif d'un site au voisinage de l'^{40}Ar. Pour chacun des 6 sites voisins de l'^{40}Ar, seulement 5 directions sur les 6 permettent d'amener la lacune au voisinage direct ; donc le temps moyen entre les lacunes est 6/5 fois plus long pour ces sites. Il est donné par :

$$t'_n = \frac{1}{5\gamma_{K_\square}} \frac{1-\rho}{\rho} \tag{5.43}$$

Pour un temps t le nombre moyen m de cycles arrivée et éloignement est donc :

$$m = \frac{t}{t'_n + \Delta t_o} = \frac{t}{\dfrac{1}{5\gamma_{K_\square}} \dfrac{1-\rho}{\rho} + \dfrac{1}{5\gamma_{K_\square}}} = 5\gamma_{K_\square}\, t\, \rho \tag{5.44}$$

L'^{40}Ar aura vu $6m$ passages de lacunes dans son voisinage et le nombre de sauts qu'il aura effectués est $6m\, P_{Ar}$. Pour chacun de ces sauts la variance est :$<x^2>=<y^2>= a^2/2$ et donc pour le temps t on aura :

$$<x^2> + <y^2> = 6m\, P_{Ar} a^2 = 6a^2 \gamma_{K_\square} t\rho \ \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}_\square} - E_{\text{eff}}^{\text{K}_\square}}{RT}\right) \tag{5.45}$$

On obtient le coefficient de diffusion :

$$D_{\text{Ar}_\square} = \frac{3}{2} a^2 \nu \rho \ \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^{\text{Ar}_\square}}{RT}\right) \tag{5.46}$$

On trouve une formule similaire à celle de la muscovite. Dans les deux minéraux c'est la barrière la plus élevée qui gouverne la diffusion via les lacunes simples, celle de K dans la muscovite et celle de l'^{40}Ar dans la phlogopite. En prenant la barrière effective $E_{\text{eff}}^{\text{Ar}_\square} =$ 80 kcal/mol, on obtient à $T = 700$ °C un coefficient $D_{\text{Ar}_\square} = 2 \times 10^{-21}$ cm^2/s, soit 1 ordre de grandeur plus lent comparé à celui de l'^{40}Ar dans la muscovite.

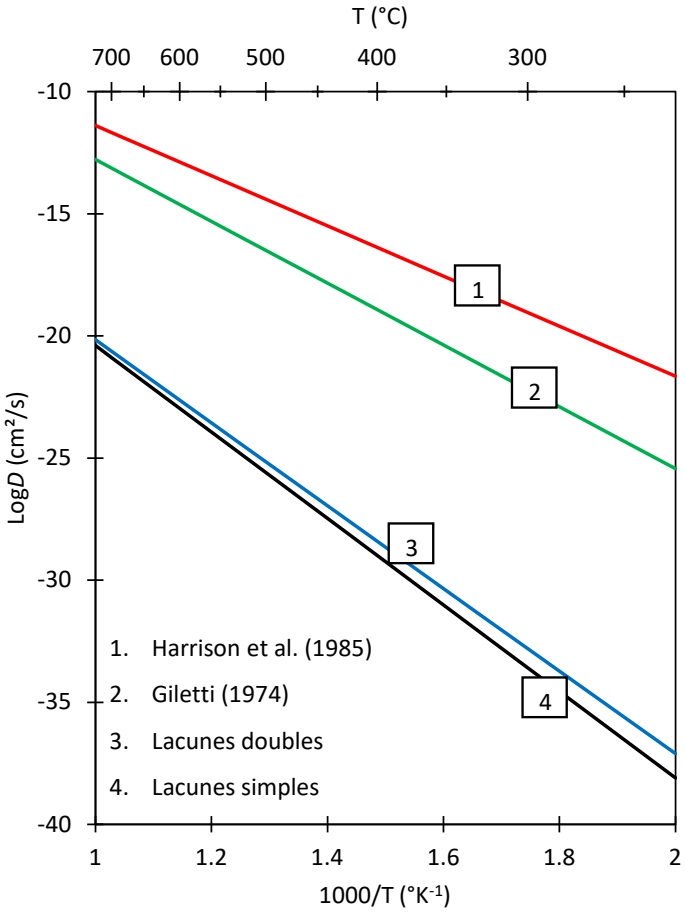


FIG. 5.13 – *Diffusivité de l'^{40}Ar dans la phlogopite calculée pour la diffusion via les lacunes simples et via les lacunes doubles. Les résultats des études antérieures sont rapportés pour comparaison.*

Diffusion de l'^{40}Ar via les lacunes doubles

Les calculs NEB ont montré que, comme dans la muscovite, les barrières de migration de K vers une lacune double dans la phlogopite sont inférieures à celles de l'^{40}Ar. Par conséquent, les coefficients de diffusion via les lacunes doubles peuvent être calculés à partir des formules dérivées pour la muscovite. Les barrières de migration effectives de K et de l'^{40}Ar calculées via l'équation (5.3) sont respectivement égales à 49 kcal/mol et 77 kcal/mol. A $T = 700$ °C, on obtient via l'équation (5.29) un coefficient de diffusion de la double lacune dans le réseau de $D_{\square\square} = 2.5 \times 10^{-15}$ cm^2/s. Le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar calculé à l'aide de l'équation (5.37) à la même température est $D_{\mathrm{Ar}_{\square\square}} = 3 \times 10^{-21}$ cm^2/s, soit 3 ordres de grandeur plus lente que dans la muscovite. Comme pour la muscovite, nos résultats sont très éloignés des estimations antérieures (Fig. 5.13).

5.7 Conclusions

Ce travail a permis de mettre en évidence pour la première fois les mécanismes élémentaires contrôlant la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas. Les résultats obtenus montrent que la diffusion interstitielle seule est trop rapide pour être applicable car elle implique un comportement en système totalement ouvert à température ambiante. A contrario, les lacunes influent très significativement sur la diffusion en la ralentissant considérablement par un effet de piégeage thermodynamiquement stable sur des échelles de temps commensurables avec les échelles de temps géologiques (Ma). Par nature, l'atome d'^{40}Ar produit par désintégration du ^{40}K est associé à une lacune laissée par l'atome père. Avec une énergie cinétique de recul de l'ordre de 660 kcal/mol lors de la désintégration, l'atome d'^{40}Ar reste dans le voisinage immédiat de cette lacune résiduelle avec une très forte probabilité d'y retourner. Dans cette configuration de départ, l'^{40}Ar peut migrer soit en sautant épisodiquement dans le site interstitiel (où il diffusera rapidement avant de retomber dans une autre lacune), soit en sautant successivement dans les lacunes simples ou doubles qui transitent dans son voisinage. Nos calculs montrent cependant que la diffusion interstitielle en présence de pièges (lacunes) n'est pas un mécanisme favorable en raison notamment d'importantes distorsions que l'^{40}Ar induit dans la structure à cause de son grand rayon atomique. Le mécanisme de diffusion via les lacunes doubles, lequel est un ordre de grandeur plus rapide que la diffusion via les lacunes simples, se présente comme le mécanisme préférentiel de diffusion de l'^{40}Ar dans les micas. Nous retenons donc $E = 66$ kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s comme paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite, et $E = 77$ kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s comme paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans la phlogopite. Conformément aux résultats obtenus via l'approche macroscopique (cf. Chapitre 3), les simulations atomistiques confirment que la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas est très lente comparée aux estimations antérieures (Giletti, 1974 ; Robbins, 1972 ; Hames et Bowring, 1994 ; Kirschner et al., 1996 ; Harrison et al., 2009). Nous reviendrons plus bas sur les implications de ces résultats pour la thermochronologie ^{40}Ar/^{39}Ar.

Chapitre 6

Effets des substitutions isomorphiques sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas

6.1 Introduction

Les micas sont des minéraux constituants de plusieurs types de roches, différentes par leurs compositions chimiques et les contextes géologiques dans lesquelles elles se forment. Les compilations des données chimiques des micas montrent que ces derniers dévient souvent de leurs compositions chimiques idéales à cause de diverses substitutions isomorphiques contrôlées par la chimie de la roche totale et/ou le contexte géologique (ex : grade métamorphique ; Guidotti, 1984). Par exemple, la teneur en Si des micas augmente avec la pression, de telle sorte que dans les conditions des métamorphisme de haute à ultra haute pression la muscovite (Si = 3 a.p.f.u) est complètement remplacée par la phengite (Si = 3.5 a.p.f.u ; Massonne et Schreyer, 1987). De nombreuses études ont montré que ces substitutions entrainent des modifications des paramètres structuraux de ces minéraux mais également de plusieurs autres propriétés physico-chimiques (Hatch et al., 1957 ; Klingsberg et Roy, 1957 ; Wones, 1963 ; Hazen et Wones, 1972 ; Cipriani et al., 1968, 1971 ; Korikovski, 1973 ; 1998 ; Guidotti, 1984 ; Dahl et Dorais, 1996). D'autres études ont également mis en évidence le rôle de la composition chimique des micas sur les âges ^{40}Ar/^{39}Ar (Scaillet et al., 1992) et sur la diffusivité de l'^{40}Ar (Norwood, 1974 ; Harrison et al., 1985). Dans ce cha-

pitre, nous nous intéressons à l'impact de quelques-unes des substitutions isomorphiques sur la diffusion (ou rétention) de l'^{40}Ar dans la muscovite et la phlogopite. L'objectif est de déterminer à quel point les modifications du réseau cristallin engendrées par ces substitutions affectent les barrières de migration de l'^{40}Ar dans ces minéraux.

6.2 Modèles et méthodes

L'effet des substitutions sur la diffusion de l'^{40}Ar est étudié en confrontant l'évolution des barrières de migration aux modifications structurales induites par ces substitutions. Les modèles ont été équilibrés dans l'ensemble NPT à T = 0.5 K et P = 0 kbar, pendant 250 ps. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel LAMMPS, en utilisant le même paramétrage (conditions aux bords, pas de temps, rayon de coupure, etc.) que dans le chapitre 5 (Section 5.2.3). Les interactions ont été calculées avec le champ de force ClayFF (Cygan et al., 2004). Les barrières de migration de l'^{40}Ar ont été calculées via la méthode NEB (cf. Chapitre 5). Les paramètres structuraux quantifiant les modifications structurales ont été calculés selon les équations exposées plus bas (Section 6.2.2).

6.2.1 Modèles cristallins

Muscovite

Pour la muscovite, trois substitutions ont été considérées dans ce travail :

i) $^{VI}Mg + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$ (substitution de Tschermak)

ii) $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$ (substitution ferrimuscovite)

iii) $Na \rightarrow K$ (substitution paragonitique)

où «VI » et « IV » indiquent respectivement les sites de coordination octaédriques et tétraédriques. Pour chaque substitution quatre modèles ont été construits, correspondant à des teneurs des atomes substituants de 0.125, 0.25, 0.375 et 0.50 a.p.f.u.

Phengite (Ms_Mg). Les modèles comportant les substitutions de Tschermak ont été construits à partir du modèle de la muscovite idéale (Ms, cf. Chapitre 5), dans lequel quelques atomes d'Al dans les sites octaédriques et tétraédriques ont été remplacés respectivement par des atomes de Mg et Si. La substitution de Tschermak implique également le

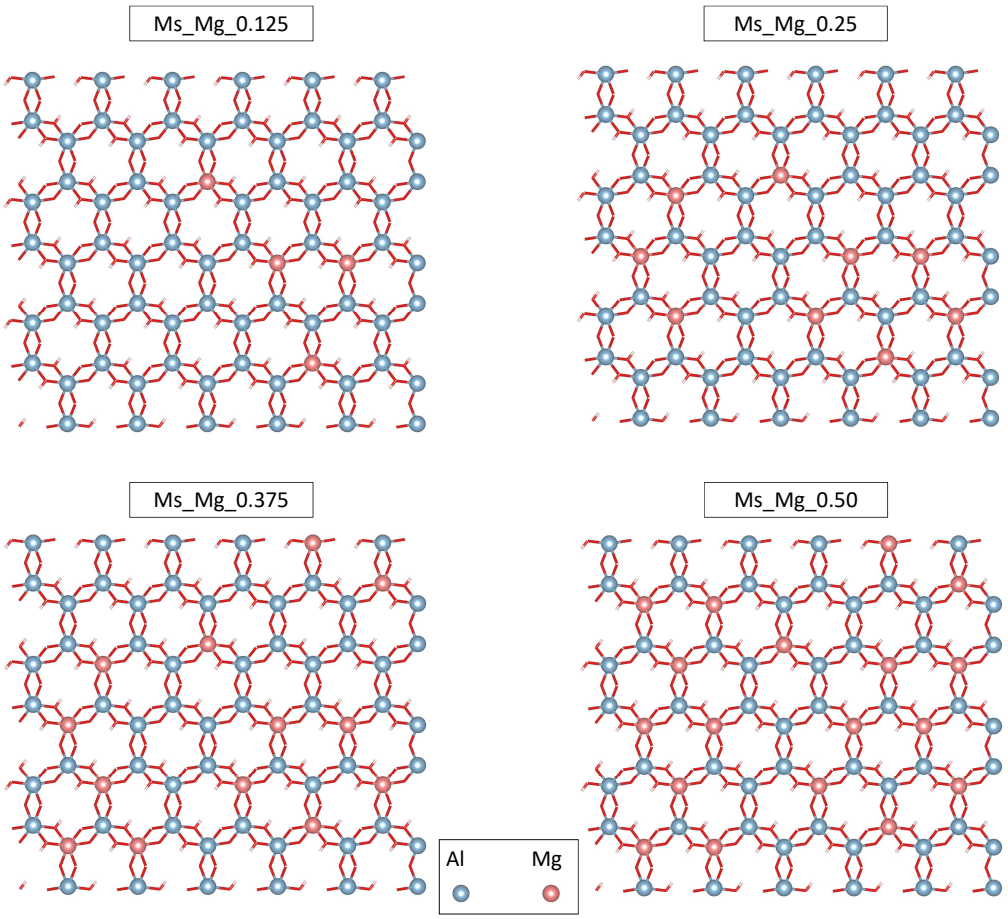


FIG. 6.1 – *Distribution des cations octaédriques dans les modèles comportant la substitution* $^{VI}Mg + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$.

remplacement des Al octaédriques par Fe^{2+}. Cependant, l'absence des paramètres d'interaction du Fe^{2+} dans le champ de force utilisé (ClayFF, Cygan et al., 2004) nous contraint de ne considérer que les substitutions impliquant le magnésium. Les concentrations en Mg considérées sont de 0.125, 0.25, 0.375 et 0.50 a.p.f.u. Les substitutions Mg $\rightarrow$ Al sont distribuées de manière aléatoire (Fig. 6.1). Cependant, pour maintenir un équilibre local des charges, les substitutions Si $\rightarrow$ Al ont été reparties de telle sorte que les Si remplacent les Al tétraédriques qui partageait initialement un oxygène apical avec les Al octaédriques remplacés. Dans le cas où l'Al octaédrique substitué ne partage aucun oxygène apical avec un Al tétraédrique, le Si remplace le Al tétraédrique le plus proche du Al octaédrique substitué.

Ferrimuscovite (Ms_Fe). Comme dans le cas précédent, les modèles représentant la substitution de ^{VI}Al par le $^{VI}Fe^{3+}$ sont construits sur la base du modèle de la musco-

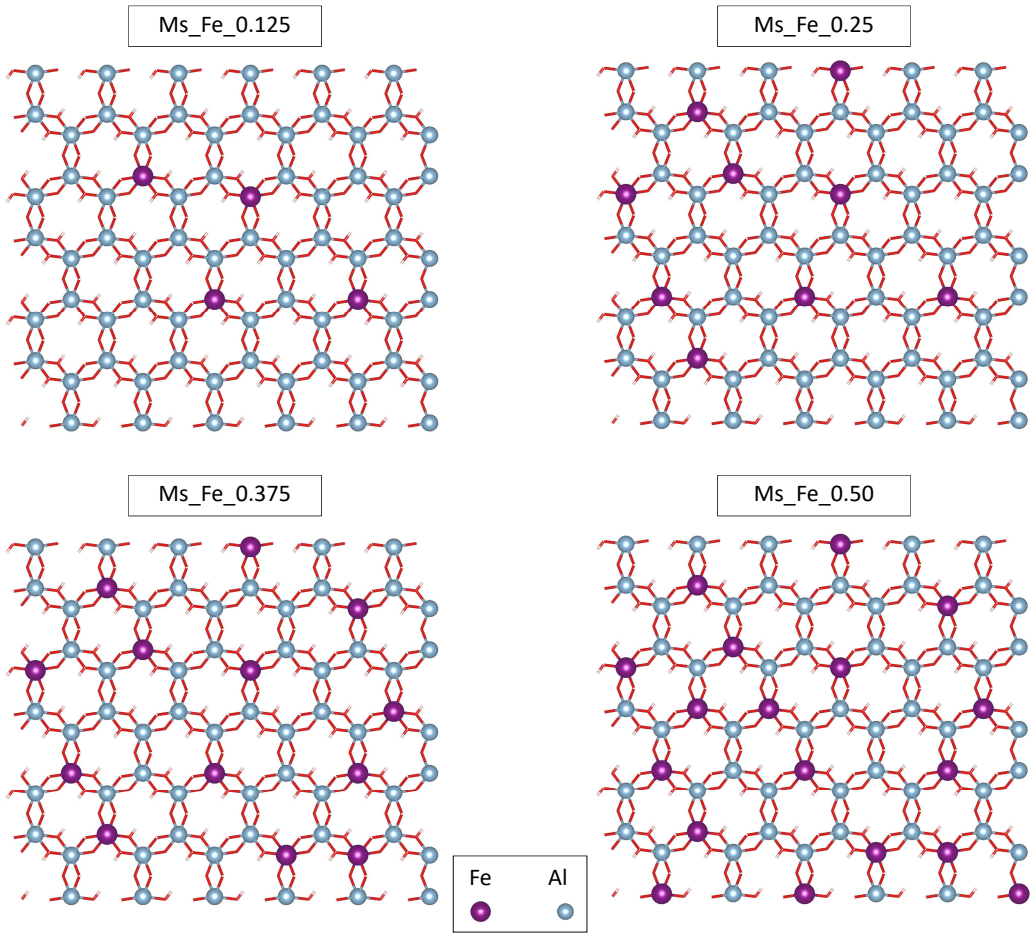


FIG. 6.2 – *Distribution des cations octaédriques dans les modèles comportant la substitution* $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$.

vite idéale (Ms). Contrairement à la substitution de Tschermak, la substitution ^{VI}Al par le $^{VI}Fe^{3+}$ ne s'accompagne pas de substitution dans la couche tétraédrique, en raison de l'égalité des charges entre le Fe^{3+} et les atomes d'Al. De ce fait, hormis les couches octaédriques, les autres couches (tétraédriques et le niveau interfoliaire) restent identiques à celles de la muscovite de référence. Les modèles ont été construits pour des concentrations en Fe^{3+} octaédrique de 12.5% à 50%. Pour chaque concentration, les substitutions $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}$Al ont été distribuées de façon désordonnée (Fig. 6.2).

Phengite + ferrimuscovite (Ms_Fe_Mg). Compte tenu du fait que la substitution de Tschermak s'accompagne presque toujours de la substitution $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}$Al (Guidotti, 1984 ; Baldelli et al., 1989), nous avons construit huit modèles intégrant les deux substitutions. Dans la moitié des modèles, la concentration en Fe a été fixée à 0.50 a.p.f.u alors que celle du Mg a été de 0.125, 0.25, 0.375 et 0.50 a.p.f.u. Dans les quatre autres, c'est la

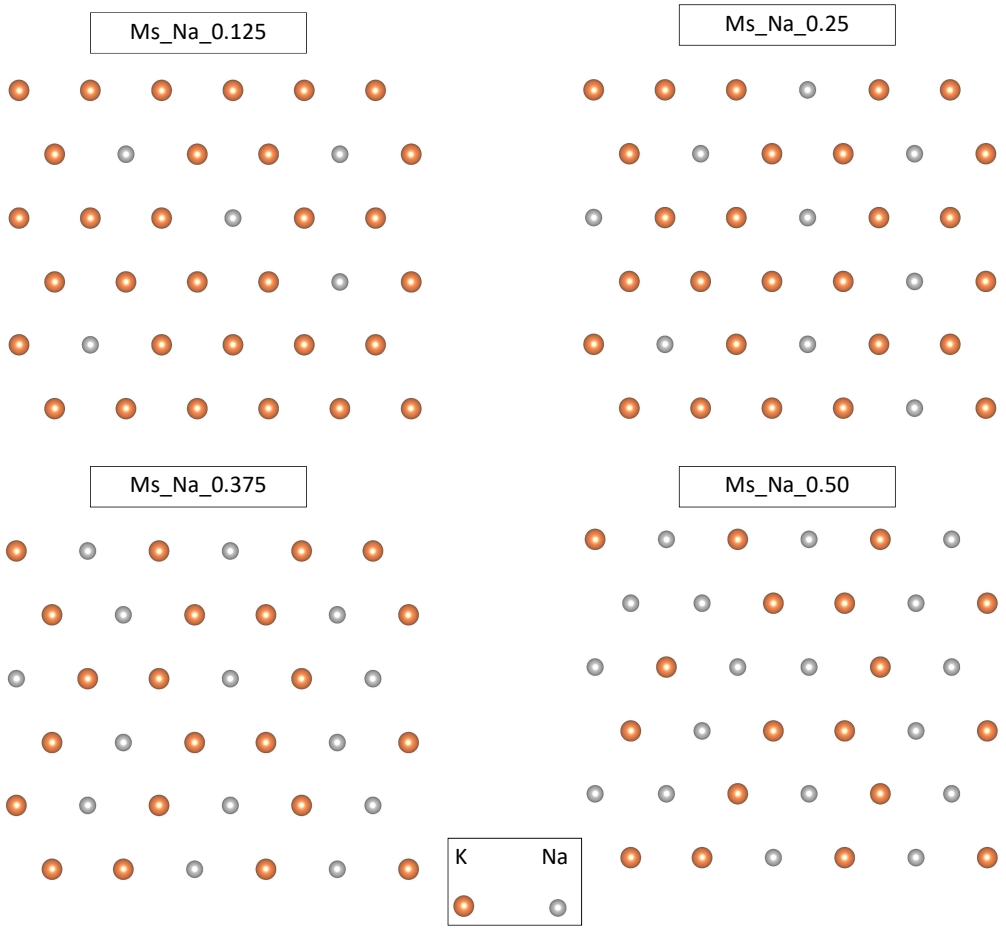


FIG. 6.3 – *Distributions de cations interfoliaires dans les modèles comportant la substitution Na → K.*

teneur en Mg qui a été fixée à 0.50 a.p.f.u et celle du fer a varié dans les mêmes proportions que celle du Mg dans les quatre précédents. Les atomes de Mg et Fe^{3+} occupent les mêmes positions que dans les modèles Ms_Mg et Ms_Fe respectivement.

Paragonite (Ms_Na). Dans ces modèles, le remplacement de K par Na a été distribué selon un motif irrégulier (Fig. 6.3). Ces substitutions n'ayant lieu que dans le plan interfoliaire, les couches tétraédriques et octaédriques de ces modèles sont identiques à celles de la muscovite idéale.

Phlogopite

Pour ce minéral nous n'avons considéré que la substitution F → OH (Fig. 6.4). Quatre modèles ont été construits avec des fractions F/(F+OH) de 0.25, 0.50, 0.75 et 1.00, tous fondés sur le modèle de phlogopite (Phl) décrit plus dans le chapitre 5.

La liste complète des modèles est rapportée dans le Tableau 6.1. Chaque modèle est

référencé par un nom au format A_X_N, où A représente le nom du minéral (Ms pour muscovite, et Phl pour phlogopite). X est le cation substituant et N la teneur du cation dans le minéral (en a.p.f.u). Les noms des modèles combinant la substitution ferrimuscovite et celle de Tschermak sont au format Ms_XY_N, où X correspond au cation ayant une teneur de 0.50 a.p.f.u et Y l'autre cation.

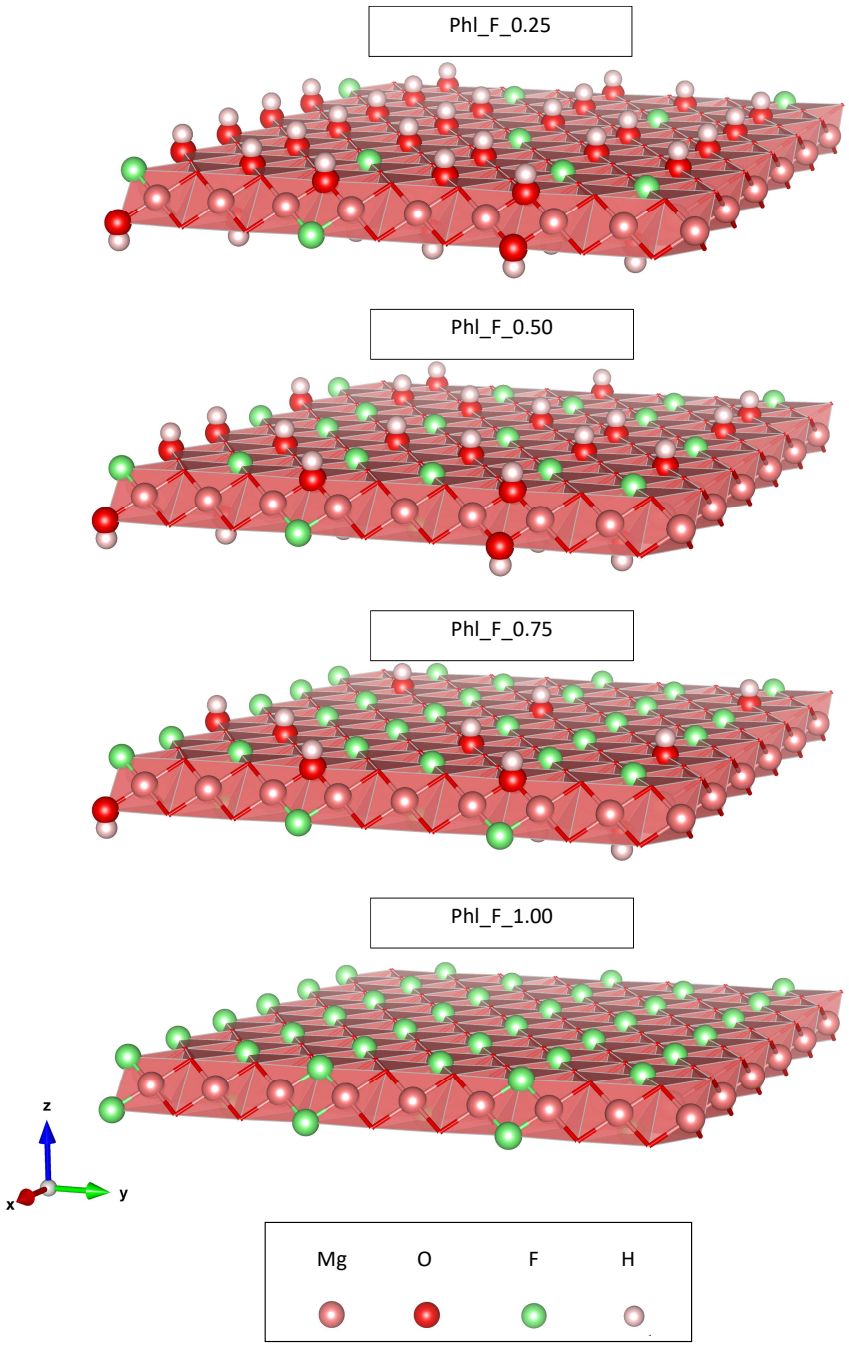


FIG. 6.4 – *Distributtion des atomes F et du groupe hydroxyle (OH) dans la couche octaédrique de la phlogopite.*

TABLE 6.1 – *Composition des modèles utilisés*

Minéral	Modèle	Composition
Muscovite	Ms	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Na_0.125	$K_{0.875}Na_{0.125}Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Na_0.25	$K_{0.750}Na_{0.250}Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Na_0.375	$K_{0.625}Na_{0.375}Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Na_0.50	$K_{0.500}Na_{0.500}Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Mg_0.125	$KAl_{1.875}Mg_{0.125}(Al_{0.875}Si_{3.125}O_{10})(OH)_2$
	Ms_Mg_0.25	$KAl_{1.750}Mg_{0.250}(Al_{0.750}Si_{3.250}O_{10})(OH)_2$
	Ms_Mg_0.375	$KAl_{1.625}Mg_{0.375}(Al_{0.625}Si_{3.375}O_{10})(OH)_2$
	Ms_Mg_0.50	$KAl_{1.500}Mg_{0.500}(Al_{0.500}Si_{3.500}O_{10})(OH)_2$
	Ms_Fe_0.125	$KAl_{1.875}Fe_{0.125}(AlSi3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Fe_0.25	$KAl_{1.750}Fe_{0.250}(AlSi3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Fe_0.375	$KAl_{1.625}Fe_{0.375}(AlSi3O_{10})(OH)_2$
	Ms_Fe_0.50	$KAl_{1.500}Fe_{0.500}(AlSi3O_{10})(OH)_2$
	Ms_FeMg_0.125	$KAl_{1.375}Fe_{0.500}Mg_{0.125}(Al_{0.875}Si_{3.125}O_{10})(OH)_2$
	Ms_FeMg_0.25	$KAl_{1.250}Fe_{0.500}Mg_{0.250}(Al_{0.750}Si_{3.250}O_{10})(OH)_2$
	Ms_FeMg_0.375	$KAl_{1.125}Fe_{0.500}Mg_{0.375}(Al_{0.625}Si_{3.375}O_{10})(OH)_2$
	Ms_FeMg_0.50	$KAlFe_{0.500}Mg_{0.500}(Al_0.500Si_{3.500}O_{10})(OH)_2$
	Ms_MgFe_0.125	$KAl_{1.875}Fe_{0.125}Mg_{0.500}(Al_{0.500}Si_{3.500}O_{10})(OH)_2$
	Ms_MgFe_0.25	$KAl_{1.750}Fe_{0.250}Mg_{0.500}(Al_{0.500}Si_{3.500}O_{10})(OH)_2$
	Ms_MgFe_0.375	$KAl_{1.625}Fe_{0.375}Mg_{0.500}(Al_{0.500}Si_{3.500}O_{10})(OH)_2$
Phlogopite	Phl	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Phl_F_0.25	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH_{0.750},F_{0.250})_2$
	Phl_F_0.50	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH_{0.500},F_{0.500})_2$
	Phl_F_0.75	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH_{0.250},F_{0.750})_2$
	Phl_F_1.00	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(F)_2$

6.2.2 Détermination des propriétés structurales

Nous quantifions l'impact des substitutions sur la structure cristalline par les paramètres de maille, les longueurs des liaisons <T−O>, <M−O, F> et <I−O> ainsi que d'autres paramètres structuraux tels que l'épaisseur des couches tétraédriques et octaédrique, la rotation des tétraèdres, la corrugation du plan des oxygènes basaux, l'élongation des tétraèdres et l'aplatissement des octaèdres. Ces paramètres ont été calculées à partir des positions d'équilibre des atomes dans les structures, enregistrées chaque 2.5 ps.

Les simulations ont été réalisées dans des boîtes non–orthogonales en forme de parallélépipède. Les paramètres de mailles ont été calculés comme suit :

$$a = \frac{lx}{n_a} \tag{6.1}$$

$$b = \frac{(ly^2 + xy^2)^{\frac{1}{2}}}{n_b} \tag{6.2}$$

$$c = \frac{(ly^2 + xz^2 + yz^2)^{\frac{1}{2}}}{n_c} \tag{6.3}$$

$$\alpha = cos^{-1}\left(\frac{xy * xz + ly * yz}{b * c}\right) \tag{6.4}$$

$$\beta = cos^{-1}\left(\frac{xz}{c}\right) \tag{6.5}$$

$$\gamma = cos^{-1}\left(\frac{xy}{b}\right) \tag{6.6}$$

Où lx, ly et lz correspondent aux longueurs de la boîte de simulation le long des axes x, y et z respectivement, n_a, n_b et n_c sont le nombre de réplique de la maille élémentaire le long des directions a, b et c (dans notre cas $n_a = 6$; $n_b = 3$ et $n_c = 1$). Les termes xy, xz et yz correspondent à la quantité de déplacement appliquée aux faces de la boîte orthogonale d'origine pour la transformer en parallélépipède.

L'épaisseur des couches tétraédriques et octaédriques a été calculée à partir des coordonnées z des oxygènes de chaque polyèdre, y compris le groupe OH (ou F dans le cas de la phlogopite). La séparation entre les feuillets a été obtenue en considérant les coordonnées z des oxygènes basaux tétraédriques des feuilles T−O−T adjacents. L'angle de rotation des tétraèdres (α) a été déterminé à partir des angles internes des tétraèdres

des anneaux hexagonaux, via la relation :

$$\alpha = \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{6}\frac{|120 - \Phi_i|}{2} \tag{6.7}$$

où Φ_i est l'angle formé par les côtés basaux des tétraèdres voisins articulés dans l'anneau. La corrugation du plan des oxygènes basaux Δz a été déterminée par :

$$\Delta z = z(O_{bmax}) - z(O_{bmin}) \tag{6.8}$$

L'angle d'élongation du tétraèdre τ correspond à la moyenne des angles formés par l'oxygène apical, le cation tétraédrique et les oxygènes basaux :

$$\tau = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}(O_{ap} - T - O_b)_i \tag{6.9}$$

L'angle Ψ caractérisant l'aplatissement des octaèdres a été calculé selon la formule :

$$\Psi = cos^{-1}\left(\frac{\text{épaisseur octaèdres}}{2 \times <M - O, F>}\right) \tag{6.10}$$

6.3 Résultats

6.3.1 Substitutions isomorphiques dans la muscovite

Substitution de Tschermak : $^{VI}Mg + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$

Les paramètres de maille ainsi que les propriétés structurales de la muscovite calculés dans ce travail pour différentes valeurs de substitution de Tschermak sont synthétisés dans le Tableau 6.2. Les résultats obtenus sont en accord avec les observations naturelles (Zussman, 1979 ; Bailey, 1984 ; Guidotti, 1984 ; Massonne et Schreyer, 1987 ; Guidotti et Sassi, 2002 ; Brigatti et Guggenheim, 2002). Nos simulations montrent que l'augmentation de la teneur en Mg et Si dans la muscovite s'accompagne d'un rallongement des paramètres a et b, et une diminution de la longueur du paramètre c. En ce qui concerne l'épaisseur des couches, nos résultats montrent que la couche octaédrique s'épaissit avec l'augmentation de la concentration en Mg, alors que l'augmentation du nombre de Si réduit l'épaisseur de la couche tétraédrique. L'espacement interfoliaire est également réduite avec l'augmentation de la composante céladonitique dans la muscovite. Les longueurs moyennes des liaisons interatomiques dans les différentes couches (espace interfoliaire compris) évoluent conformément à l'évolution des épaisseurs des couches. Cependant, dans la

TABLE 6.2 – *Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet de la substitution de Tschermak $^{VI}Mg + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$.*

	Ms_Mg				
[Mg] a.p.f.u	0	0.125	0.25	0.375	0.5
Paramètres de maille					
a (Å)	5.150	5.156	5.159	5.162	5.164
b (Å)	8.916	8.928	8.935	8.939	8.942
c (Å)	19.549	19.537	19.538	19.525	19.508
α (°)	89.863	90.018	90.121	90.102	89.981
β (°)	95.577	95.491	95.509	95.541	95.656
γ (°)	89.986	90.001	89.989	89.982	89.970
Vol (Å)	893.409	895.117	896.452	896.769	896.437
Couche tétraédrique					
Epaisseur (Å)	2.087	2.085	2.082	2.080	2.077
α (°)	4.036	2.914	2.128	1.660	1.360
τ (°)	108.451	108.941	109.305	109.635	109.882
Δz (°)	0.174	0.164	0.155	0.149	0.144
<T−O> (Å)	1.581	1.580	1.578	1.576	1.575
Couche octaédrique					
Epaisseur (Å)	2.251	2.258	2.267	2.275	2.282
Ψ (°)	55.337	55.537	55.432	55.515	55.542
<M−O> (Å)	1.979	1.995	1.997	2.009	2.017
Espace interfoliaire					
Epaisseur (Å)	3.304	3.296	3.290	3.281	3.272
<I−O> (Å)	3.070	3.073	3.073	3.072	3.068
Barrières de migration					
Ar					
Barrière moyenne (kcal/mol)	69.6	70.8	72.5	75.1	77.2
Ecart-type (1σ)	6.5	7.4	7.6	7.9	8.4
Barrière effective (kcal/mol)	65.3	66.5	69.7	73.6	75.7
Lacune/K					
Barrière moyenne (kcal/mol)	66.3	66.9	67.9	69.5	70.9
Ecart-type (1σ)	10.9	11.7	12.0	12.3	12.5
Barrière effective (kcal/mol)	57.6	60.0	61.6	74.2	73.3

couche tétraédrique la diminution de la longueur moyenne des liaisons est essentiellement contrôlée par la liaison $T-O_{ap}$ qui diminue considérablement contrairement aux liaisons $T-O_b$ qui augmentent avec la concentration en Si et Mg. L'angle Ψ ne décrit pas une tendance particulière en fonction de la concentration en Mg, cependant les valeurs calculées pour tous les modèles contenant le Mg sont supérieures à celle de la muscovite idéale, indiquant un aplatissement des octaèdres. L'angle τ augmente avec l'augmentation du nombre de Si, alors que l'angle α diminue. La corrugation du plan des oxygènes basaux Δz montre une corrélation négative avec la teneur en Si.

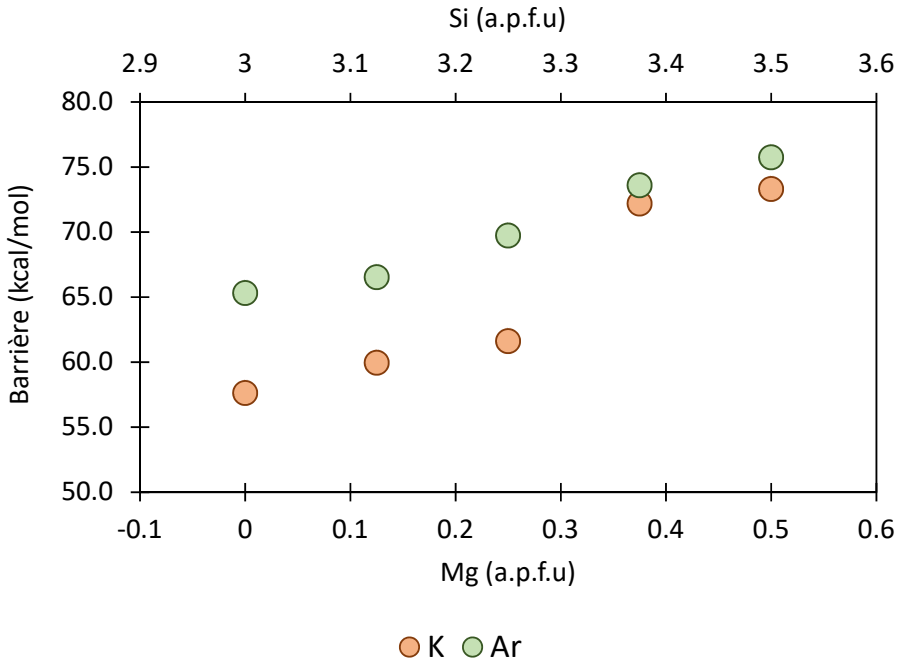


FIG. 6.5 – *Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la concentration en Si et Mg.*

Les résultats des calculs NEB sont rapportés dans la figure 6.5. Nous y montrons l'évolution des barrières effectives l'^{40}Ar et K (barrières de migration vers les lacunes doubles) en fonction de la teneur en Mg (et en Si). Ces résultats révèlent un impact considérable de la substitution de Tschermak sur le transport de l'^{40}Ar et de K (ou de la lacune) dans la muscovite. La barrière effective de l'^{40}Ar définit une corrélation linéaire avec les teneurs en Si et Mg. Elle passe de 65.3 kcal/mol pour une muscovite idéale (Si = 3 a.p.f.u) à 75.7 kcal/mol pour une phengite avec une teneur en Si de 3.5 a.p.f.u. La barrière de migration de K augmente également avec l'augmentation de la composante céladonitique. Cependant, contrairement à la barrière de l'^{40}Ar qui montre

une augmentation linéaire continue entre la muscovite idéale et la phengite (Si = 3.5 a.p.f.u), la barrière de K affiche une évolution en deux régimes : elle augmente d'abord légèrement jusqu'à une teneur en Si de 3.25 a.p.f.u (passant de 57.6 à 61.6 kcal/mol), puis grimpe à 72.2 kcal/mol à [Si] = 3.375 a.p.f.u et atteint 73.2 kcal/mol à [Si] = 3.5 a.p.f.u.

Substitution ferrimuscovite : $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$

Les résultats des simulations des modèles contenant les substitutions $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$ sont rapportés dans le Tableau 6.3. En accord avec les tendances déduites des observations expérimentales compilées de la littérature (Brigatti et Guggenheim, 2002), nos simulations montrent que l'augmentation de la concentration en $^{VI}Fe^{3+}$ s'accompagne d'une extension des paramètres a, b et c. L'épaisseur de la couche octaédrique augmente avec la teneur en $^{VI}Fe^{3+}$ alors que celle de la couche tétraédrique ainsi que l'espacement interfoliaire décroissent. Les longueurs moyennes des liaisons M−O et T−O augmentent avec l'enrichissement en $^{VI}Fe^{3+}$ alors que les liaisons entre cations interfoliaires et oxygènes basaux ne montrent pas une tendance particulière. Les angles Ψ et α décroissent tandis que l'angle τ ne définit pas une tendance claire. La corrugation du plan des oxygènes basaux Δz corrèle positivement avec la teneur en $^{VI}Fe^{3+}$.

Les résultats des calculs NEB révèlent que l'augmentation de la teneur en $^{VI}Fe^{3+}$ n'a qu'un effet très limité sur les barrières de migration de l'^{40}Ar et de K dans la muscovite (Fig. 6.6). La barrière effective de l'^{40}Ar montre une évolution irrégulière en fonction de la concentration en $^{VI}Fe^{3+}$. Elle reste quasiment constante ($\sim$ 65 kcal/mol) excepté pour les teneurs en $^{VI}Fe^{3+}$ de 0.25 et 0.375 a.p.f.u où elle augmente à 68 kcal/mol. La barrière de migration de K en revanche montre une légère tendance à l'augmentation vers les concentrations les plus élevées en $^{VI}Fe^{3+}$. Elle ne diffère cependant que de 3 kcal/mol entre une muscovite idéale et une muscovite avec une teneur en $^{VI}Fe^{3+}$ de 0.50 a.p.f.u. L'absence de tendance claire entre les barrières de migration et la teneur en Fe^{3+} suggère que la variation des barrières effectives (notamment celles de l'^{40}Ar) observée pourrait être liée à la distribution irrégulière des atomes $^{VI}Fe^{3+}$ dans les modèles plutôt qu'à leur concentration.

TABLE 6.3 – *Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet de la substitution ferrimuscovite $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$.*

	Ms_Fe				
[Fe^{3+}] a.p.f.u	0	0.125	0.25	0.375	0.5
Paramètres de maille					
a (Å)	5.150	5.162	5.172	5.183	5.191
b (Å)	8.916	8.936	8.953	8.967	8.981
c (Å)	19.549	19.551	19.549	19.560	19.576
α (°)	89.863	89.869	89.870	89.906	89.859
β (°)	95.577	95.551	95.441	95.439	95.300
γ (°)	89.986	89.995	89.986	89.997	89.979
Vol (Å)	893.409	897.607	901.184	905.108	908.847
Couche tétraédrique					
Epaisseur (Å)	2.087	2.085	2.083	2.080	2.078
α (°)	4.036	3.064	2.498	1.949	1.624
τ (°)	108.451	108.211	108.235	108.237	108.109
Δz (°)	0.174	0.188	0.191	0.197	0.198
<T−O> (Å)	1.581	1.584	1.585	1.586	1.587
Couche octaédrique					
Epaisseur (Å)	2.251	2.266	2.283	2.306	2.336
Ψ (°)	55.337	55.967	55.682	55.488	55.361
<M−O> (Å)	1.979	2.025	2.025	2.035	2.055
Espace interfoliaire					
Epaisseur (Å)	3.304	3.293	3.281	3.271	3.254
<I−O> (Å)	3.070	3.075	3.075	3.077	3.075
Barrières de migration					
Ar					
Barrière moyenne (kcal/mol)	69.6	69.6	70.1	70.4	70.0
Ecart-type (1σ)	6.5	7.2	8.4	9.1	9.3
Barrière effective (kcal/mol)	65.3	65.2	68.1	67.6	64.0
Lacune/K					
Barrière moyenne (kcal/mol)	66.3	66.8	67.5	67.6	67.9
Ecart-type (1σ)	10.9	11.4	11.5	11.7	12.0
Barrière effective (kcal/mol)	57.6	57.4	59.1	61.9	61.1

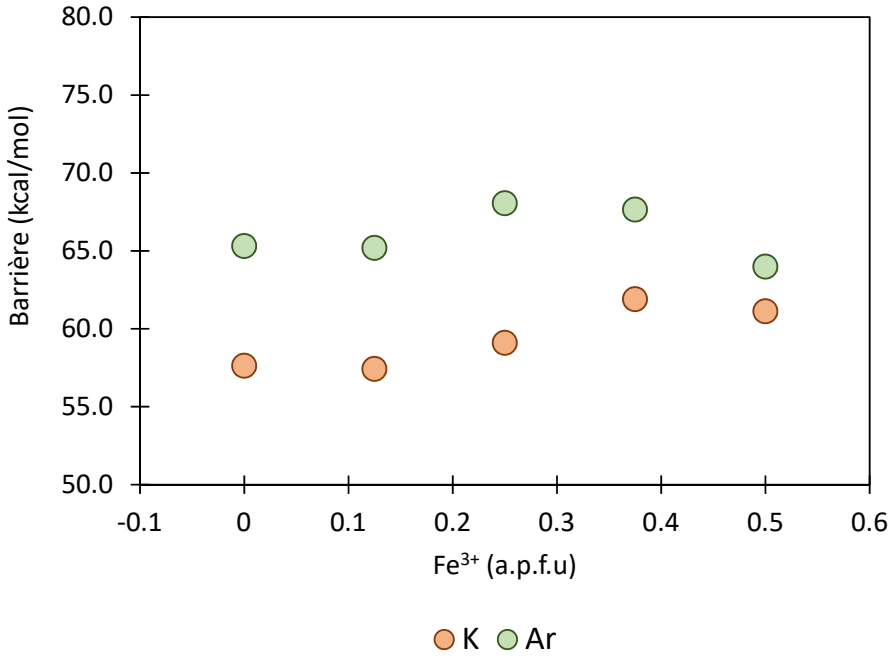


FIG. 6.6 – *Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la concentration en Fe^{3+}.*

Substitution de Tschermak & substitution ferrimuscovite

Les résultats des simulations sont rapportés dans les Tableaux 6.4 et 6.5. Ces résultats montrent que lorsque la concentration en Fe^{3+} est fixée à 0.50 a.p.f.u, l'augmentation de la teneur en Mg dans la muscovite n'affecte que le paramètre c qui s'allonge, alors que les paramètres a et b restent constants. Les épaisseurs des couches ainsi que les longueurs des liaisons suivent les mêmes tendances que dans le cas de la substitution de Tschermak seule. L'épaisseur de la couche octaédrique augmente avec la teneur en Mg, contrairement à celle de la couche tétraédrique et à l'espacement interfoliaire qui diminuent. La corrugation du plan des oxygènes basaux Δz et les angles ψ et α diminuent, alors que l'angle τ augmente. Cependant, lorsque la concentration en Mg est fixée et que celle de Fe^{3+} augmente, les paramètres structuraux varient comme dans le cas de la substitution ferrimuscovite seule. Les paramètres a, b et c croissent, la couche octaédrique s'épaissit, la couche tétraédrique s'amincit, l'espacement interfoliaire ainsi que les angles τ, Ψ et α diminuent alors que Δz augmente. De même, les liaisons M−O et T−O s'allongent alors que les liaisons I−O se raccourcissent.

Les résultats NEB montrent que lorsque la concentration en Mg est fixée à 0.50 a.p.f.u, l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} ne montre aucune influence sur les barrières de migra-

TABLE 6.4 – *Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet combiné des substitutions de Tschermak et ferrimuscovite (Mg = 0.50 a.p.f.u)*

Ms_FeMg					
[Fe^{3+}] a.p.f.u	0	0.125	0.25	0.375	0.5
Paramètres de maille					
a (Å)	5.191	5.192	5.192	5.192	5.191
b (Å)	8.981	8.982	8.982	8.982	8.982
c (Å)	19.576	19.595	19.628	19.636	19.657
α (°)	89.859	90.078	90.168	90.117	89.997
β (°)	95.300	95.371	95.406	95.425	95.613
γ (°)	89.979	89.976	89.955	89.943	89.964
Vol (Å)	908.847	909.844	911.204	911.729	912.154
Couche tétraédrique					
Epaisseur (Å)	2.078	2.076	2.075	2.073	2.071
α (°)	1.624	1.323	1.163	1.032	0.929
τ (°)	108.109	108.610	108.970	109.318	109.584
Δz (°)	0.198	0.181	0.169	0.163	0.157
<T−O> (Å)	1.587	1.585	1.583	1.580	1.579
Couche octaédrique					
Epaisseur (Å)	2.336	2.355	2.379	2.397	2.420
Ψ (°)	55.361	55.474	55.203	55.223	55.056
<M−O> (Å)	2.055	2.077	2.084	2.102	2.113
Espace interfoliaire					
Epaisseur (Å)	3.254	3.245	3.239	3.230	3.220
<I−O> (Å)	3.075	3.074	3.070	3.066	3.061
Barrières de migration					
Ar					
Barrière moyenne (kcal/mol)	70.0	70.8	72.7	73.9	75.5
Ecart-type (1σ)	9.3	9.8	10.2	10.2	9.5
Barrière effective (kcal/mol)	64.0	67.4	70.2	75.8	77.0
Lacune/K					
Barrière moyenne (kcal/mol)	67.9	68.2	68.9	70.0	70.8
Ecart-type (1σ)	12.0	12.8	13.3	13.7	13.4
Barrière effective (kcal/mol)	61.1	60.7	65.0	66.8	70.3

TABLE 6.5 – *Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet des substitutions de Tschermak et ferrimuscovite (Fe = 0.50 a.p.f.u).*

Ms_MgFe					
[Mg] a.p.f.u	0	0.125	0.25	0.375	0.5
Paramètres de maille					
a (Å)	5.164	5.171	5.179	5.187	5.191
b (Å)	8.942	8.952	8.963	8.970	8.982
c (Å)	19.508	19.543	19.574	19.612	19.657
α (°)	89.981	89.987	90.009	90.065	89.997
β (°)	95.656	95.658	95.585	95.551	95.613
γ (°)	89.970	89.944	89.929	89.940	89.964
Vol (Å)	896.437	900.320	904.254	908.146	912.154
Couche tétraédrique					
Epaisseur (Å)	2.077	2.076	2.074	2.073	2.071
α (°)	1.360	1.121	1.019	0.905	0.929
τ (°)	109.882	109.631	109.696	109.704	109.584
Δz (°)	0.144	0.152	0.153	0.157	0.157
<T−O> (Å)	1.575	1.578	1.578	1.578	1.579
Couche octaédrique					
Epaisseur (Å)	2.282	2.313	2.344	2.381	2.420
Ψ (°)	55.542	56.159	55.631	55.282	55.056
<M−O> (Å)	2.017	2.077	2.076	2.090	2.113
Espace interfoliaire					
Epaisseur (Å)	3.272	3.261	3.251	3.236	3.220
<I−O> (Å)	3.068	3.068	3.067	3.064	3.061
Barrières de migration					
Ar					
Barrière moyenne (kcal/mol)	77.2	76.6	76.2	75.9	75.5
Ecart-type (1σ)	8.4	9.1	9.0	9.4	9.5
Barrière effective (kcal/mol)	75.7	78.3	76.9	73.7	77.0
Lacune/K					
Barrière moyenne (kcal/mol)	70.9	70.8	70.7	70.6	70.8
Ecart-type (1σ)	12.5	13.0	12.7	13.1	13.4
Barrière effective (kcal/mol)	73.3	73.0	70.7	71.0	70.3

tion, lesquelles ne varient que légèrement sans montrer d'ailleurs de tendances particulières (Fig. 6.7a). Au contraire, pour un nombre de Fe^{3+} fixé à 0.50 a.p.f.u, l'augmentation de la teneur en Mg dans la muscovite entraine une augmentation des barrières effectives de migration de l'^{40}Ar et K (Fig. 6.7b). La comparaison de ces barrières-ci avec celles de l'^{40}Ar et K dans les modèles avec la substitution de Tschermak seule montre que dans les deux cas les barrières suivent une évolution similaire (Fig. 6.7b). Ces résultats révèlent donc que dans le cas d'une coexistence des substitutions ferrimuscovite et de Tschermak, c'est cette dernière qui contrôle les barrières de migration de l'^{40}Ar et K dans la muscovite.

Substitution paragonitique : Na → K

Les résultats des simulations, rapportés dans le Tableau 6.6, montrent que l'augmentation de la composante paragonitique dans la muscovite s'accompagne d'une diminution du volume du cristal résultant de la contraction des paramètres a, b et surtout c, conformément aux observations naturelles (Guidotti, 1984). En plus de la contraction des paramètres de maille, les autres modifications entrainées par cette substitution sont la réduction de l'espacement interfoliaire et de la longueur des liaisons I−O, ainsi que l'augmentation de l'angle de rotation des tétraèdres α. Les épaisseurs des couches octaédriques et tétraédriques, les longueurs des liaisons M−O et T−O, les angles Ψ et τ ainsi que Δz ne sont pas affectés par le remplacement de K par Na.

Les calculs NEB montrent que l'augmentation de la concentration en Na dans l'espace interfoliaire entraine une élévation de la barrière effective de migration de l'^{40}Ar, qui passe de 65.3 kcal/mol pour une muscovite sans Na à 70.7 kcal/mol pour une muscovite avec 50 % de Na (Fig. 6.8a). La présence du Na impacte différemment la mobilité des lacunes dans l'espace interfoliaire. La barrière moyenne de migration du Na calculée dans le modèle Ms_Na_0.50 est de 26 ± 10 kcal/mol, largement inférieure à celle du K, 75 ± 11 kcal/mol (Fig. 6.8b). Par conséquent, l'augmentation de la concentration en Na dans l'espace interfoliaire entraîne la diminution de la barrière effective des lacunes (Fig. 6.8a). Cette dernière est contrôlée par la barrière de migration de K jusqu'à une concentration en Na de 0.25 a.p.f.u, au-delà de laquelle elle devient contrôlée par celle du Na. Le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar diminue cependant avec la concentration en Na, puisqu'il ne dépend que de la barrière de migration de l'^{40}Ar. Pour une muscovite avec une teneur en Na de 0.50 a.p.f.u, le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar est d'environ 3 ordres de grandeur inférieur

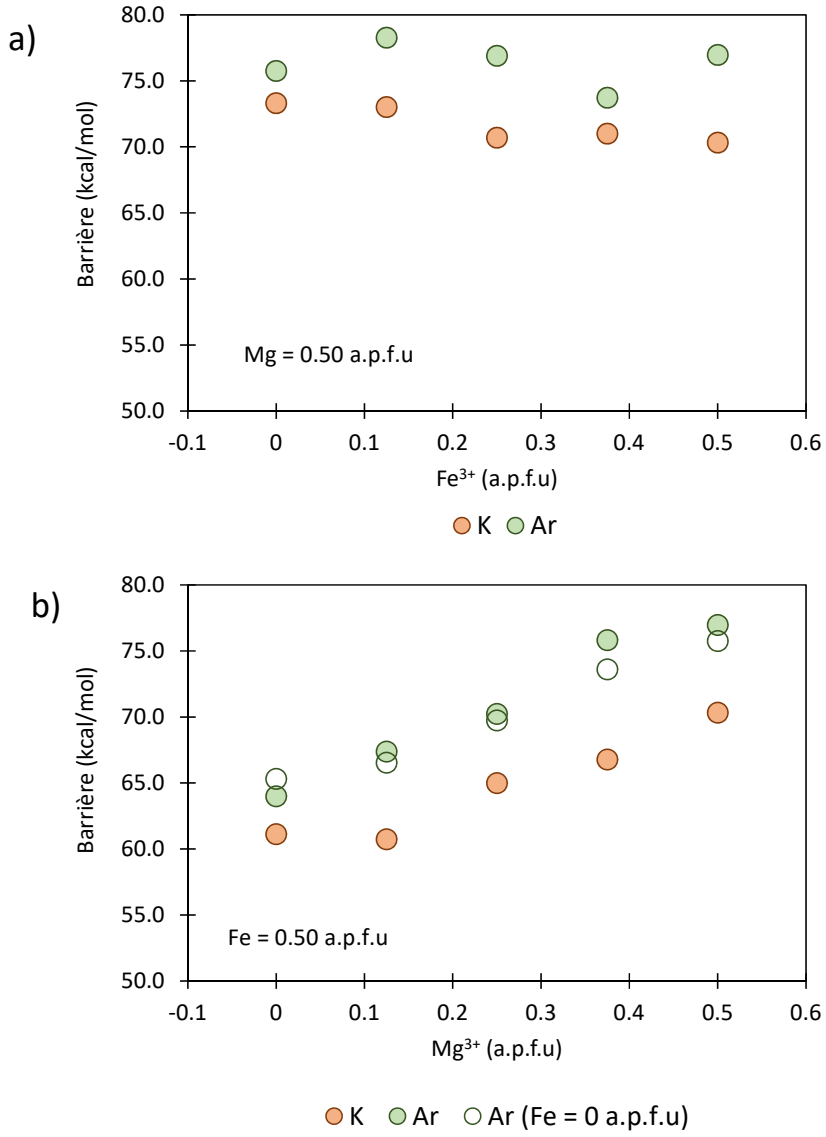


FIG. 6.7 – *Evolution des barrières de migration dans une muscovite dans laquelle coexistent les substitutions de Tschermak et ferrimuscovite. a) Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la teneur en $^{VI}Fe^{3+}$, celle de Mg étant fixée à 0.50 a.p.f.u. b) Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction de la teneur en Mg, celle de $^{VI}Fe^{3+}$ étant fixée à 0.50 a.p.f.u.*

à celui de la muscovite idéale.

6.3.2 Substitution isomorphique dans la phlogopite

Comme les micas blancs, les micas trioctaédriques sont aussi sujets à de nombreuses substitutions isomorphiques impliquant les cations octaédriques et tétraédriques. Cependant, dans ce travail nous ne nous sommes intéressés qu'à la substitution F $\rightarrow$ OH

TABLE 6.6 – *Paramètres structuraux et barrières de migration de la muscovite sous l'effet de la substitution paragonitique Na → K.*

Ms_Na					
[Na] a.p.f.u	0	0.125	0.25	0.375	0.5
Paramètres de maille					
a (Å)	5.150	5.150	5.148	5.147	5.145
b (Å)	8.916	8.911	8.906	8.900	8.896
c (Å)	19.549	19.503	19.461	19.406	19.319
α (°)	89.863	89.699	89.496	89.093	88.484
β (°)	95.577	95.456	95.340	95.060	94.181
γ (°)	89.986	89.994	89.980	89.987	89.977
Vol (Å)	893.409	890.964	888.435	885.470	881.841
Couche tétraédrique					
Epaisseur (Å)	2.087	2.086	2.086	2.086	2.086
α (°)	4.036	4.302	4.699	5.006	5.212
τ (°)	108.451	108.433	108.454	108.478	108.393
Δz (°)	0.174	0.174	0.176	0.176	0.176
<T−O> (Å)	1.581	1.581	1.581	1.581	1.581
Couche octaédrique					
Epaisseur (Å)	2.251	2.251	2.252	2.252	2.251
Ψ (°)	55.337	55.328	55.303	55.287	55.300
<M−O> (Å)	1.979	1.978	1.978	1.977	1.977
Espace interfoliaire					
Epaisseur (Å)	3.304	3.281	3.266	3.238	3.207
<I−O> (Å)	3.070	3.070	3.067	3.060	3.061
Barrières de migration					
Ar					
Barrière moyenne (kcal/mol)	69.6	71.2	72.4	74.0	75.2
Ecart-type (1σ)	6.5	6.8	6.9	6.8	7.0
Barrière effective (kcal/mol)	65.3	66.8	68.2	69.6	70.7
Lacune/K					
Barrière moyenne (kcal/mol)	66.3	62.3	58.4	53.7	50.7
Ecart-type (1σ)	10.9	19.1	23.1	26.1	26.5
Barrière effective (kcal/mol)	57.6	58.0	54.6	34.2	31.9

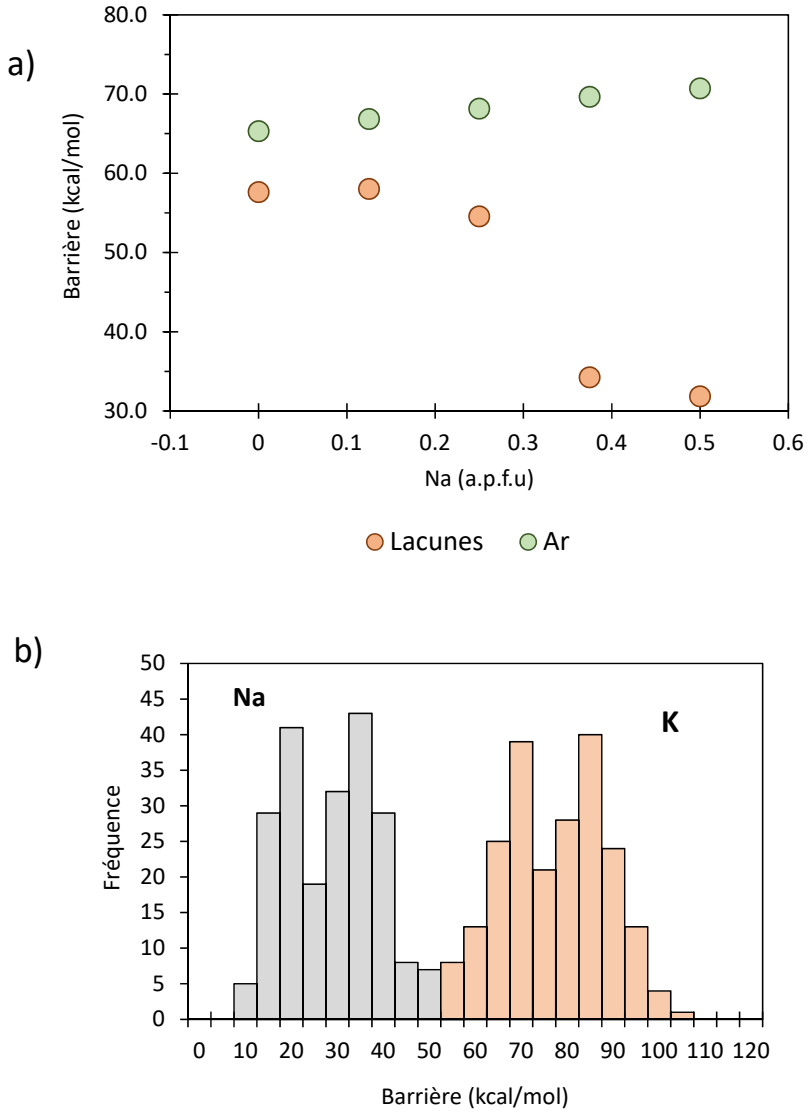


FIG. 6.8 – *a) Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et des lacunes en fonction de la concentration en Na. b) Histogramme de fréquence des barrières de migration de Na et K dans le modèle Ms_Na_0.50.*

dont les effets sur les propriétés physiques du minéral sont plus importants dans les micas trioctaédriques en raison de l'orientation particulière des OH dans ces derniers. Les résultats des simulations sont présentés dans le Tableau 6.7. Ils montrent que l'augmentation de la teneur en F dans la phlogopite s'accompagne d'une réduction du volume du cristal résultant de la contraction des paramètres a, b et c (Yoder et Eugster, 1954 ; Dahl et Dorais, 1996). Les épaisseurs des couches octaédriques et tétraédriques restent plutôt constantes, alors que l'espacement interfoliaire diminue lorsque F augmente. Les liaisons T−O restent inchangées alors que la longueur moyenne des liaisons M−O et I−O

diminuent. Les angles Ψ et τ diminuent tandis que l'angle α et la corrugation du plan des oxygènes basaux ne montrent pas de tendances particulières.

Les calculs NEB montrent que l'augmentation de la concentration en F dans la phlogopite s'accompagne d'une élévation des barrières de migration. La barrière de migration de l'^{40}Ar passe de 77.5 kcal/mol pour une phlogopite avec OH à 80.2 kcal/mol pour une fluorphlogopite (Fig. 6.9). La substitution F $\rightarrow$ OH a cependant un impact plus prononcé sur la barrière de migration de K. Celle-ci augmente d'environ 6 kcal/mol entre une phlogopite avec OH et une fluor-phlogopite, contre seulement 3 kcal/mol pour l'^{40}Ar.

6.4 Discussion

L'étude des différentes substitutions isomorphiques dans la muscovite et la phlogopite a révélé que toutes les substitutions considérées dans ce travail ont une influence sur le transport de l'^{40}Ar dans ces minéraux. La tendance générale observée est que l'augmentation de la concentration des substituants dans les minéraux s'accompagne d'une élévation de la barrière de migration de l'^{40}Ar. Cependant, l'incidence de ces substitutions et/ou variations de barrières sur le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar n'est pas la même pour toutes les substitutions. Dans certains cas la variation du coefficient de diffusion par rapport à celui de la muscovite idéale reste limitée tandis que dans d'autres cas (substitution de Tschermak par exemple) le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar peut être diminué de plusieurs ordres de grandeur. Dans les lignes qui suivent, nous analysons les différentes modifications structurales et électrostatiques causées par les substitutions afin de mettre en évidence les paramètres qui exercent le plus d'influence sur la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas.

Influence des modifications structurales sur la mobilité de l'^{40}Ar

Toutes les substitutions étudiées induisent des modifications structurales, cependant, certaines modifient aussi la distribution des charges. En n'analysant que les substitutions impliquant des cations de charges égales, nous pouvons mettre en évidence l'effet des modifications structurales sur le transport de l'^{40}Ar dans les micas. Ainsi, l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus pour les substitutions $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$ et Na $\rightarrow$ K montre que parmi tous les paramètres calculés, seuls l'espacement interfoliaire présente

TABLE 6.7 – *Paramètres structuraux et barrières de migration dans la phlogopite sous l'effet de la substitution $F \rightarrow OH$.*

Phl_F					
[F] a.p.f.u	0	0.25	0.5	0.75	1
Paramètres de maille					
a (Å)	5.231	5.228	5.226	5.224	5.222
b (Å)	9.065	9.061	9.056	9.055	9.052
c (Å)	20.121	20.071	20.028	20.010	19.964
α (°)	89.563	89.272	89.452	89.694	89.744
β (°)	100.747	100.278	100.133	100.344	100.164
γ (°)	90.005	89.985	90.000	90.002	89.996
Vol (Å)	937.365	935.484	933.038	931.155	928.964
Couche tétraédrique					
Epaisseur (Å)	2.066	2.066	2.066	2.066	2.066
α (°)	1.123	1.373	1.615	1.410	1.544
τ (°)	108.885	108.788	108.687	108.596	108.492
Δz (°)	0.026	0.034	0.036	0.033	0.034
<T−O> (Å)	1.585	1.585	1.585	1.584	1.584
Couche octaédrique					
Epaisseur (Å)	2.366	2.365	2.366	2.368	2.368
Ψ (°)	55.916	55.660	55.374	55.076	54.796
<M−O> (Å)	2.111	2.096	2.082	2.068	2.054
Espace interfoliaire					
Epaisseur (Å)	3.387	3.377	3.362	3.344	3.327
<I−O> (Å)	3.126	3.123	3.118	3.112	3.107
Barrières de migration					
Ar					
Barrière moyenne (kcal/mol)	79.4	80.0	80.6	81.3	82.0
ecart-type (1σ)	3.3	3.4	3.3	3.2	3.3
Barrière effective (kcal/mol)	77.5	78.3	78.8	79.6	80.2
Lacune/K					
Barrière moyenne (kcal/mol)	58.5	60.3	62.3	63.3	64.9
ecart-type (1σ)	10.7	11.2	11.3	11.7	11.8
Barrière effective (kcal/mol)	49.2	49.5	52.1	53.3	55.7

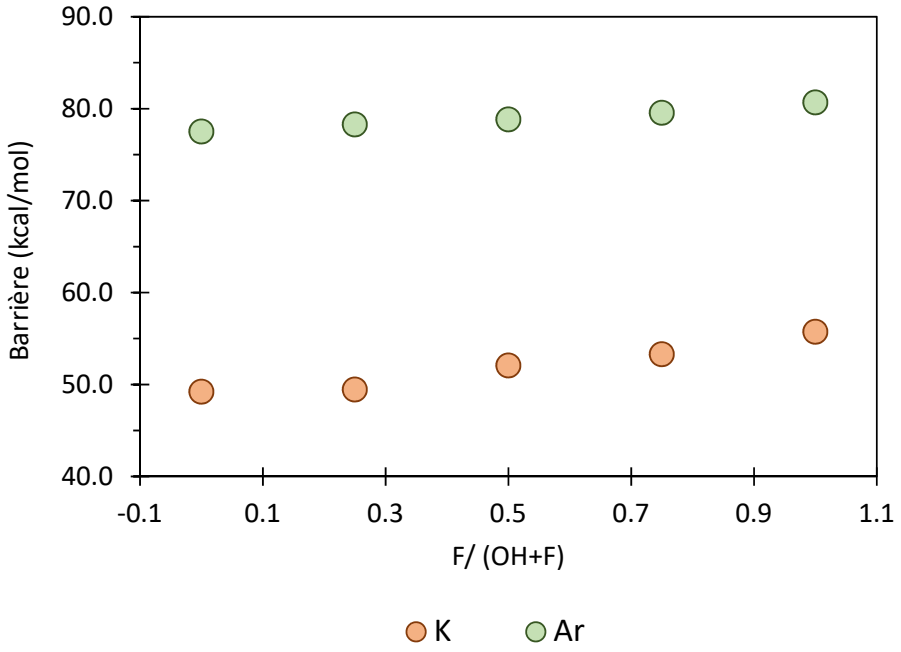


FIG. 6.9 – *Variation des barrières de migration de l'^{40}Ar et K en fonction du rapport F/(OH+F).*

une corrélation claire avec les barrières effectives de migration de l'^{40}Ar (Fig. 6.10). Ceci est tout à fait logique puisque le transport de l'^{40}Ar se fait dans l'espace interfoliaire. La figure 6.10 montre qu'une compaction de l'espace interfoliaire de 0.1 Å entraine une élévation de la barrière effective de migration de l'^{40}Ar de 6 kcal/mol. Cette apparente logique structurale n'est pas toujours aussi simple et directe cependant. Les liaisons I−O, bien qu'associées à l'espace interfoliaire, ne montrent pas de corrélation nette avec les barrières effectives de l'^{40}Ar. Si dans les cas de la substitution Na $\rightarrow$ K leur raccourcissement va de pair avec l'élévation de la barrière effective de l'^{40}Ar, dans le cas de la substitution $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$ ces liaisons présentent une évolution irrégulière et décorrélée de celle des barrières de l'^{40}Ar (Tableau 6.3). Par ailleurs, aucune corrélation n'a pu être observée entre les différents paramètres structuraux et les barrières effectives de lacunes. Ceci est dû à la présence du Na dans l'espace interfoliaire qui, à cause de sa faible barrière de migration par rapport à K, induit une évolution de la barrière effective des lacunes différente de celle observée dans le cas de la substitution $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$.

Les résultats de notre étude permettent de tester le modèle de la porosité ionique, introduit par Dowty (1980). D'après ce modèle empirique, la diffusivité des atomes serait contrôlée par l'espace non occupé par les atomes dans la structure atomique. Cet espace

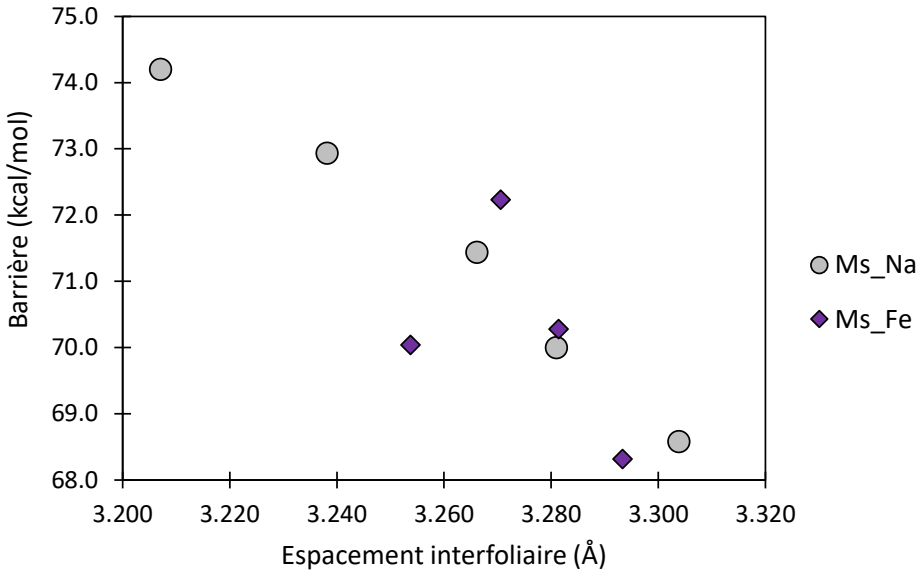


FIG. 6.10 – *Anticorrélation entre la barrière de migration de l'^{40}Ar et l'espacement interfoliaire dans les modèles Ms_Na et Ms_Fe.*

libre est caractérisé par le facteur Z, appelé porosité ionique, et exprimé par :

$$Z = 100 \times \left(1 - \frac{V_i}{V_m}\right) \tag{6.11}$$

où V_i et V_m représentent le volume total des ions et le volume de la maille élémentaire. Fortier et Giletti (1989) ont tracé le $logD$ de l'oxygène dans plusieurs minéraux en fonction de Z et ont rapporté une corrélation positive entre la diffusivité de l'oxygène et la porosité ionique. Cependant, les résultats pour les micas n'étaient pas conformes à la tendance générale, et cela a été attribué au fait que la porosité ionique dans les régions interfoliaires des micas, le chemin probable pour le transport d'^{40}Ar, est beaucoup plus grande que pour le reste du minéral. Une porosité ionique effective a été définie dans laquelle V_i correspond au volume des cations interfoliaire et V_m le volume du niveau interfoliaire. Dahl (1996) utilise ce modèle pour expliquer les différences de diffusivité d'^{40}Ar observées entre la phlogopite (plus rétentive) et les biotites intermédiaires, et de manière générale entre les micas trioctaédriques (Z élevée = moins rétentifs) et les micas dioctaédriques (Z faible = plus rétentifs). En revanche, Camacho et al. (2020) ont testé ce modèle en datant plusieurs micas dioctaédriques et tétraédriques provenant de diverses lithologies mais n'ont observé aucune corrélation entre Z et les âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ mesurés.

Nous avons appliqué le modèle de la porosité ionique à toutes les structures cristallines étudiées dans ce chapitre. Les résultats sont rapportés dans la figure Fig. 6.11, dans

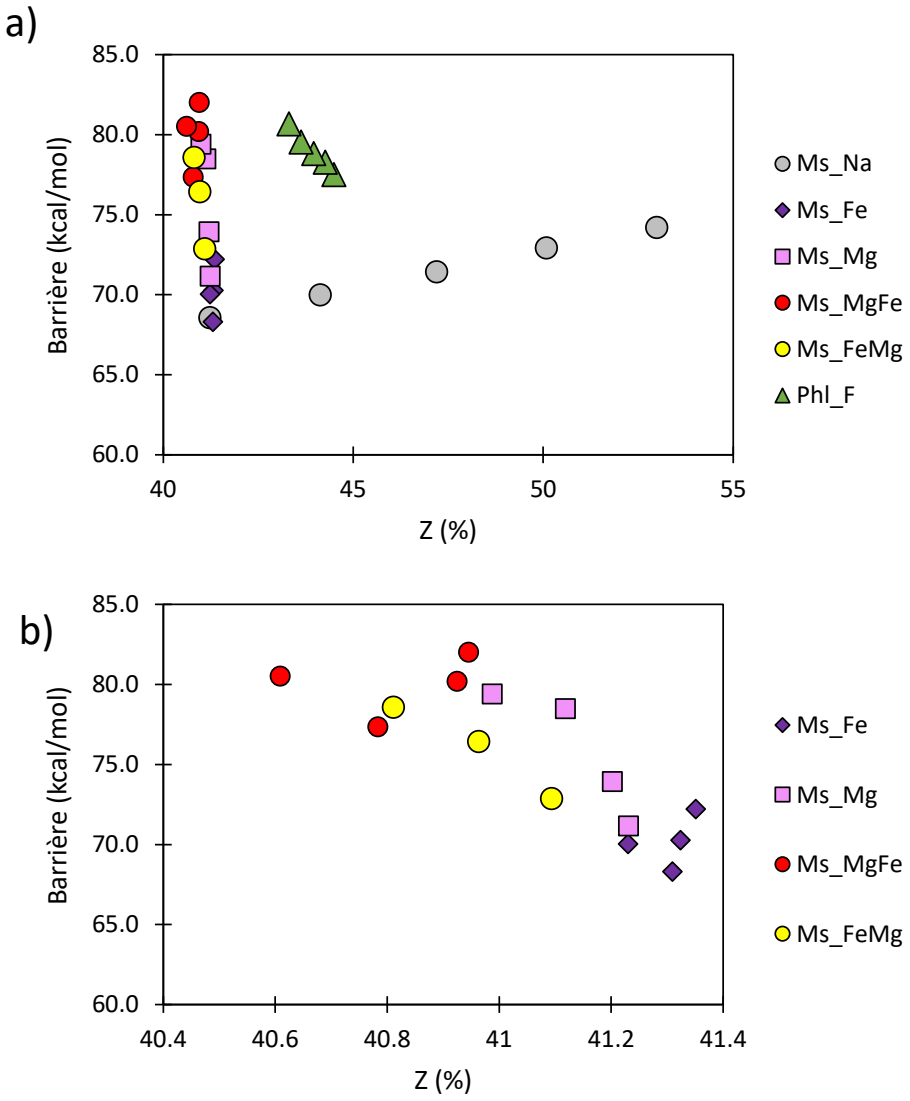


FIG. 6.11 – *a) Relation entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et la porosité ionique (Z) dans les différents modèles considérés dans ce travail. b) Relation entre les barrières de migration de l'^{40}Ar et la porosité ionique (Z) dans les modèles comportant la substitution de Tschermak et/ou la substitution $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$.*

laquelle les porosités ioniques effectives sont représentées en fonction des barrières de migration effectives de l'^{40}Ar. Ces résultats montrent qu'il n'existe pas de corrélation entre Z et les barrières de migration effectives de l'^{40}Ar à l'échelle de minéraux différents. Des tendances se dégagent cependant dans chaque type de minéral, mais elles sont contradictoires. Par exemple, dans les modèles de muscovite avec substitution paragonitique (Ms_Na) et ferrimuscovite ($^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$), les structures avec les Z les plus élevées présentent également des barrières de migration les plus hautes, ce qui est contraire aux prédictions du modèle de porosité ionique. En revanche, les muscovites sujettes aux sub-

stitutions de Tschermak (Ms_Mg) définissent une tendance en accord avec le modèle : les structures cristallines avec les Z les plus élevées présentent des barrières les plus faibles (Fig. 6.11b). Une tendance similaire est aussi dégagée par les différentes structures de phlogopite. Toutefois, le fait que des corrélations entre Z et les barrières de migration ne soient observées qu'à l'échelle de quelques minéraux plutôt qu'à une échelle plus large indique les barrières de migration de l'^{40}Ar dans ces minéraux ne sont pas contrôlées par l'espace libre disponible, mais plutôt par des interactions locales qui dépendent du type de cations présents dans la structure. Le modèle de la porosité ionique ne s'applique donc pas aux micas.

Influence de la distribution des charges sur la mobilité de l'^{40}Ar

La substitution de Tschermak induit, en plus des modifications structurales, une modification de la distribution locale des charges autour des atomes interfoliaires. L'analyse de l'ensemble des résultats obtenus montre que la corrélation mise en évidence plus haut entre l'espacement interfoliaire et les barrières effectives ne se vérifie pas lorsque les modèles comportant la substitution de Tschermak sont pris en compte (Fig. 6.12). Ceci indique que dans ces derniers modèles, les barrières de migration ne sont plus contrôlées que par les modifications structurales, mais également par la distribution des charges.

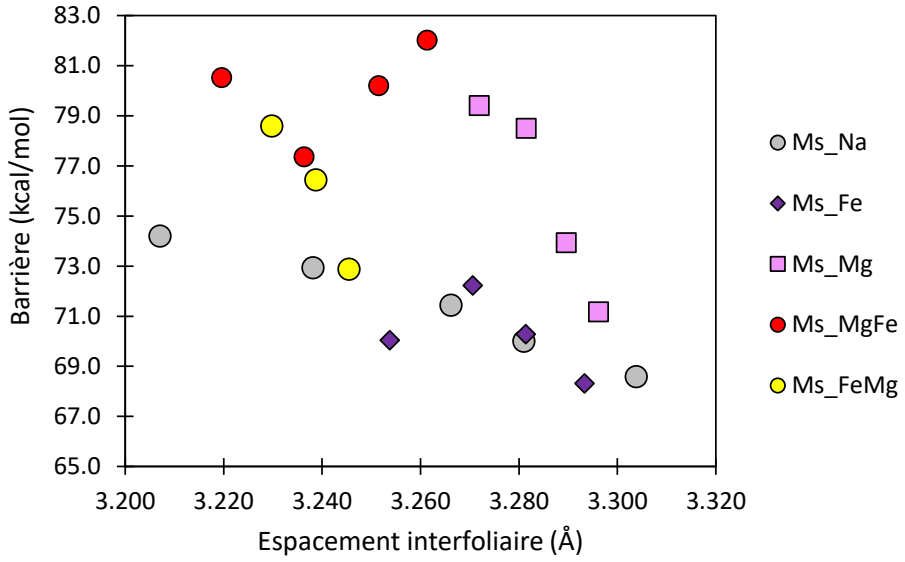


FIG. 6.12 – *Absence de corrélation entre la barrière de migration de l'^{40}Ar et l'espacement interfoliaire dans tous les modèles étudiés.*

La substitution de Tschermak peut être scindée en deux substitutions distinctes :

une substitution Mg $\rightarrow$ ^{VI}Al et une substitution Si $\rightarrow$ ^{IV}Al. Ces deux substitutions affectent différemment la distribution locale des charges et peuvent donc exercer une influence sur les barrières de migration de différentes manières. Pour déterminer l'influence de chacune de ses substitutions, nous avons comparé l'évolution des paramètres associés aux couches tétraédriques et octaédriques avec l'évolution des barrières. Les résultats montrent qu'aucune corrélation n'existe entre l'angle Ψ et les barrières effectives de l'^{40}Ar (Fig. 6.13a). Dans les modèles comportant la substitution de Tschermak, l'épaisseur de la couche octaédrique et la longueur des liaisons M$-$O montrent cependant une évolution en deux régimes. Ces deux paramètres augmentent conjointement avec les barrières de migration (i.e. avec la teneur en Mg et Si) mais leurs valeurs sont décalées par la présence du ^{VI}Fe^{3+} dans la structure (Ms_Mg vs Ms_FeMg ; Fig. 6.13b, c). Ceci exclu donc un lien direct entre ces paramètres et les barrières de migration de l'^{40}Ar.

En revanche, une corrélation positive est observée entre l'angle d'élongation des tétraèdres τ et les barrières de migration de l'^{40}Ar dans tous les modèles considérés dans ce travail, et ce indépendamment de la présence du ^{VI}Fe^{3+} ou non dans la structure (Fig. 6.14a). Puisque l'angle τ augmente avec la teneur en Si, la relation observée entre τ et les barrières effectives indique donc un contrôle de la teneur en Si sur ces barrières. L'influence de Si sur les barrières, déjà évoquée à l'échelle de la muscovite idéale, se confirme ici à l'échelle de différents cristaux. La question qui se pose est de savoir comment Si affecte-t-il les barrières de migration ? La relation observée peut s'expliquer par l'augmentation de l'attraction électrostatique entre les oxygènes basaux et le potassium, qui serait favorisée par la présence de Si au voisinage de K. En effet, dans la muscovite idéale, la substitution de Si par Al crée une charge négative dans le feuillet T$-$O$-$T, laquelle est compensée par le potassium (ou un autre cation interfoliaire). Le potassium, en plus d'être attiré par les oxygènes basaux avec lesquels il forme des liaisons ioniques, est également attiré par l'Al tétraédrique. Lorsque le Si remplace l'Al dans le cadre d'une substitution de Tschermak, l'attraction entre Al et K est supprimée et ce dernier ne reste plus attiré que par les oxygènes basaux. Par conséquent, la force d'attraction entre le potassium et les oxygènes devient plus importante et se traduit par des liaisons plus courtes et plus fortes. Celle-ci deviennent alors difficiles à briser pour les atomes diffusants, d'où les barrières de migration élevées. La corrélation négative entre la longueur des liaisons I$-$O et les barrières effectives peut d'ailleurs s'observer dans la figure 6.14b. Elle est encore plus nette lors-

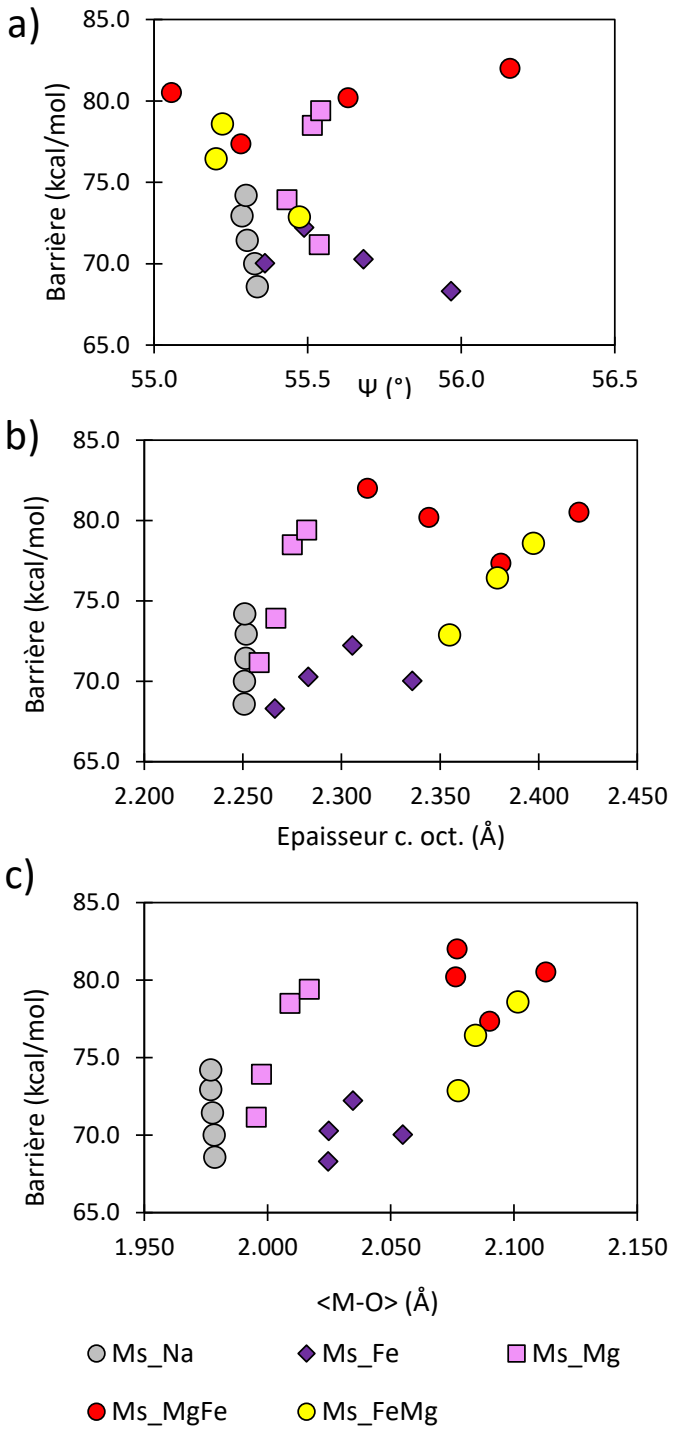


FIG. 6.13 – *Relation entre les barrières de migration effectives de l'^{40}Ar et les paramètres structuraux de la couche octaédrique de la muscovite. Absence de corrélation entre les barrières et (a) l'angle d'aplatissement Ψ, (b) l'épaisseur de la couche octaédrique et (c) la longueur des liaisons $M-O$.*

qu'on ne compare que les modèles comportant exclusivement le potassium comme cation interfoliaire.

L'influence de la distribution des charges sur les barrières est également observée dans

la phlogopite. Nous avons vu plus haut que ce mineral présente une corrélation négative entre l'espacement interfoliaire et les barrières de migration (Tableau 6.7). Cependant, alors que la barrière effective de l'^{40}Ar varie en fonction de l'espacement interfoliaire dans les mêmes proportions que dans la muscovite, la barrière de K montre une évolution différente, suggérant qu'elle puisse être fortement influencée par des facteurs autres que les modifications structurales. En effet, les OH sont orientés perpendiculairement au plan (001), et pointent vers le plan interfoliaire. Ce rapprochement de H et K crée une répulsion entre les deux, obligeant le potassium à s'éloigner un peu plus des feuillets que dans la muscovite par exemple, où cette répulsion est absente. La conséquence de l'augmentation de la distance entre le potassium et les feuillets se traduit par une attraction K−O plus faible et donc des liaisons faciles à briser. Cependant, lorsque les OH sont remplacés par F, la répulsion K−H est supprimée et l'attraction K−O renforcée, d'où les barrières les plus élevées (Dahl, 1996 ; Dahl et Dorais, 1996).

6.5 Conclusions

Le calcul des barrières de migration de l'^{40}Ar et de K (ou des lacunes) dans des micas sujets à des substitutions isomorphiques montre que celles-ci exercent une influence directe ou indirecte sur la hauteur des barrières, et donc sur la mobilité de l'^{40}Ar dans ces minéraux. L'influence de ces substitutions sur le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar diffère cependant selon le type de substitution. Les substitutions telles que $^{VI}Fe^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al$ et Na $\rightarrow$ K, qui n'impliquent pas une réorganisation des charges locales, ont une influence limitée sur le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar, laquelle est contrôlée exclusivement par la distance de séparation interfoliaire. La substitution de Tschermak cependant montre une influence plus prononcée sur le transport de l'^{40}Ar. La hauteur des barrières des migration est fortement contrôlée par la teneur en Si dont la présence en lieu et place de l'Al favorise l'attraction entre les oxygènes basaux et le potassium, rendant ainsi les liaisons I−O difficiles à briser par les atomes diffusants. Dans la phlogopite, le remplacement de OH par F supprime la répulsion entre H et K et renforce l'attraction entre le potassium et les oxygènes basaux, augmentant ainsi la hauteur des barrières des atomes diffusants.

Les effets d'interaction de paire du Fe^{2+} n'étant pas encore paramétrés dans ClayFF, nous n'avons malheureusement pas pu étudier l'impact de la branche de la substitution

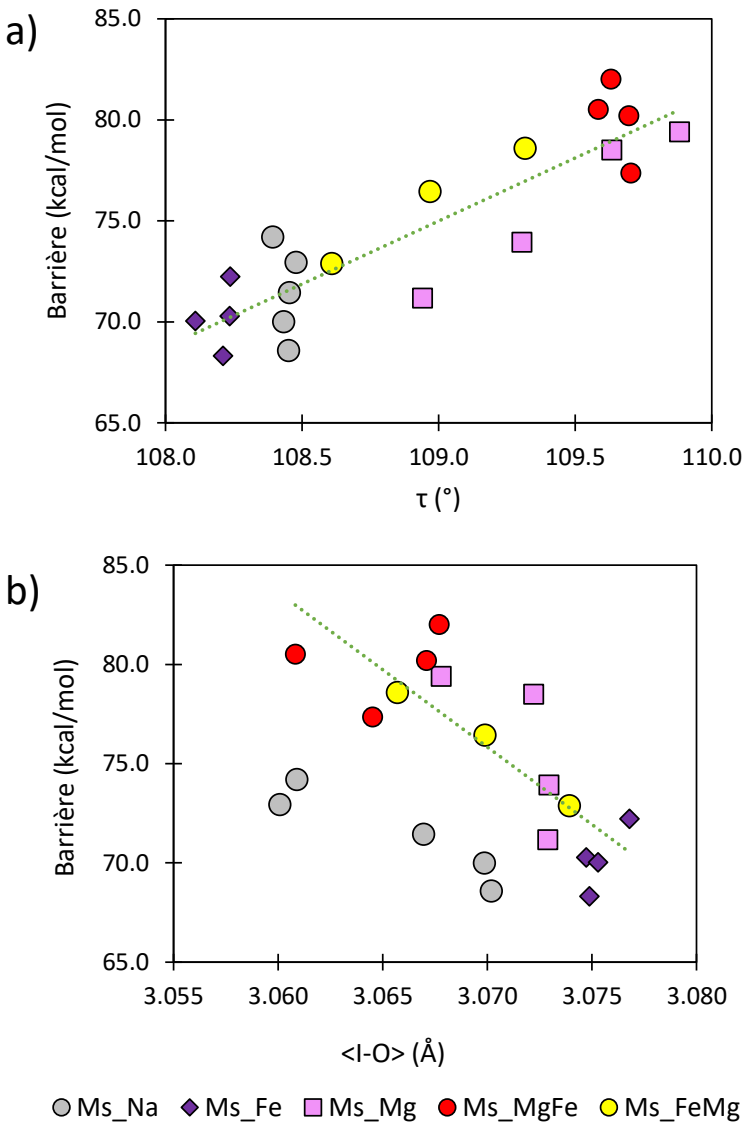


FIG. 6.14 – *Relation entre les barrières de migration effectives de l'^{40}Ar et les paramètres structuraux de la muscovite. Corrélation entre les barrières et (a) l'angle d'élongation des tétraèdres τ, et (b) la longueur des liaisons $I-O$.*

de Tschermak impliquant le Fe^{2+} ($^{VI}Fe^{2+} + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$), ni la substitution $Fe2^{2+} \leftrightarrow Mg$, fréquente dans les micas et pour laquelle des effets sur la diffusion de l'^{40}Ar sont rapportés dans la littérature (Norwood, 1974 ; Harrison et al., 1985 ; Scaillet et al., 1992). A la lumière de nos résultats, nous pouvons néanmoins suggérer que la substitution $^{VI}Fe^{2+} + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$ aura une influence similaire à celle de la substitution $^{VI}Mg + {}^{IV}Si \rightarrow {}^{VI}Al + {}^{IV}Al$ en raison du fort contrôle de la teneur en Si sur la hauteur des barrières. En ce qui concerne la substitution $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$, la littérature rapporte que la mobilité de l'^{40}Ar est plus rapide dans les minéraux riches en Fe^{2+} plutôt qu'en Mg. Puisque ces deux

éléments ont la même charge, le contrôle de la mobilité de l'^{40}Ar devrait en théorie être assuré par les modifications structurales, qui seraient dans ce cas différentes suivant l'ion dominant (Fe^{2+} ou Mg) dans la structure. S'il est clairement établi que l'augmentation de la fraction $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ s'accompagne d'une expansion des paramètres a et b (Wones, 1963 ; Hazen et Wones, 1972 ; Hazen et Burnham, 1973 ; Redhammer et al., 1995 ; Tombolini et al., 2002), la relation entre $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ et le paramètre c n'est pas nette (Wones, 1963). L'analyse des données compilées dans Brigatti et Guggenheim (2002) ne révèle aucune corrélation entre la teneur en Fe^{2+} et le paramètre c. Cependant, Timón et al. (2013), utilisant la DFT, rapportent une corrélation positive entre la concentration en Fe^{2+} et c dans les micas trioctaédriques. Si tel est le cas, la différence de mobilité de l'^{40}Ar observée dans les micas avec des fractions $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ différentes pourrait s'expliquer par une différence de l'espacement interfoliaire dans ces minéraux. A l'évidence, des études supplémentaires restent nécessaires pour mieux comprendre l'effet du Fe^{2+} sur la diffusion de l'^{40}Ar.

Chapitre 7

Effets de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas

7.1 Introduction

La datation $^{40}Ar/^{39}Ar$ des phengites des roches ayant expérimenté un métamorphisme de haute à ultra haute pression révèle souvent des âges anormalement vieux (e.g. Scaillet et al., 1990, 1992 ; Monié and Chopin, 1991 ; Arnaud and Kelley, 1995 ; Scaillet, 1996 ; Rodriguez et al., 2003 ; Di Vincenzo et al., 2006 ; Schertl et Hammerschmidt, 2016 ; Beltrando et al., 2013 ; Halama et al., 2014). Ces âges sont souvent interprétés comme affectés par des excès d'argon (cf. Scaillet, 1996 ; Kelley, 2002), ou reflétant la remise à zéro partielle de la concentration de l^{40}Ar dans ces minéraux malgré leur exposition à des températures élevées (550 – 600 °C ; e.g. Rodriguez et al., 2003 ; Beltrando et al., 2013). Cette dernière interprétation suggère une rétention plus importante de l'^{40}Ar dans ces phengites de haute pression par rapport aux muscovites des conditions $P-T$ modérées qui sont généralement peu affectées par l'excès d'argon (McDougall et Harrison, 1999). Comme évoqué dans la partie introductive, la forte rétentivité des phengites de haute pression est généralement attribuée à une activité limitée des fluides (fonctionnement en système fermé). Cependant, cette différence de rétentivité est également évoquée par Forster et Lister (2014) qui révèlent rapportent un contraste dans la cinétique de libération de l'^{40}Ar entre les muscovites et les phengites de haute pression lors du chauffage par paliers de température. Cette observation suggère qu'au-delà de l'activité des limitée des fluides, la rétentivité des phen-

gites vis-à-vis de l'^{40}Ar est en partie fonction des propriétés intrinsèques du minéral. Si cette rétentivité peut s'expliquer par l'effet de composition chimique comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (les micas riches en Si étant les plus rétentifs), elle peut aussi refléter l'effet de la pression sur la structure du minéral. Le raffinement des structures des micas de haute pression montre un impact considérable de la pression sur les paramètres de maille, l'effet majeur étant la réduction du volume des cristaux suite à la compaction des paramètres a, b et surtout c (Massonne et Schreyer, 1987 ; Catti et al., 1994 ; Comodi et Zanazzi, 1995 ; Comodi et al., 2004 ; Curetti et al., 2006). Ces modifications structurales sont susceptibles d'influencer la hauteur des barrières de migration de l'^{40}Ar dans ces minéraux et cet effet doit être pris en compte dans l'étude de la diffusion de l'^{40}Ar. Cependant, comme évoqué en introduction, l'effet de la pression n'a été que très rarement étudié. Dans ce travail, nous essayons de pallier cette lacune en simulant la mobilité de l'^{40}Ar dans des structures de micas équilibrées à différentes pressions. Nous nous intéresserons comme dans les chapitres précédents aux cas de la muscovite et de la phlogopite.

7.2 Méthodes

L'influence de la pression sur la diffusion est quantifiée par le volume d'activation. Ce paramètre peut être évalué en comparant les coefficients de diffusion mesurés (ou calculés) à différentes pressions. Jusque-là le coefficient de diffusion a été exprimé en fonction de l'énergie de migration seule (équation (4.24)). Cependant, pour être rigoureux, le coefficient de diffusion doit s'exprimer par :

$$D = ga^2\nu \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \tag{7.1}$$

où ΔG correspond à la variation de l'énergie libre de Gibbs. La variation de la diffusivité avec la pression est largement due au fait que l'énergie libre de Gibbs varie avec la pression selon :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V \tag{7.2}$$

où ΔE représente la variation de l'énergie interne du système (barrière de migration ou énergie d'activation) et ΔV le volume d'activation, i.e. la variation de volume qui accompagne un saut de diffusion. ΔH et ΔS correspondent respectivement à l'enthalpie

et l'entropie du système. Selon la thermodynamique :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T \tag{7.3}$$

En utilisant l'équation (7.3), le volume d'activation est donné par la relation

$$\Delta V = -RT\left(\frac{\partial \ln D}{\partial P}\right)_T + RT\left(\frac{\partial \ln(ga^2\nu)}{\partial P}\right)_T \tag{7.4}$$

Le premier terme de l'équation (7.4) est déterminé en calculant (ou mesurant) le coefficient de diffusion à une température donnée en fonction de la pression. Le deuxième terme est souvent ignoré. L'expression du volume d'activation peut être également déduite de la loi d'Arrhenius. A partir des équations (7.1) et (7.2), on peut établir les relations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H = \Delta E + P\Delta V \tag{7.5}$$

et

$$D_0 = ga^2\nu \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \tag{7.6}$$

En combinant les équations (7.5) et (7.6) on peut exprimer le coefficient de diffusion sous la forme de la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0\left(-\frac{\Delta E + P\Delta V}{RT}\right) \tag{7.7}$$

Où ΔE est à l'énergie d'activation à $P = 0$ kbar. Le terme ΔE correspond donc à la barrière de migration.

Dans ce travail, nous évaluons l'effet de la pression en comparant les barrières de migration calculées dans des structures équilibrées à différentes pression. Les structures sont équilibrées pendant 250 ps dans l'ensemble NPT, à $T = 0.5$ K et $P = 10$, 20 et 30 kbar. Les barrières de migration sont calculées selon la méthode NEB (cf. Chapitre 5). L'effet de la pression sur la structure des micas est quantifié par les paramètres structuraux calculés via les équations exposées dans le chapitre 6. Le volume d'activation est calculé via l'équation (7.4).

7.3 Résultats

7.3.1 Cas de la muscovite

Evolution structurale de la muscovite sous la pression

Nous avons évalué l'effet de la pression dans la muscovite en utilisant la structure de la muscovite idéale modélisée dans les chapitres précédents (Ms). Afin d'identifier un éventuel impact de la composition chimique sur le comportement de la muscovite sous la pression, nous avons également modélisé une muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50) et une muscovite contenant du Mg et Fe^{3+} (Ms_MgFe_0.50). Les résultats des simulations sont rapportés dans les Tableaux 7.1, 7.2 et 7.3. Comme il fallait s'y attendre, ces modèles montrent que l'augmentation de la pression s'accompagne d'une compression des paramètres a, b et c, en accord avec les données expérimentales (Comodi et Zanazzi, 1995). Dans les trois modèles, les épaisseurs des couches diminuent, ainsi que les longueurs moyennes des différentes liaisons. Les angles Ψ, et α augmentent alors que l'angle τ et Δz diminuent.

Afin de vérifier la pertinence des résultats obtenus avec ClayFF dans ce travail, nous comparons nos données à celles de la littérature. Dans la figure 7.1, les résultats obtenus pour la muscovite (Ms) sont comparés aux données expérimentales (Catti et al., 1994 ; Comodi et Zanazzi, 1995 ; Curetti et al., 2006) et de la DFT (Ortega-Castro et al., 2010). La normalisation des paramètres par rapport aux paramètres à $P = 0$ kbar révèle une compressibilité de la muscovite similaire à celle rapportée par ces auteurs. Nos données sont particulièrement conformes à celles obtenues via la DFT par Ortega-Castro et al., (2010). Ceci est certainement dû au fait que les structures dans nos deux travaux ont été simulées à T $\sim$ 0 K, contrairement aux expériences qui sont conduites à $T \sim 300$ K. Globalement, les résultats des simulations et des expériences montrent une compressibilité de la muscovite plus prononcée selon l'axe c en regard des axes a et b. La variation du volume reproduite par ClayFF correspond à une compressibilité globale de 1.4×10^{-3} $kbar^{-1}$, quasiment identique à la compressibilité de 1.5×10^{-3} $kbar^{-1}$ calculée à partir des données de Curetti et al. (2006) et Ortega-Castro et al. (2010). Nos résultats et ceux de Curetti et al. (2006) et Ortega-Castro et al. (2010) diffèrent cependant légèrement de ceux de Comodi et Zanazzi (1995) et Catti et al. (1994) qui rapportent une compressibilité de 1.9×10^{-3} $kbar^{-1}$. Selon Ortega-Castro et al. (2010), les différences entre résultats

TABLE 7.1 – *Effet de la pression sur les paramètres structuraux et les barrières de migration de la muscovite idéale (Ms).*

	Ms			
P (Kbar)	0	10	20	30
Paramètres de maille				
a (Å)	5.150	5.141	5.130	5.121
b (Å)	8.916	8.898	8.878	8.861
c (Å)	19.549	19.341	19.170	19.035
α (°)	89.863	89.884	89.928	89.958
β (°)	95.577	95.618	95.665	95.670
γ (°)	89.986	89.986	89.991	89.995
Vol (Å)	893.409	880.469	868.899	859.543
Couche tétraédrique				
Epaisseur (Å)	2.087	2.085	2.083	2.081
α (°)	4.036	4.574	5.171	5.677
τ (°)	108.451	108.415	108.393	108.375
Δz (°)	0.174	0.171	0.167	0.164
<T−O> (Å)	1.581	1.579	1.577	1.575
Couche octaédrique				
Epaisseur (Å)	2.251	2.238	2.225	2.214
Ψ (°)	55.337	55.508	55.665	55.800
<M−O> (Å)	1.979	1.976	1.972	1.969
Espace interfoliaire				
Epaisseur (Å)	3.304	3.217	3.147	3.095
<I−O> (Å)	3.070	3.042	3.018	2.999
Barrières de migration				
Ar				
Barrière moyenne (kcal/mol)	69.6	78.3	85.5	91.0
ecart-type (1σ)	6.5	7.3	7.9	8.4
Barrière effective (kcal/mol)	65.3	73.4	79.9	85.0
Lacune/K				
Barrière moyenne (kcal/mol)	66.3	78.0	88.7	97.1
ecart-type (1σ)	10.9	11.4	11.8	12.1
Barrière effective (kcal/mol)	57.6	69.5	81.5	90.2

TABLE 7.2 – *Effet de la pression sur les paramètres structuraux et les barrières de migration de la muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50).*

Ms_Na_0.50				
P (Kbar)	0	10	20	30
Paramètres de maille				
a (Å)	5.145	5.127	5.107	5.087
b (Å)	8.896	8.863	8.826	8.792
c (Å)	19.319	19.124	18.982	18.856
α (°)	88.484	88.905	89.538	89.814
β (°)	94.181	94.531	94.914	95.125
γ (°)	89.977	89.994	90.015	90.014
Vol (Å)	881.841	866.237	852.402	839.986
Couche tétraédrique				
Epaisseur (Å)	2.086	2.083	2.081	2.079
α (°)	5.212	6.691	8.157	9.229
τ (°)	108.393	108.366	108.346	108.334
Δz (°)	0.176	0.171	0.167	0.162
<T−O> (Å)	1.581	1.579	1.578	1.576
Couche octaédrique				
Epaisseur (Å)	2.251	2.240	2.232	2.223
Ψ (°)	55.300	55.404	55.454	55.516
<M−O> (Å)	1.977	1.973	1.968	1.963
Espace interfoliaire				
Epaisseur (Å)	3.207	3.123	3.061	3.008
<I−O> (Å)	3.061	3.024	2.992	2.966
Barrières de migration				
Ar				
Barrière moyenne (kcal/mol)	75.2	84.9	92.9	99.2
ecart-type (1σ)	7.0	7.7	8.4	8.8
Barrière effective (kcal/mol)	70.7	80.4	87.4	92.9
Lacune/K				
Barrière moyenne (kcal/mol)	50.7	60.0	68.6	76.4
ecart-type (1σ)	26.5	29.9	32.3	33.8
Barrière effective (kcal/mol)	31.9	38.9	42.0	46.1

TABLE 7.3 – *Effet de la pression sur les paramètres structuraux et barrières de migration de la phengite (Ms_MgFe_0.50).*

Ms_MgFe_0.50				
P (Kbar)	0	10	20	30
Paramètres de maille				
a (Å)	5.191	5.183	5.175	5.167
b (Å)	8.982	8.964	8.950	8.935
c (Å)	19.657	19.425	19.249	19.101
α (°)	89.997	90.047	90.039	90.047
β (°)	95.613	95.539	95.529	95.522
γ (°)	89.964	89.963	89.970	89.966
Vol (Å)	912.154	898.400	887.370	877.781
Couche tétraédrique				
Epaisseur (Å)	2.071	2.069	2.067	2.066
α (°)	0.929	0.960	1.008	1.065
τ (°)	109.584	109.554	109.533	109.516
Δz (°)	0.157	0.155	0.153	0.152
<T−O> (Å)	1.579	1.577	1.575	1.573
Couche octaédrique				
Epaisseur (Å)	2.420	2.396	2.375	2.356
Ψ (°)	55.056	55.399	55.690	55.962
<M−O> (Å)	2.113	2.110	2.107	2.105
Espace interfoliaire				
Epaisseur (Å)	3.220	3.133	3.068	3.017
<I−O> (Å)	3.061	3.034	3.013	2.996
Barrières de migration				
Ar				
Barrière moyenne (kcal/mol)	75.5	86.5	95.4	102.4
ecart-type (1σ)	9.5	11.6	13.0	13.9
Barrière effective (kcal/mol)	77.0	87.3	96.0	103.2
Lacune/K				
Barrière moyenne (kcal/mol)	70.8	83.7	94.4	103.6
ecart-type (1σ)	13.4	14.1	14.8	15.4
Barrière effective (kcal/mol)	70.3	84.6	96.8	106.9

expérimentaux pourraient dépendre de la technique de raffinement utilisée.

Dans la figure 7.2, les volumes normalisés du modèle Ms_Na_0.50 obtenus avec ClayFF sont comparés aux données obtenues sur une muscovite contenant une teneur en Na de 0.37 a.p.f.u (Comodi et Zanazzi, 1995). Cette figure montre une compressibilité de Ms_Na_0.50 légèrement plus importante selon les directions a et b mais parfaitement en accord avec les données expérimentales selon la direction c. La compressibilité globale de la structure est aussi conforme aux résultats expérimentaux. Ces observations confirment une fois de plus la capacité de ClayFF à reproduire les propriétés physiques des micas. Alors que Teich-McGoldrick et al. (2012) arrivent à la même conclusion, ils signalent néanmoins que ClayFF surestime la réponse élastique de la muscovite dans le plan. Cependant, le taux de raccourcissement des paramètres a, b et c reproduit dans notre travail est globalement en accord avec les données expérimentales, écartant ainsi sous-estimation significative de la compressibilité par ClayFF.

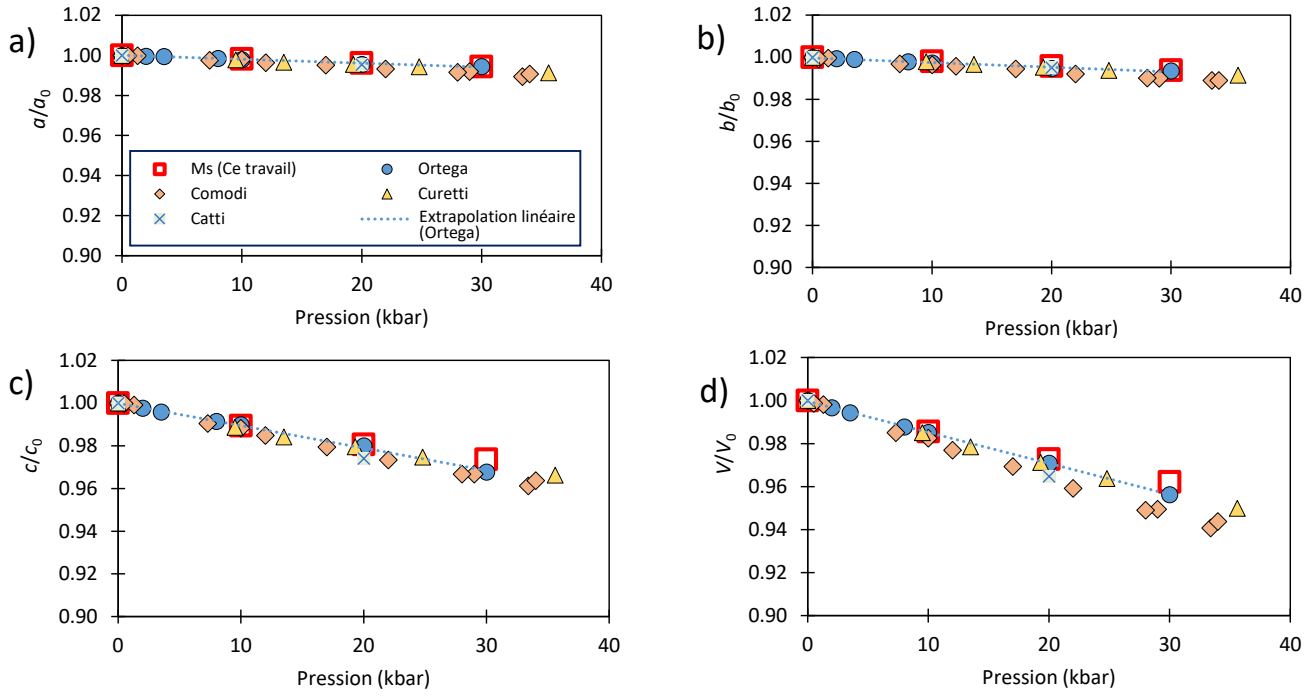


FIG. 7.1 – *Compressibilité des paramètres de maille et du volume de la muscovite. Comparaison des résultats du modèle Ms (notre étude) avec celles de Ortega et al. (2010), Comodi et Zanazzi (1995), Curetti et al. (2006), Catti et al. (1994). Noter le très bon accord entre nos données (ClayFF) et celles de Ortega-Castro et al. (2010) obtenues via la DFT.*

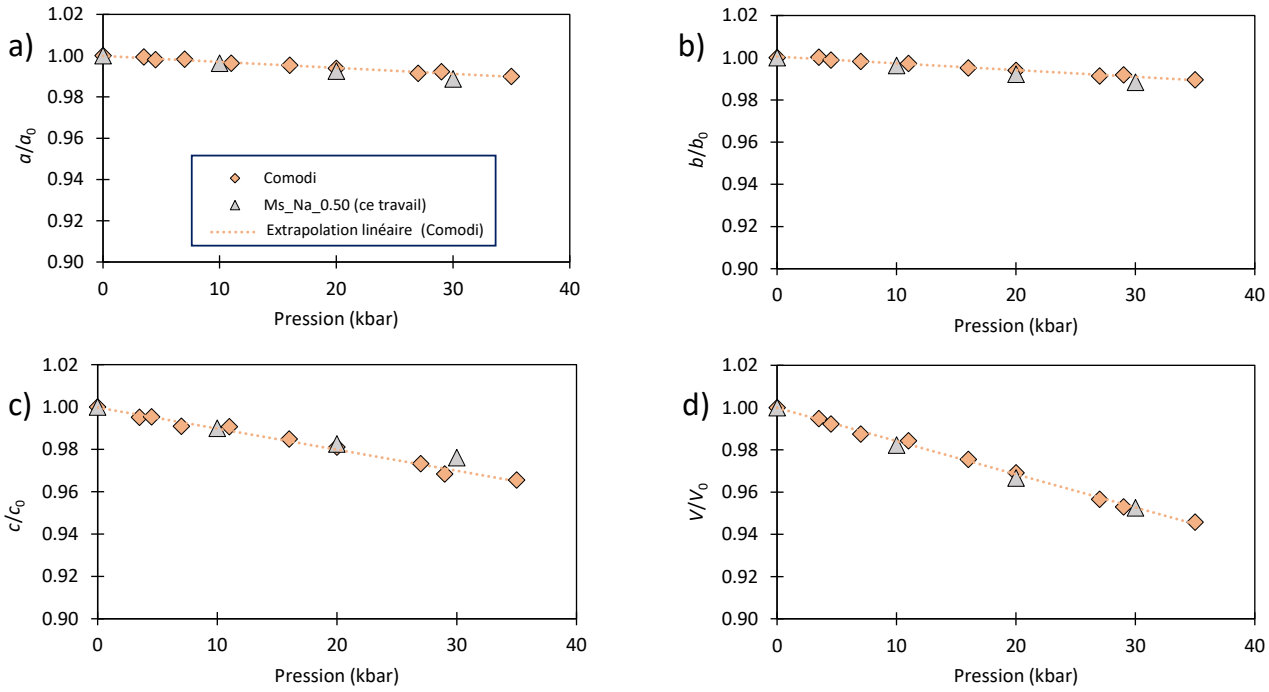


FIG. 7.2 – *Compressibilité des paramètres de maille et du volume de la muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50). Comparaison de nos résultats avec ceux de Comodi et Zanazzi (1995).*

Effet de la composition sur la compressibilité de la muscovite

La comparaison des résultats de nos trois modèles révèle des différences de comportement en réponse à la pression. La figure 7.3 montre que, dans les trois modèles, la compressibilité est plus importante selon c que selon les directions a et b. Cependant, les modèles Ms et Ms_MgFe_50 se déforment selon les directions a et b dans des proportions similaires, mais moins importantes que la muscovite riche en Na. En revanche selon la direction c le modèle Ms_Na_0.50 résiste le plus à la compression que la muscovite (Ms), qui à son tour se comprime moins que la phengite (Ms_MgFe_0.50). Les réponses différentielles de la muscovite idéale et de la paragonite sont également signalées dans la littérature (Comodi et Zanassi, 1995 ; Guidotti et al., 2000). Ces auteurs attribuent la différence de compressibilité selon c au ratio Na/(Na+K). En effet, l'augmentation de la pression provoque une compaction de l'espace interfoliaire et par conséquent un rapprochement des plans des oxygènes basaux, ce qui engendre une répulsion des atomes. L'espace interfoliaire étant initialement plus compact dans la paragonite que dans la muscovite, la répulsion sera, pour une même pression de confinement, plus importante dans les micas riches en K, et la muscovite riche en Na présentera une plus forte résistance à

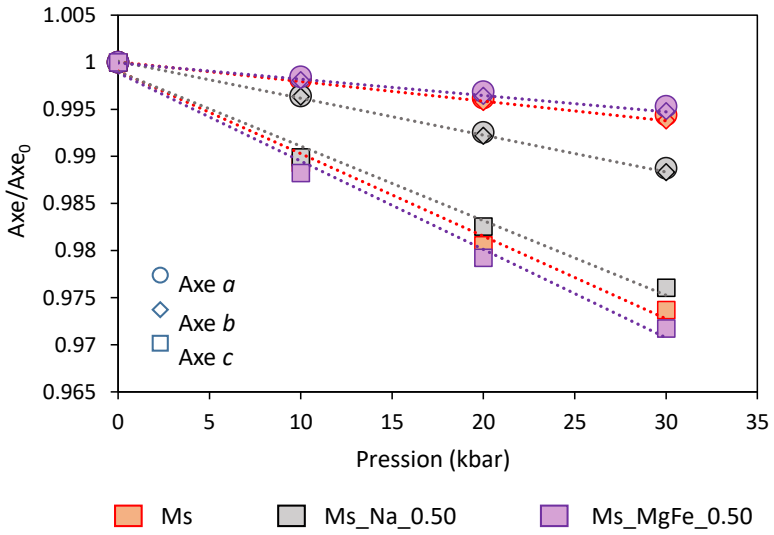


FIG. 7.3 – *Compressibilité des paramètres de maille de la muscovite. Comparaison des modèles Ms, Ms_Na_0.50 et Ms_MgFe_0.50. Axe_0 correspond à la longueur des axes a, b et c à $P = 0$ kbar.*

la compression. En ce qui concerne la différence de compressibilité entre la muscovite et la paragonite le long des directions a et b, elle n'est pas observée dans les micas naturels et nous n'avons pas trouvé d'explications sur le plan structural. Nous attribuons cette différence à une limitation du champ de force utilisé.

Alors que la muscovite et la phengite se déforment dans les mêmes proportions selon les directions a et b, la figure 7.3 montre que la phengite présente une compressibilité légèrement plus importante selon l'axe c. Comme dans le cas précédent, cette différence peut s'expliquer en partie par la différence d'intensité des répulsions engendrées par les modifications structurales. En réponse à l'augmentation de la pression, la couche octaédrique rétrécit et s'amincit. Guidotti et al. (2000) expliquent que l'amincissement et le rétrécissement de la couche octaédrique fait se rapprocher les atomes d'oxygènes, ce qui augmente la répulsion entre ces derniers. Dans la phengite, la couche octaédrique est plus large comparée à celle de la muscovite et la répulsion engendrée par le rapprochement des oxygènes en réponse à la pression est plus faible que dans la muscovite, pour une pression de confinement équivalente. Par conséquent, la phengite s'opposera moins à la compression que la muscovite.

Les arguments présentés ci-dessus font partie de ceux proposés par Guidotti et al. (2000) pour expliquer la présence des phengites et l'absence des micas riche en Na dans les conditions de haute pression. Ils suggèrent que la substitution de ^{VI}Al par Mg ou Fe^{2+} et le remplacement de Na par K dans les conditions de haute pression permettent

d'atténuer les répulsions interatomiques respectivement dans la couche octaédrique et le niveau interfoliaire et maintenir ainsi la stabilité du minéral.

Influence de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar

En parallèle aux effets de structure (cristallographiques), l'analyse des résultats rapportés dans les Tableaux 7.1, 7.2 et 7.3 et dans la figure 7.4 met en évidence une augmentation linéaire des barrières de migration en fonction de la pression. Cependant, le taux d'augmentation des barrières diffère en fonction de l'élément diffusant. Dans les trois modèles, le taux d'augmentation de la barrière de migration effective de l'^{40}Ar en fonction de la pression est moins important que celui de K (Fig. 7.4). Ce taux varie également avec la composition du minéral. Parmi les trois modèles, l'augmentation de la barrière effective de migration de l'^{40}Ar est relativement plus forte dans la phengite (Ms_MgFe_0.50), moyenne dans la muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50) et faible dans la muscovite idéale (Ms) (Fig. 7.5a). Le taux d'augmentation de la barrière effective de migration des lacunes (ou de K, Na) affiche une autre tendance, il est plus fort dans la muscovite mais surtout moins important dans la muscovite riche en Na (Fig. 7.5b). Ceci est certainement dû à une différence de sensibilité à la pression entre K et Na.

Les logarithmes des coefficients de diffusion (calculés via l'équation (5.19) pour T = 600 °C) sont tracés en fonction de la pression dans la figure 7.6. Nous rapportons également dans cette figure l'évolution du coefficient de diffusion de K (ou des lacunes) en fonction de la pression. Le volume d'activation est déterminé à partir des pentes des droites tracées. Pour la muscovite idéale (Ms), nous obtenons un volume d'activation de 27 cm^3/mol pour l'^{40}Ar, et 46 cm^3/mol pour K. Pour la muscovite riche en Na (Ms_Na_0.50), le volume d'activation de l'^{40}Ar est égal à 31 cm^3/mol, et celui calculé pour la migration des lacunes est 19 cm^3/mol. Les volumes d'activation pour la phengite (Ms_MgFe_0.50) sont 37 cm^3/mol pour l'^{40}Ar et 50 cm^3/mol pour K. Il a été observé empiriquement que le volume d'activation est généralement similaire au volume molaire de l'espèce diffusante (Weertman, 1970). Comparés à leurs volumes molaires (ΩAr = 22.14 cm^3/mol et ΩK = 45.36 cm^3/mol), les volumes d'activation de l'^{40}Ar correspondent à 1.22 Ω pour la muscovite idéale, 1.40 Ω pour la muscovite riche en Na et 1.37 Ω pour la phengite, et ceux de K équivalent à 1.01 Ω pour la muscovite idéale et 1.10 Ω pour la phengite. Ces valeurs sont dans la gamme des celles rapportées dans la littérature pour plusieurs

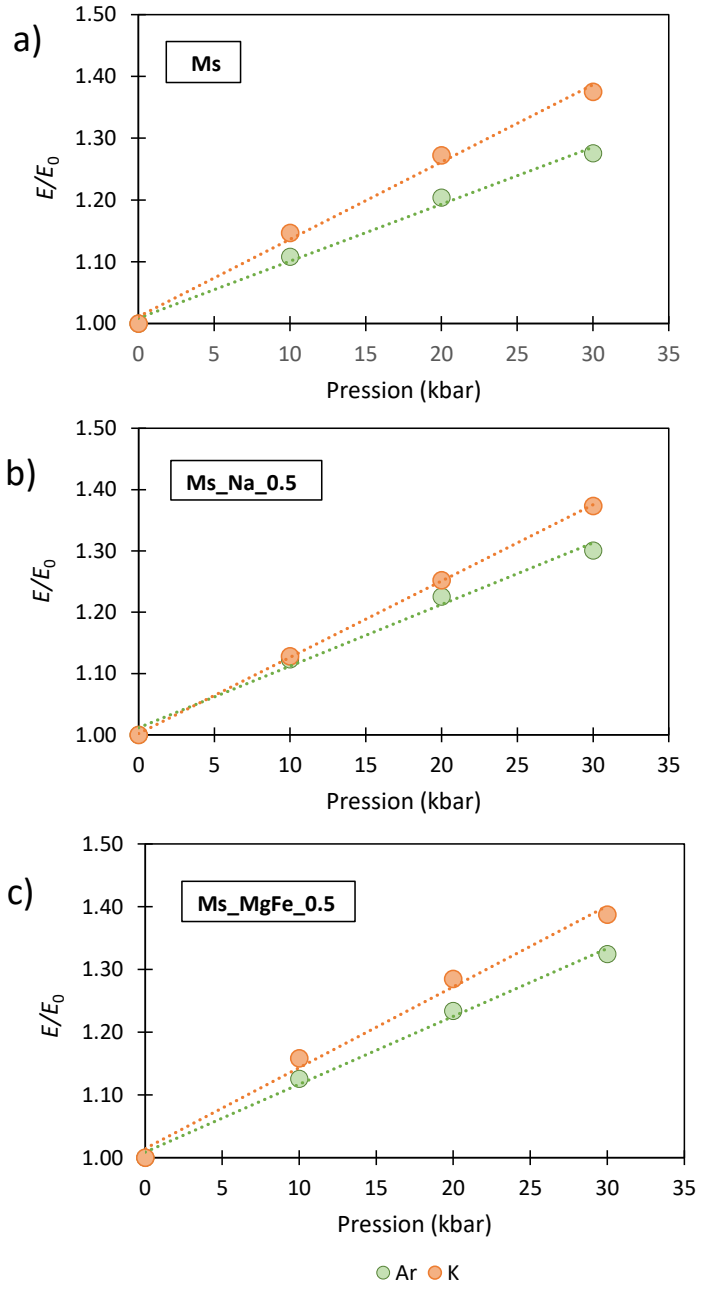


FIG. 7.4 – *Augmentation linéaire des barrières effectives de migration (E) dans la muscovite en fonction de la pression. Les barrières de K montrent une plus forte sensibilité à la pression que celles de l'*^{40}*Ar. E_0 représente la barrière de migration à $P = 0$ kbar.*

éléments diffusant dans divers composés (Tableau 7.4).

Les résultats obtenus montrent que la pression a un effet considérable sur la mobilité de l'^{40}Ar dans la muscovite, plus que celui rapporté dans la littérature à ce jour (Harrison et al., 2009 ; Forster et Lister, 2014). Avec un volume d'activation de 27 cm^3/mol, l'énergie d'activation de l'^{40}Ar dans la muscovite idéale augmente de 6 kcal/mol pour une

augmentation de la pression de 10 kbar. Ceci revient à baisser le coefficient de diffusion d'un facteur 30. Nos résultats mettent aussi en évidence un effet de la composition sur l'impact de la pression sur la mobilité de l'^{40}Ar. La tendance observée est que l'augmentation de la pression réduit fortement la mobilité de l'^{40}Ar dans les minéraux les plus compressibles. Au-delà de 30 kbar, la diffusion de K devient plus lente que celle de l'^{40}Ar dans la muscovite et la phengite (Fig. 7.6c) ; et la mobilité de l'^{40}Ar devient contrôlée par les barrières de migration de K. Puisque dans la nature l'augmentation de la pression s'accompagne d'une modification de la chimie des micas vers des compositions plus phengitiques, le volume d'activation contrôlant la migration de l'^{40}Ar sera donc compris entre les valeurs estimées pour la muscovite idéale et celles estimées pour la phengite.

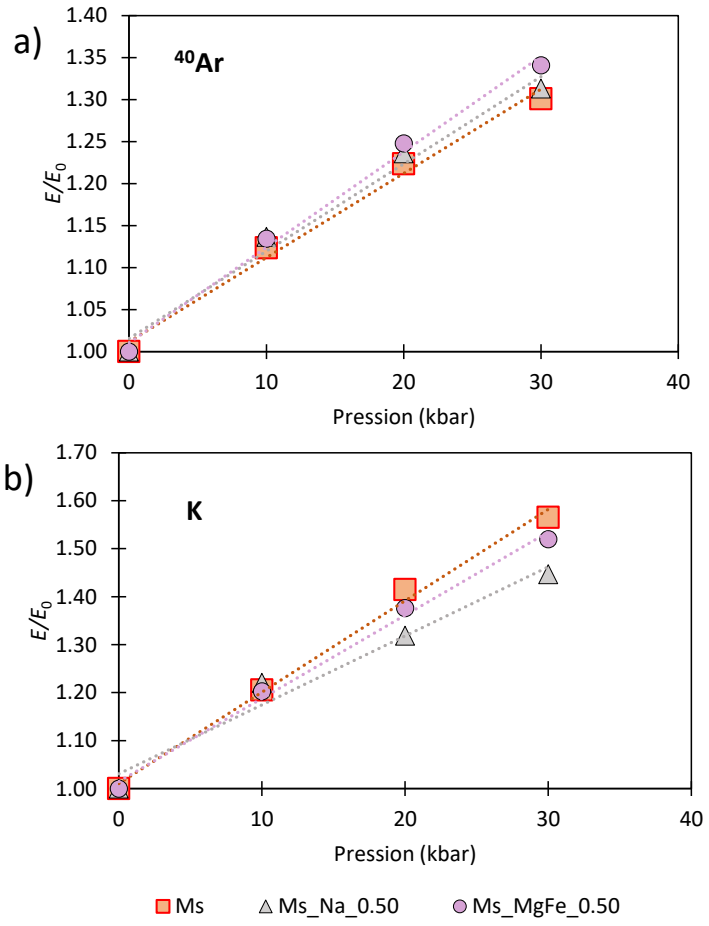


FIG. 7.5 – *Effet de la composition sur la sensibilité des barrières de migration à la pression. La barrière de migration de l'^{40}Ar montre une plus forte sensibilité à la pression dans la phengite (Ms_MgFe_0.50).*

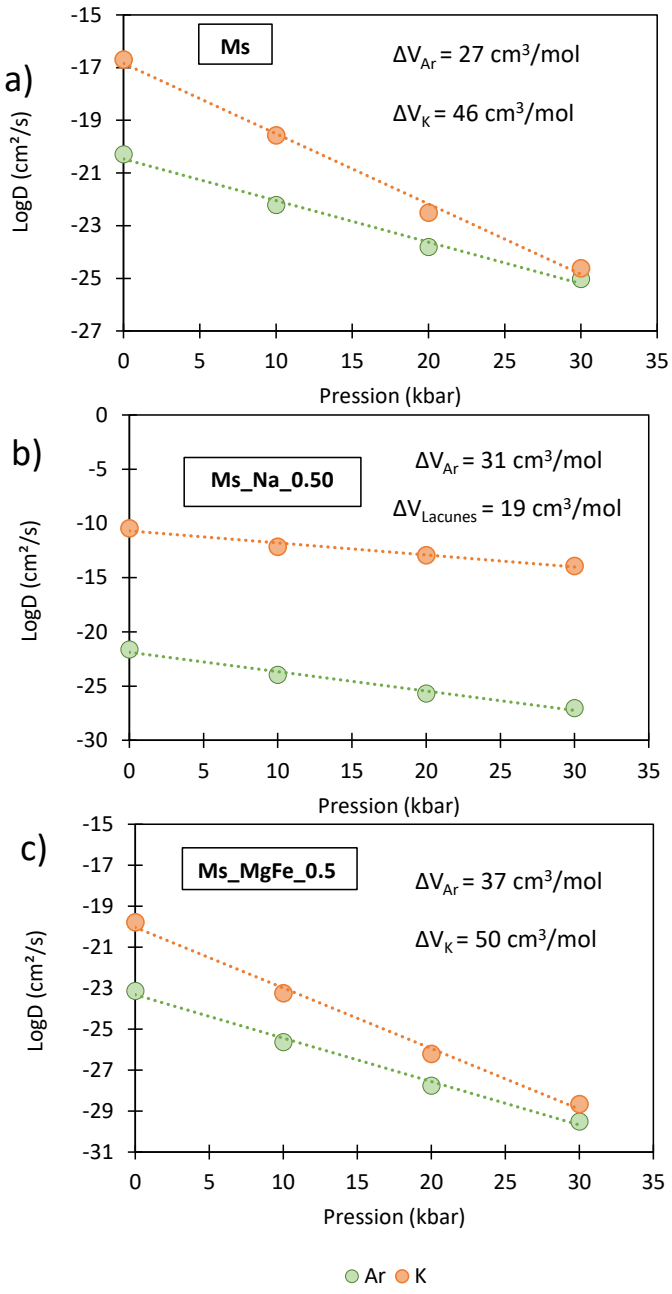


FIG. 7.6 – *Dépendance à la pression de la diffusivité de l'^{40}Ar et K (ou lacunes) dans la muscovite. Les coefficients de diffusion sont calculés à T = 600 °C. La pente des droites donne le volume d'activation.*

7.3.2 Cas de la Phlogopite

Evolution structurale de la phlogopite sous la pression

L'effet de la pression sur la rétention de l'^{40}Ar dans la phlogopite a été évalué en modélisant la structure de la phlogopite idéale (Phl, cf. Chapitres 5 et 6). Nous avons également modélisé la fluor-phlogopite (Phl_F_1.00) afin de vérifier un éventuel effet de

TABLE 7.4 – *Volumes d'activation (en unités de volume molaire) rapportés dans la littérature pour divers processus de diffusion (Mehrer, 2007).*

Processus de diffusion	$\Delta V/\Omega$	Références
Autodiffusion de Cu	0.93 à 1.09	Beyeler et Adda (1968)
Autodiffusion de Ag	0.66 à 0.88	Beyeler et Adda (1968) ; Rein et Mehrer (1982)
Autodiffusion de Au	0.72 à 0.75	Dickerson et al. (1965) ; Beyeler et Adda (1968) ; Rein et Mehrer (1982)
Autodiffusion de Na	0.4 à 0.75	Mundy (1971)
Diffusion de Ge dans le silicium	-0.68 à -0.28	Södervall et al (1990)
Diffusion de N dans Fer α	0.05	Bosman et al. (1957)
Diffusion de C dans Fer α	-0.08 à -0.02	Bosman et al. (1957)
Autodiffusion de Al	1.29	Beyeler et Adda (1968)
Diffusion de Ge dans Al	1.16 à 1.24	Thürer et al. (1995)
Diffusion de Zn dans Al	0.74 à 1.09	Erdelyi et al. (1997)
Diffusion de Mn dans Al	1.67	Rummel et al. (1995)
Diffusion de Co dans Al	1.64 à 1.93	Rummel et al.(1995)

la composition sur le volume d'activation. Les résultats des simulations sont rapportés dans les Tableaux 7.5 et 7.6. Ces résultats montrent que l'augmentation de la pression s'accompagne dans les deux structures d'une compression des paramètres de maille, d'un amincissement des couches octaédriques et tétraédriques ainsi que du niveau interfoliaire, d'un raccourcissement de toutes les liaisons, d'une augmentation des angles Ψ et α et d'une diminution de l'angle τ et de Δz. Afin de vérifier la capacité de ClayFF à reproduire la compressibilité de la phlogopite, nous avons comparé les résultats obtenus pour la phlogopite avec les données expérimentales (Pavese et al., 2003 ; Comodi et al., 2004) et de la DFT (Hernández-Laguna et al., 2019). La figure 7.7 montre un bon accord entre nos résultats et ceux de la littérature.

Effet de la composition sur la compressibilité de la phlogopite

Les résultats obtenus pour la phlogopite (Phl) et la fluor-phlogopite (Phl_F_1.00) sont comparés dans la figure 7.8. Celle-ci montre que la compression dans les deux structures est plus importante selon la direction c que selon a et b. Selon ces dernières directions,

TABLE 7.5 – *Effet de la pression sur les paramètres structuraux et barrières de migration de la phlogopite (Phl).*

Phl				
P (Kbar)	0	10	20	30
Paramètres de maille				
a (Å)	5.231	5.222	5.215	5.207
b (Å)	9.065	9.050	9.036	9.023
c (Å)	20.121	19.834	19.621	19.448
α (°)	89.563	89.807	89.890	90.036
β (°)	100.747	100.506	100.551	100.585
γ (°)	90.005	89.996	89.997	89.984
Vol (Å)	937.365	921.668	908.888	898.150
Couche tétraédrique				
Epaisseur (Å)	2.066	2.063	2.061	2.058
α (°)	1.123	1.113	1.135	1.479
τ (°)	108.885	108.813	108.747	108.665
Δz (°)	0.026	0.027	0.027	0.029
<T−O> (Å)	1.585	1.583	1.581	1.579
Couche octaédrique				
Epaisseur (Å)	2.366	2.356	2.346	2.337
Ψ (°)	55.916	56.020	56.133	56.236
<M−O> (Å)	2.111	2.108	2.105	2.102
Espace interfoliaire				
Epaisseur (Å)	3.387	3.267	3.177	3.105
<I−O> (Å)	3.126	3.088	3.059	3.037
Barrières de migration				
Ar				
Barrière moyenne (kcal/mol)	79.4	93.7	106.4	117.6
ecart-type (1σ)	3.3	4.0	5.1	6.4
Barrière effective (kcal/mol)	77.5	91.2	103.4	114.2
Lacune/K				
Barrière moyenne (kcal/mol)	58.5	73.0	86.5	99.3
ecart-type (1σ)	10.7	11.0	10.8	10.9
Barrière effective (kcal/mol)	49.2	63.2	76.8	89.8

TABLE 7.6 – *Effet de la pression sur les paramètres structuraux et barrières de migration de la fluorophlogopite (Phl_F_1.00).*

Phl_F_1.00				
P (Kbar)	0	10	20	30
Paramètres de maille				
a (Å)	5.222	5.213	5.205	5.196
b (Å)	9.052	9.038	9.023	9.008
c (Å)	19.964	19.729	19.543	19.397
α (°)	89.744	89.831	89.860	89.878
β (°)	100.164	100.226	100.270	100.313
γ (°)	89.996	89.992	89.992	89.990
Vol (Å)	928.964	914.825	903.106	893.326
Couche tétraédrique				
Epaisseur (Å)	2.066	2.064	2.061	2.060
α (°)	1.544	1.825	2.218	2.671
τ (°)	108.492	108.456	108.425	108.404
Δz (°)	0.034	0.034	0.035	0.035
<T−O> (Å)	1.584	1.582	1.580	1.578
Couche octaédrique				
Epaisseur (Å)	2.368	2.358	2.349	2.341
Ψ (°)	54.796	54.897	54.988	55.066
<M−O> (Å)	2.054	2.050	2.047	2.044
Espace interfoliaire				
Epaisseur (Å)	3.327	3.223	3.143	3.082
<I−O> (Å)	3.107	3.074	3.048	3.028
Barrières de migration				
Ar				
Barrière moyenne (kcal/mol)	82.3	95.2	106.3	115.7
ecart-type (1σ)	3.2	4.2	5.5	7.3
Barrière effective (kcal/mol)	80.7	93.1	103.4	111.6
Lacune/K				
Barrière moyenne (kcal/mol)	64.9	79.6	93.1	104.2
ecart-type (1σ)	11.8	12.1	12.0	12.1
Barrière effective (kcal/mol)	55.7	70.3	83.7	95.0

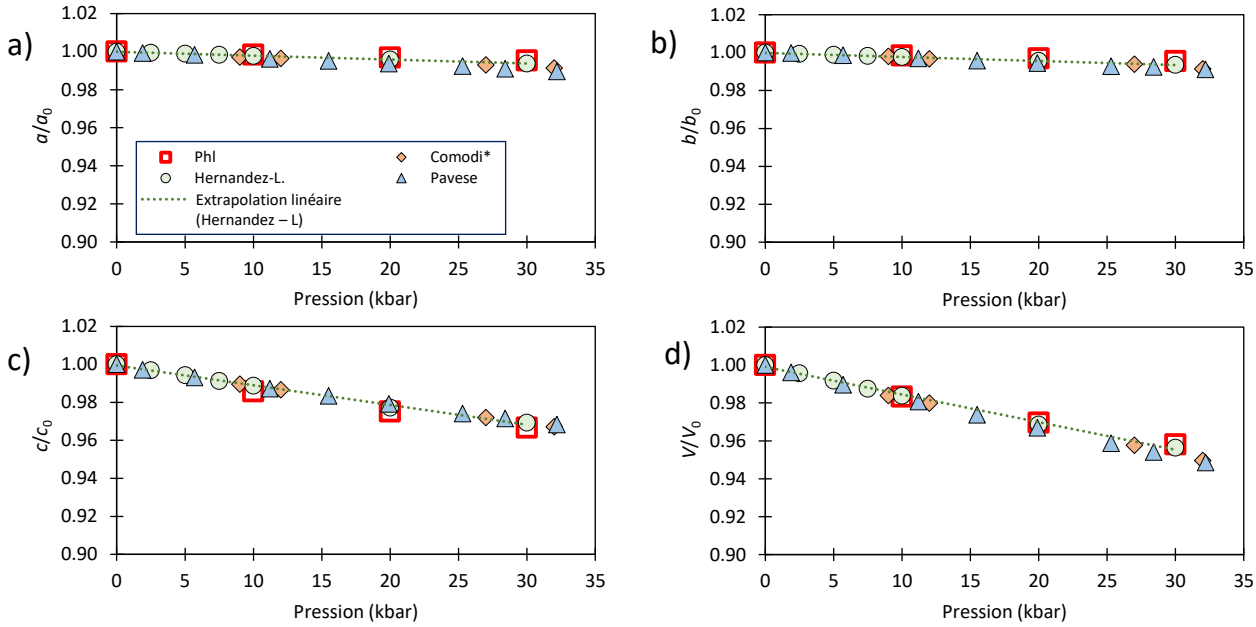


FIG. 7.7 – *Compressibilité des paramètres de maille et du volume de la Phlogopite. Comparaison des résultats du modèle Phl (notre étude) avec ceux de Pavese et al. (2003), Comodi et al. (2004), Hernández-Laguna et al. (2019). Noter le très bon accord entre nos données (ClayFF) et celles de Hernández-Laguna et al. (2019) obtenues via la DFT.*

les deux modèles se déforment dans des proportions similaires. Cependant, la phlogopite montre selon la direction c une compressibilité plus importante que celle de la fluor-phlogopite. Comme pour la muscovite, la différence de compressibilité pourrait résulter de la différence de magnitude des répulsions interatomiques engendrées par les modifications structurales en réponse à la pression. Dans la phlogopite, la proximité entre les H et K crée une répulsion entre les ces deux atomes, à laquelle le minéral s'accommode en augmentant l'espacement interfoliaire. Comme déjà évoqué, la substitution de OH par F supprime cette répulsion et réduit par conséquent l'espacement interfoliaire dans la fluor-phlogopite. L'augmentation de la pression entraine la réduction de l'espacement interfoliaire, et donc une augmentation de la répulsion d'une part entre les oxygènes basaux dans les deux minéraux et d'autre part entre K et H dans la phlogopite. Puisque la distance entre les plans des oxygènes basaux est plus réduite dans la fluor-phlogopite et que le nombre d'interactions H−K est très inférieur à celui des interactions Ob−Ob, l'amplitude des répulsions Ob-Ob dans la fluor-phlogopite reste supérieure à la somme des répulsions Ob−Ob et H−K dans la phlogopite. Par conséquent, à une pression donnée la fluor-phlogopite résistera plus à la compression que la phlogopite.

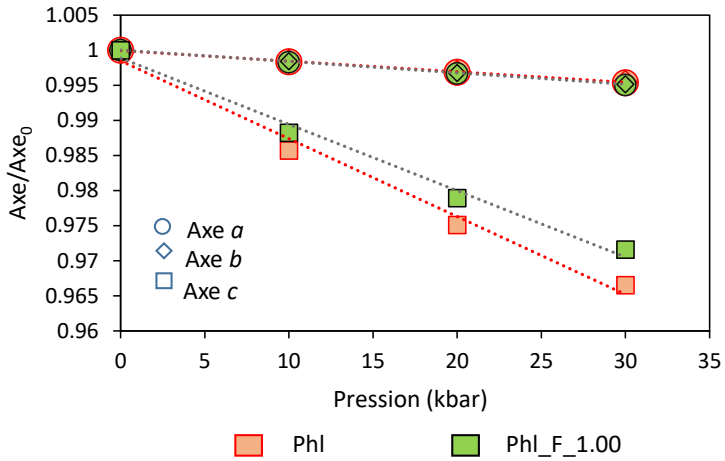


FIG. 7.8 – *Compressibilité des paramètres de maille de phlogopite. Comparaison des modèles Phl et Phl_F_1.00. Axe_0 correspond à la longueur des axes a, b et c à P = 0 kbar.*

Influence de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar

Les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation linéaire de la hauteur des barrières de l'^{40}Ar et de K dans la phlogopite et la fluor-phlogopite en réponse à l'augmentation de la pression (Fig. 7.9). Comme dans la muscovite, le taux d'augmentation des barrières de migration de K est plus important que celui des barrières de l'^{40}Ar. La comparaison de l'évolution des barrières en fonction de la pression dans la phlogopite et la fluor-phlogopite montre un taux d'augmentation de la hauteur des barrières plus fort dans la phlogopite que dans la fluor-phlogopite, en accord avec la différence de compressibilité entre les deux minéraux selon la direction *c* (Fig. 7.10). Les volumes d'activation sont calculés selon la même méthode que pour la muscovite, i.e. en considérant la pente de la droite tracée dans le diagramme logD vs P (Fig. 7.11). Pour la phlogopite nous obtenons des volumes d'activation de 45 cm^3/mol (2.03 Ω) pour l'^{40}Ar et 56 cm^3/mol (1.24 Ω) pour K. Les volumes d'activation calculés pour la fluor-phlogopite sont de 20 cm^3/mol (0.90 Ω) pour l'^{40}Ar et 55 cm^3/mol (1.21 Ω) pour K.

Les résultats obtenus révèlent un impact considérable de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar dans la phlogopite. Les volumes d'activation obtenus pour la phlogopite sont très élevés par rapport aux valeurs obtenus pour les autres minéraux. Ils restent cependant dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature. Avec un volume d'activation de 45 cm^3/mol, l'augmentation de la pression de 10 kbar entraine une augmentation de l'énergie d'activation de l'^{40}Ar dans la phlogopite de 10 kcal/mol, ce qui équivaut à un

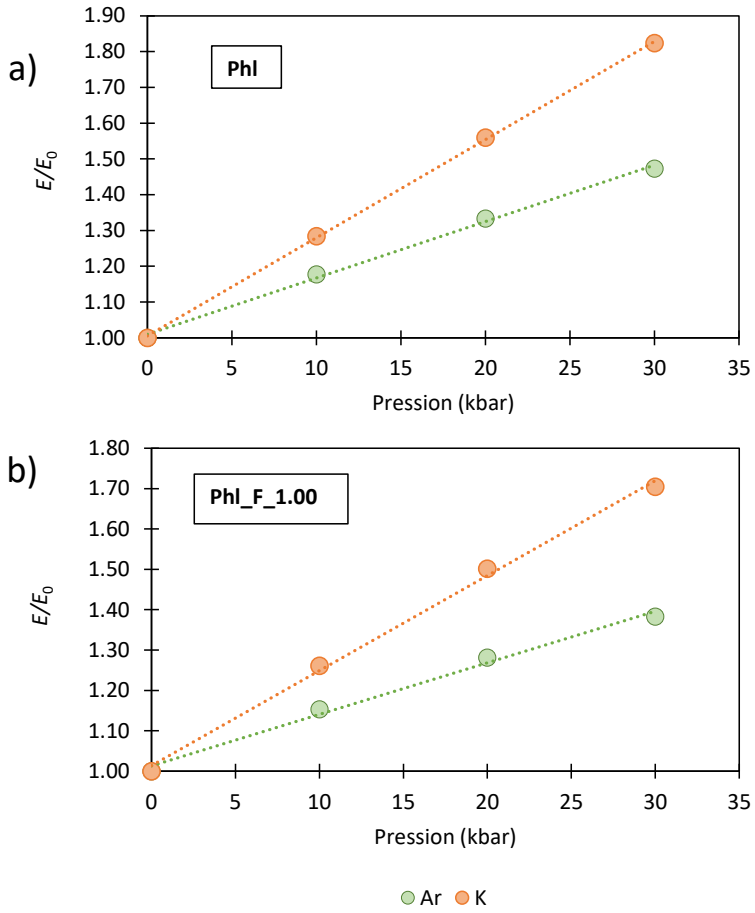


FIG. 7.9 – *Augmentation linéaire des barrières effectives de migration (E) dans la phlogopite en fonction de la Pression. Les barrières de K montrent une plus forte sensibilité à la pression que celles de l'^{40}Ar. E_0 représente la barrière de migration à $P = 0$ kbar.*

coefficient de diffusion 500 fois plus bas. Ce fort impact de la pression sur la mobilité de l'^{40}Ar dans la phlogopite contraste cependant avec l'effet estimé dans la fluor-phlogopite. Dans ce minéral-ci, l'augmentation de la pression de 10 kbar n'entraine qu'une augmentation de l'énergie d'activation de l'^{40}Ar de 5 kcal/mol, soit une diminution du coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur. Ces résultats révèlent donc un comportement particulier de l'^{40}Ar dans la phlogopite. A des pressions faibles (<5 kbar), la diffusion de l'^{40}Ar est légèrement plus rapide dans la phlogopite avec OH que dans la fluor-phlogopite. Lorsque la pression augmente, la diffusivité de l'^{40}Ar devient plus efficace dans la fluor-phlogopite. Toutefois, des substitutions vers des compositions plus riches en Si peuvent intervenir dans la fluor-phlogopite en réponse à l'augmentation de la pression et augmenter sa compressibilité et par conséquent le volume d'activation.

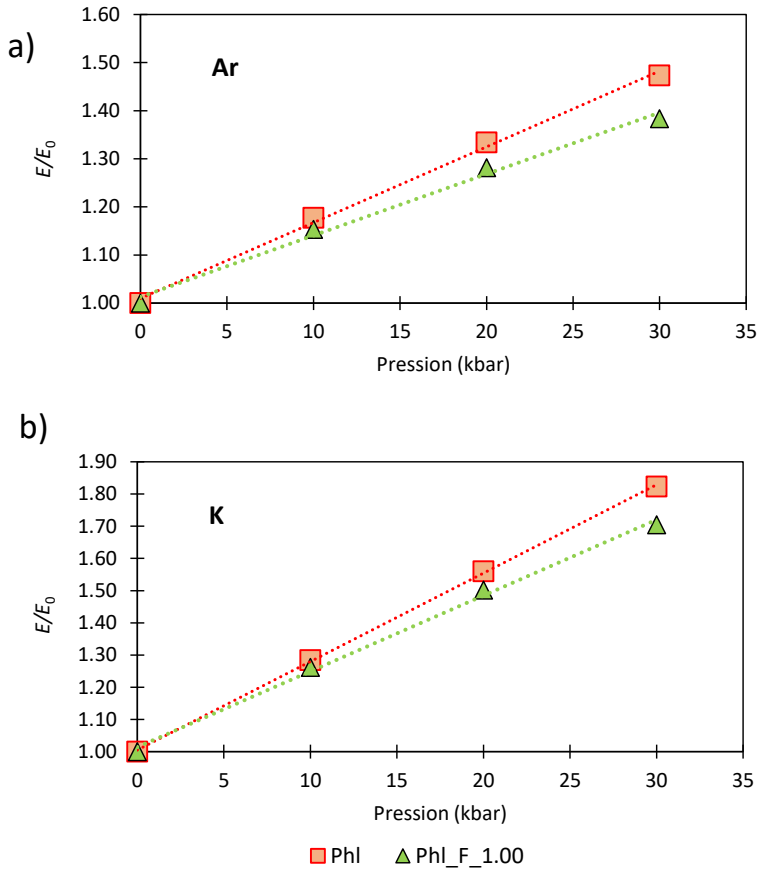


FIG. 7.10 – *Effet de la composition sur la sensibilité des barrières de migration à la pression. Les barrières montrent une plus forte sensibilité à la pression dans la phlogopite (Phl).*

7.4 Conclusions

L'étude de l'effet de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas révèle que ce paramètre influe fortement sur la mobilité de l'^{40}Ar dans ces minéraux. Conformément aux données expérimentales, nos résultats mettent en évidence une compressibilité des micas plus importante selon l'axe c, avec comme effet structural majeur la réduction des longueurs des liaisons entre les cations interfoliaires et les oxygènes basaux, les rendant ainsi plus compactes et difficiles à briser par l'atome diffusant. Nos résultats révèlent ainsi une corrélation positive entre la compressibilité du minéral et le volume d'activation. Cette compressibilité varie cependant avec la composition du mica. Dans la famille des micas blancs, la phengite affiche une compressibilité plus importante que celles de la muscovite idéale et de la muscovite riche en Na. Par conséquent, l'effet de la pression sur la mobilité de l'^{40}Ar y est plus fort que dans les deux autres minéraux. Dans les micas trioctaédriques, la fluor-phlogopite montre une forte résistance à la compression

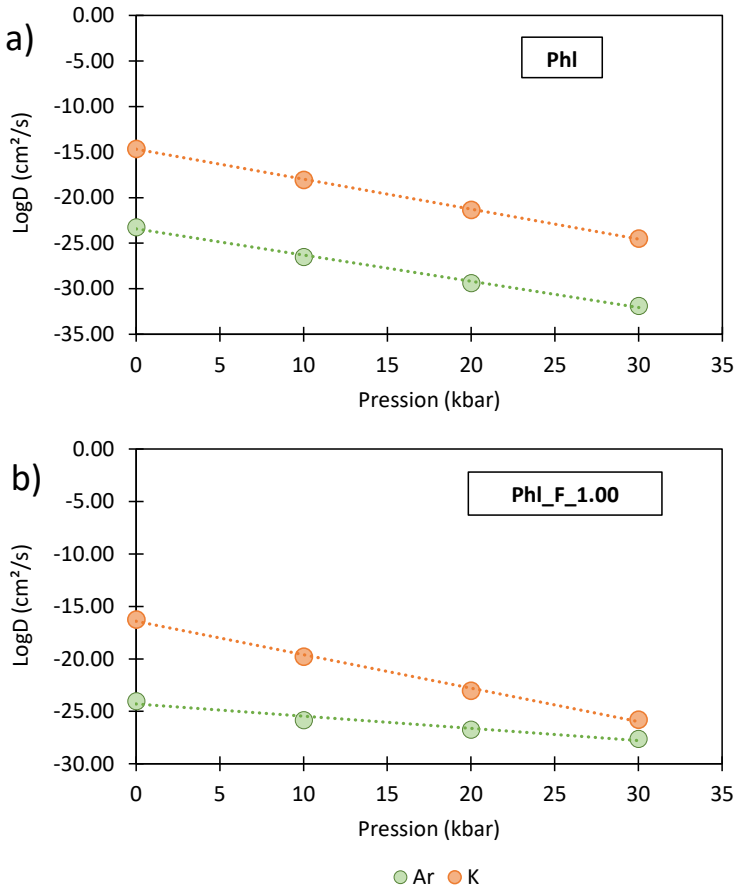


FIG. 7.11 – *Dépendance à la pression de la diffusivité de l'^{40}Ar et K (ou lacunes) dans la phlogopite. Les coefficients de diffusion sont calculés à $T = 600$ °C. La pente des droites donne le volume d'activation.*

par rapport à la phlogopite et présente ainsi des volumes d'activation plus faibles que ceux calculés pour la phlogopite. Les volumes d'activations calculés permettent d'estimer des coefficients de diffusion jusqu'à 500 fois plus bas lorsque la pression augmente de 10 kbar. De tels écarts de la diffusivité de l'^{40}Ar à différentes pressions peuvent ainsi expliquer les différences d'âges mesurées entre les micas de haute pression et ceux de basse pression.

Partie III

Discussion et Conclusions

Chapitre 8

Discussion

8.1 Approche empirique vs approche théorique

Ce travail a permis de calibrer diffusivité de l'^{40}Ar d'une part via une approche empirique reposant sur l'étude de la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas naturels, et d'autre part selon une approche théorique, fondée sur les simulations atomistiques. La principale information révélée par l'étude empirique est que la diffusion volumique de l'^{40}Ar dans les muscovites naturelles est très lente pour causer à elle seule des pertes significatives d'^{40}Ar hors des cristaux. Dans les grains étudiés, l'^{40}Ar a été perdu essentiellement par diffusion via les chemins de diffusion rapide que constituent les défauts microstructuraux. Les simulations atomistiques, réalisées sur des structures cristallines parfaites, révèlent également une diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas très lente. A P = 0 kbar, les simulations atomistiques prédisent des énergies d'activation de l'^{40}Ar de 66 kcal/mol et 77 kcal/mol pour la muscovite et la phlogopite respectivement, et un D_0 = 6 x 10^{-4} cm^2/s commun aux deux minéraux. Les paramètres de diffusion obtenus pour la muscovite sont en très bon accord avec les résultats de l'étude empirique, comme le montre la figure 8.1. Dans celle-ci, les droites correspondant à la diffusivité théorique de l'^{40}Ar se superposent au domaine de diffusivité déterminé empiriquement. Le très bon accord entre ces deux approches complémentaires mais complètement indépendantes valide ainsi les résultats obtenus selon les deux approches. Nous retenons donc E = 66 kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s comme paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite, et E = 77 kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s comme paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans la phlogopite.

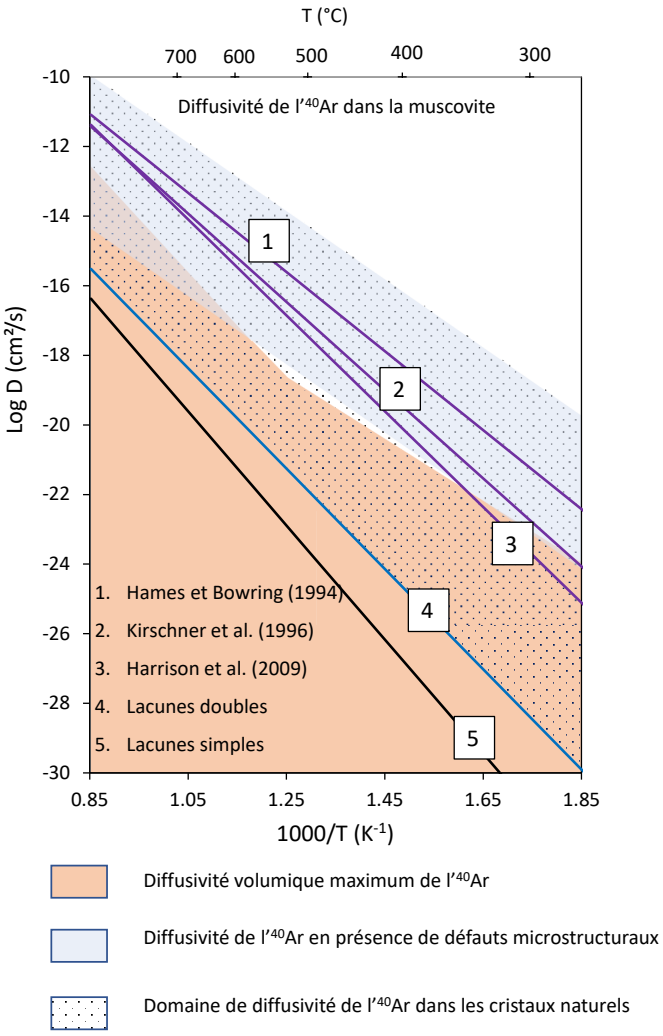


FIG. 8.1 – *Diffusité de l'^{40}Ar dans la muscovite. Comparaison des paramètres déterminés empiriquement et ceux déduits des simulations atomistiques. Les résultats des deux approches sont en très bon accord. Noter cependant l'important écart entre les résultats de cette étude et ceux rapportés dans la littérature.*

8.2 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans les micas

Dans cette section nous réévaluons les températures de fermeture de l'^{40}Ar dans les micas (muscovite et phlogopite) sur la base des résultats obtenus dans cette thèse. Cet exercice est une estimation de premier ordre (et de première importance) en vue d'une meilleure interprétation des âges ^{40}Ar/^{39}Ar dans la reconstruction de l'histoire thermique des roches. Il est de coutume d'attribuer une seule température (valeur nominale) à un minéral ; cette pratique est cependant discutable car la température de fermeture d'un minéral peut varier en fonction des plusieurs paramètres tels que la taille de grain, le

taux de refroidissement, la pression et même la composition chimique du minéral. La température de fermeture est généralement calculée à l'aide de l'équation (1.3) (Dodson, 1973), cependant dans ce travail nous l'estimons numériquement, à l'aide du modèle de diffusion 2D utilisé dans le chapitre 3. Cette approche nous permet de considérer l'effet de la pression qui n'est pas pris en compte dans l'équation de Dodson (1973), mais également d'estimer les températures de fermeture pour diverses courbes de refroidissement, contrairement à l'équation de Dodson (1973) qui n'est valide que pour des courbes de refroidissement où T^{-1} varie linéairement avec le temps. Nous estimons les températures de fermeture pour des histoires thermiques où la température initiale est fixée à 1000 °C pour la muscovite et 2000 °C pour la phlogopite, et où le système passe sous 250 °C après des intervalles de 10 Ma, 100 Ma et 400 Ma. Nous ne considérons que les courbes de refroidissement où le temps évolue linéairement avec T, T^{-1} et T^{-2} (Fig. 8.2a-c). L'effet de la pression a été pris en compte en considérant différents gradients géothermiques (10 °C/Km, 30 °C/Km et 50 °C/Km) qui permettent d'estimer la relation entre la température et la profondeur du système dans la croûte (Fig. 8.2d). La pression lithostatique à chaque instant du refroidissement a été calculée en considérant une relation pression – profondeur de 0.33 kbar/km. La température de fermeture a été déterminée conformément à la définition de Dodson (1973) ; elle correspond à la température du système au temps où le système devient fermé à la perte d'^{40}Ar (Fig. 8.3). Ce temps (ou âge) de fermeture est déterminé par la projection sur l'axe temps de l'asymptote à la courbe d'évolution de l'âge apparent du minéral (laquelle est équivalente à la courbe d'évolution du rapport ^{40}Ar/^{40}K dans le minéral).

8.2.1 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite

Les températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite ont été estimées pour des cristaux de 100, 250 et 500 µm de rayon, en considérant $E = 66$ kcal/mol, $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s (paramètres cinétiques de la diffusion de l'^{40}Ar via les lacunes doubles) et un volume d'activation $V = 27$ cm^3/mol. Les résultats des simulations reportés dans le Tableau 8.1 montrent que ces températures s'étalent de 636 °C à plus de 1000 °C, avec une valeur moyenne d'environ 820 °C. Ces températures sont, comme on pouvait s'y attendre, nettement plus élevées (200 °C de différence au minimum) que celles obtenues avec les paramètres de Kirschner et al. (1996) et Harrison et al. (2009). Les résultats obtenus

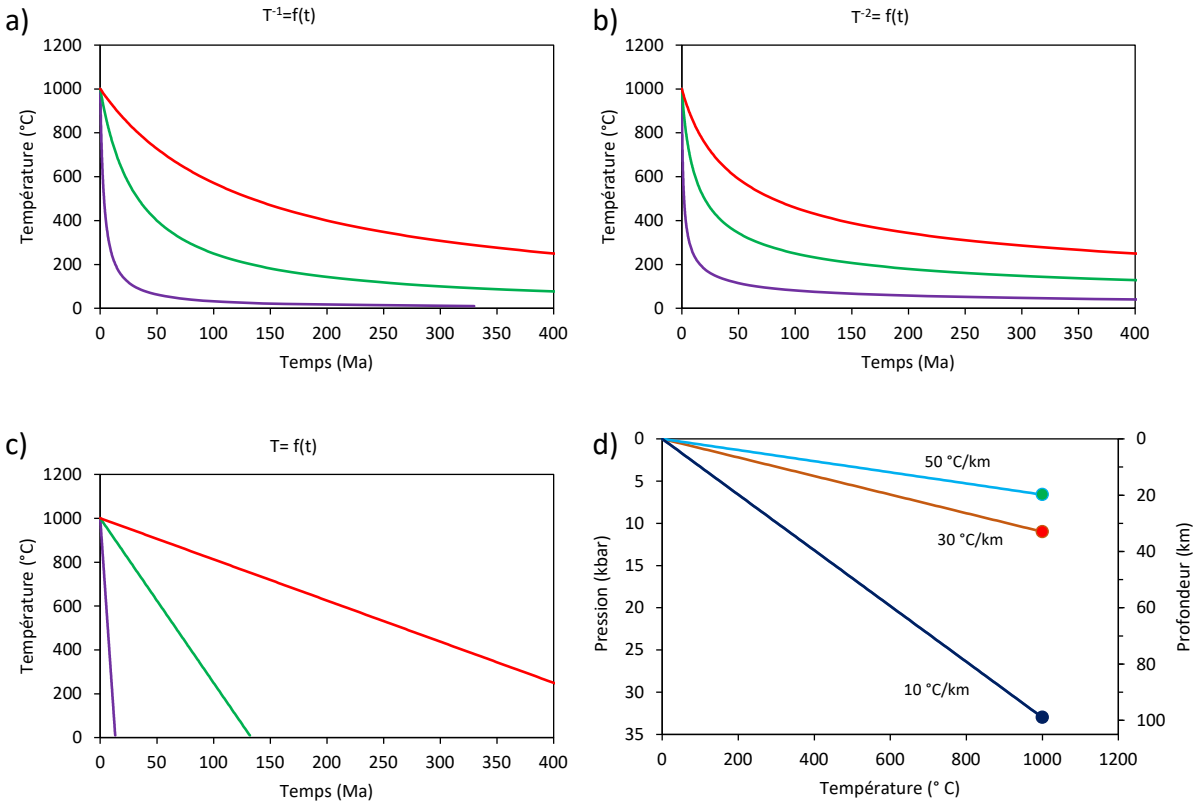


FIG. 8.2 – *a-c) Différentes courbes de refroidissements considérées pour le calcul des températures de fermeture de l'^{40}Ar. Les courbes rouges correspondent à une durée de refroidissement de 400 Ma, 100 Ma pour les courbes en vert et 10 Ma pour les courbes en mauve. f(t) est une fonction linéaire du temps. d) Relation entre la température et la pression en fonction des différents gradients géothermiques considérés.*

révèlent un important effet de la pression sur la température de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite. Pour une même taille de grain et une même courbe $T - t$, la température de fermeture est environ 200 °C plus élevée pour un gradient géothermique de 10 °C/Km comparé à un géotherme de 50 °C/Km. Les résultats susmentionnés ne concernent cependant que la muscovite idéale, avec une teneur Si de 3 a.p.f.u. Puisque celle-ci augmente avec la pression (Massonne et Schreyer, 1987), ces résultats doivent être considérés comme la borne inférieure des températures de fermeture de l'^{40}Ar dans les micas. L'effet combiné de la pression et la composition sur les températures de fermeture des phengites explique pourquoi dans la plupart des roches ayant connu un métamorphisme de haute à ultra-haute pression les micas blancs retiennent dans leur structure l'^{40}Ar hérité des cycles métamorphiques antérieurs même après une longue exposition à des températures supérieures à 600 °C (cf. Scaillet, 1998 ; Itaya, 2020). Nos résultats montrent par exemple qu'un grain de muscovite de 0.1 mm de rayon et situé à 15 kbar ne perdra que 10 %

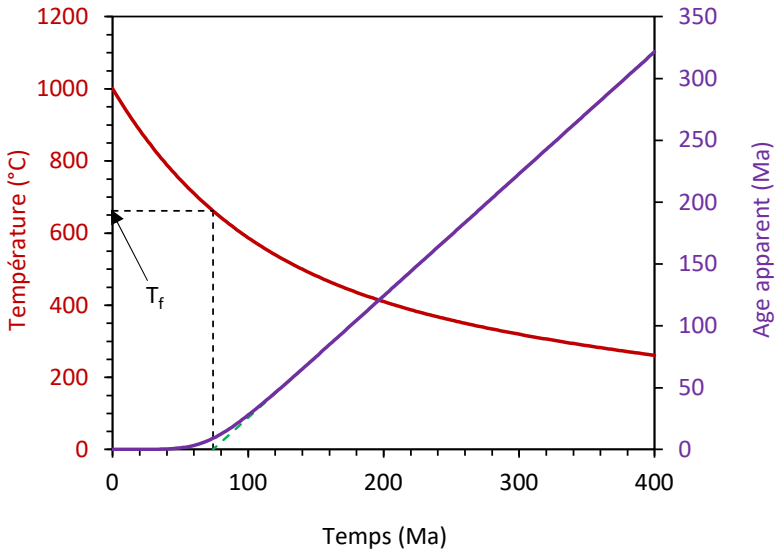


FIG. 8.3 – *Illustration du concept de température de fermeture d'après la définition de Dodson (1973).*

de sa teneur en ^{40}Ar après un temps de résidence de 300 Ma à 600 °C, et 25 % après un même temps de résidence à 650 °C (Fig. 8.4). Dans le cas d'un métamorphisme de moyenne pression (Barrovien), une muscovite de 0.1 mm de rayon ne perdra que 55 % de son ^{40}Ar initial après une exposition de 300 Ma à 600 °C, et il lui en faudra un temps de résidence d'environ 150 Ma à 650 °C pour perdre 90% de son ^{40}Ar initial. Ces temps de résidence sont excessivement longs comparés aux durées maximales des pics de métamorphismes dans la nature qui sont estimées à 20 – 30 Ma (Rodriguez et al., 2003 ; Warren et al., 2012). En résumé, hormis des cas de refroidissement très lents (< 1 C°/Ma), les températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite équivalent ou sont pratiquement supérieures à la limite supérieure de stabilité du minéral (700 à 750 °C ; Velde, 1966 ; Huang et Wyllie, 1981 ; Massonne et Schreyer, 1987). Ceci indique que, dans le cas où seule la température contrôlerait la mobilité de l'^{40}Ar dans la muscovite, les âges ^{40}Ar/^{39}Ar mesurés sur ce minéral ne dateraient pas un quelconque refroidissement mais directement la cristallisation du minéral.

8.2.2 Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la phlogopite

Les températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la phlogopite ont été calculées en utilisant $E = 77$ kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s. L'effet de la pression a été pris en compte en considérant un volume d'activation de 47 cm^3/mol. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 8.2. Les températures calculées s'étalent de 865 °C à plus de 2000 °C, avec

TABLE 8.1 – *Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite.*

$T^{-1} = f(t)$									
Géotherme (°C/Km)	10			30			50		
Durée refroidissement (Ma)	10	100	400	10	100	400	10	100	400
a = 100 µm	977	905	851	774	712	670	747	681	642
a = 250 µm	998	961	925	846	771	725	803	737	694
a = 500 µm	> 1000	983	961	905	819	772	855	782	737
$T^{-2} = f(t)$									
Géotherme (°C/Km)	10			30			50		
Durée refroidissement (Ma)	10	100	400	10	100	400	10	100	400
a = 100 µm	979	926	882	783	726	686	749	694	656
a = 250 µm	>1000	973	946	847	788	745	811	753	711
a = 500 µm	>1000	989	975	908	840	794	864	799	757
$T = f(t)$									
Géotherme (°C/Km)	10			30			50		
Durée refroidissement (Ma)	10	100	400	10	100	400	10	100	400
a = 100 µm	953	877	823	763	698	661	732	671	636
a = 250 µm	983	942	896	828	752	711	787	752	683
a = 500 µm	992	971	943	882	798	753	838	763	722

une valeur moyenne de 1320 °C. Ces températures dépassent de loin (400 °C minimum) celles calculées avec les paramètres de diffusion de Giletti (1974). Comme on pouvait s'y attendre en raison de la valeur élevée du volume d'activation, la pression influe fortement sur la température de fermeture. Pour une même taille de grain et une même histoire $T-t$, la température de fermeture de l'^{40}Ar augmente d'environ 700°C lorsque le gradient géothermique passe de 50 °C/Km à 10 °C/Km. Ces températures de fermeture très élevées permettent d'expliquer pourquoi les grains de phlogopite présents dans des xenolithes mantelliques préservent des âges $^{40}Ar/^{40}Ar$ enregistrés à des températures supérieures à 1000 °C (Kelley et Wartho, 2000). La figure 8.5 montre à titre d'exemple le profil cœur – bordure d'un grain de phlogopite de 0.1 mm ayant cristallisé à 30 kbar et 1000 °C, et ayant résidé dans ces conditions pendant 2 Ga. Ce grain préserve l'âge de cristallisation en son cœur et sur une large partie du profil. Il donne un âge global de 1.79 Ga, correspondant à quelques 10.5 % de perte d'^{40}Ar par diffusion. Ces calculs théoriques de sensibilité tendent

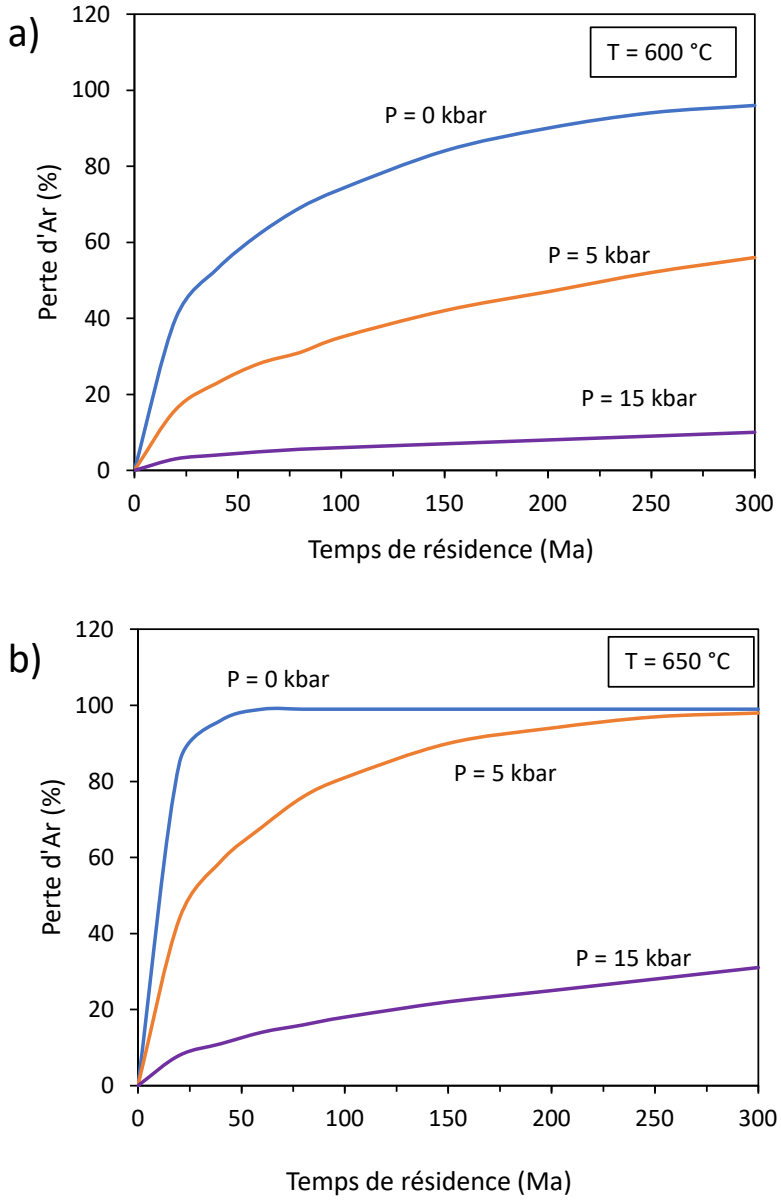


FIG. 8.4 – *Quantité d'^{40}Ar perdu par une muscovite de 0.1 mm de rayon en fonction du temps de résidence à des températures de (a) 600 °C et (b) 650 °C.*

en définitive à montrer que la muscovite, comme la phlogopite peuvent potentiellement préserver des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ non pas de refroidissement, mais plutôt de cristallisation lorsque la diffusion est contrôlée par la température seule.

8.3 Comparaison avec les études antérieures

Comme évoqué dans les chapitres précédents, seule une poignée d'études ont tenté de quantifier les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans les micas dont Hames et Bowring

TABLE 8.2 – *Températures de fermeture de l'^{40}Ar dans la phlogopite.*

$T^{-1} = f(t)$									
Géotherme (°C/Km)	10			30			50		
Durée refroidissement (Ma)	10	100	400	10	100	400	10	100	400
a = 100 µm	1904	1740	1619	1100	1015	961	1021	934	888
a = 250 µm	1980	1888	1808	1197	1099	1043	1102	1009	959
a = 500 µm	>2000	1948	1901	1289	1172	1111	1173	1071	1018
$T^{-2} = f(t)$									
Géotherme (°C/Km)	10			30			50		
Durée refroidissement (Ma)	10	100	400	10	100	400	10	100	400
a = 100 µm	1927	1803	1716	1114	1041	995	1024	956	916
a = 250 µm	1994	1926	1873	1213	1132	1079	1109	1034	990
a = 500 µm	>2000	1971	1940	1303	1207	1153	1186	1098	1052
$T = f(t)$									
Géotherme (°C/Km)	10			30			50		
Durée refroidissement (Ma)	10	100	400	10	100	400	10	100	400
a = 100 µm	1814	1594	1473	1070	976	922	983	903	865
a = 250 µm	1924	1774	1639	1161	1053	994	1064	971	921
a = 500 µm	1965	1880	1777	1233	1117	1053	1129	1028	973

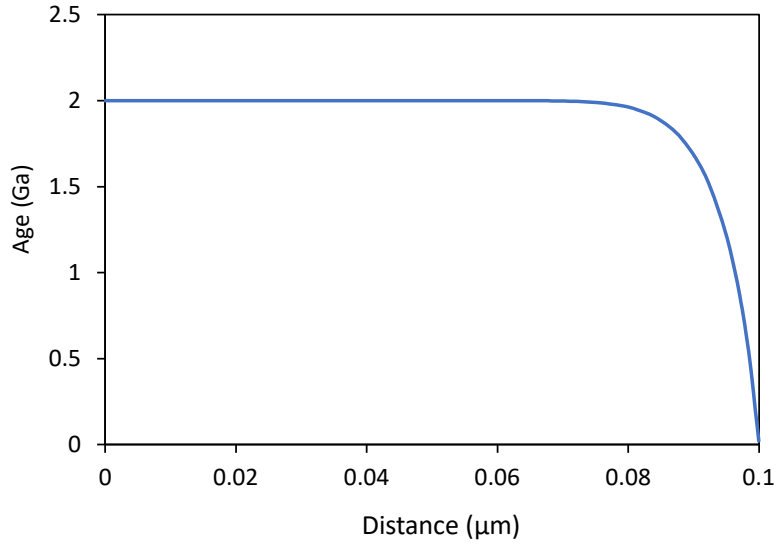


FIG. 8.5 – *Profil cœur-bordure d'une phlogopite de 0.1mm de rayon ayant résidé à $T = 1000°C$ et $P = 30$ kbar pendant 2Ga. Elle préserve un âge moyen de 1.79 Ga.*

(1994) pour la muscovite sur la base des données expérimentales de Robbins (1972) (E = 52 kcal/mol ; D_0 = 0.04 cm^2/s), Kirschner et al. (1996) via des estimations empiriques (E = 58 kcal/mol ; D_0 = 0.24 cm^2/s) et Harrison et al. (2009) au moyen d'expériences hydrothermales (E = 63 kcal/mol ; D_0 = 2.3 cm^2/s). Les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans la phlogopite ont été évalués par Giletti (1974) sur la base d'expériences hydrothermales (E = 58 kcal/mol ; D_0 = 0.75 cm^2/s). Ces estimations sont globalement en accord entre elles mais diffèrent considérablement des résultats obtenus dans ce travail. Nos résultats montrent que la diffusion volumique de l'^{40}Ar dans les micas est plus lente que communément admis. Les coefficients de diffusion de l'^{40}Ar calculés avec nos paramètres de diffusion sont de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à ceux calculés avec les paramètres dans la littérature (Fig. 5.10, Fig. 5.13, Fig. 8.1). Toutefois, notre étude n'est pas la première à montrer un tel désaccord. Plusieurs autres études ont montré que dans certains cas naturels, les micas présentaient une rétentivité vis-à-vis de l'^{40}Ar plus importante que prédite par ces études. Alors que Harrison et al. (2009) suggèrent une température de fermeture de l'^{40}Ar dans la muscovite d'environ 450 °C, de nombreuses études ont montré que les micas blancs pouvaient préserver l'^{40}Ar hérité des épisodes métamorphiques antérieurs même en ayant résidé à des températures de 550 – 600 °C (Monié, 1990 ; Scaillet et al., 1990, 1992 ; Monié and Chopin, 1991 ; Arnaud and Kelley, 1995 ; Scaillet, 1996 ; Di Vincenzo et al., 2004, 2006 ; Balogh et Dunkl, 2005 ; Itaya et al., 2009 ; Allaz et al., 2011 ; Beltrando et al., 2013 ; Halama et al., 2014 ; Schertl et Hammerschmidt, 2016). La plupart concerne des phengites de faciès éclogitiques (T > 550 – 600 °C) pour lesquelles l'effet combiné de la composition (substitution de Tschermak) et la pression peut avoir joué. Cependant, plusieurs autres études suggèrent également une plus forte rétentivité des micas vis-à-vis de l'^{40}Ar par rapport aux estimations expérimentales dans des contextes géologiques autres que ceux du métamorphisme HP-UHP (Di Vincenzo et al., 2001, 2004 ; Hames et al., 2008 ; Itaya et al., 2009 ; Allaz et al., 2011). Des cas de rétention de l'^{40}Ar à des températures très élevées sont également connus pour les micas trioctaédriques (Villa et Puxeddu, 1994 ; Kelley et Wartho, 2000 ; Maurel et al., 2003 ; Vysotskii et al., 2011). Il a été montré que la phlogopite dans le manteau pouvait retenir l'argon dans sa structure même en ayant résidé à des températures supérieures à 1000 °C (e.g. Kelley et Wartho, 2000 ; Vysotskii et al., 2011). Si Kelley et Wartho (2000) privilégient l'hypothèse de la forte solubilité de l'^{40}Ar dans la phlogopite par rapport aux

minéraux du manteau pour expliquer ce phénomène, l'hypothèse d'une diffusion plus lente de l'^{40}Ar ne peut exclue. Ces données discordantes indiquent que la perte d'^{40}Ar dans les micas naturels (en laboratoire ou dans la nature) n'est pas contrôlée par la température seule (diffusion volumique), mais également par d'autres facteurs dans des proportions variables susceptibles d'accélérer la mobilité de l'^{40}Ar vis-à-vis de la diffusion pure.

8.4 Facteurs contrôlant la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas

La mobilité de l'^{40}Ar dans les micas peut être contrôlée par plusieurs facteurs. Nous considérons ci-dessous l'effet de la déformation (défauts microstructuraux) et des fluides, en raison de leur prédominance dans la plupart de contextes géologiques dans lesquels les micas cristallisent.

8.4.1 Effets microstructuraux

Les simulations atomistiques modélisent des structures idéales, or les cristaux naturels sont loin d'être parfaits et contiennent souvent des défauts microstructuraux tels que les dislocations, défauts d'empilement, microclivages, etc. (Bell et Willson, 1977, 1981, 1986 ; Bell et al., 1986 ; Amouric, 1987 ; Kronenberg et al., 1990 ; Shea et Kronenberg, 1992 ; Dunlap et Kronenberg, 2001 ; Kramar et al., 2001, 2003 ; Kramar, 2002 ; Mulch et al. 2002 ; Cosca et al., 2011). Comme évoqué dans la partie introductive, les défauts microstructuraux peuvent se développer lors de la croissance cristalline (Bell et Wilson, 1977), à la suite de substitutions chimiques (cas des micas de Harney Peak), et de manière plus considérable en réponse à la déformation (Kronenberg et al., 1990 ; Shea et Kronenberg, 1992 ; Dunlap et Kronenberg, 2001 ; Kramar et al., 2001, 2003 ; Kramar, 2002 Mulch et al. 2002 ; Cosca et al., 2011). Ces défauts constituent des chemins préférentiels de transport intracristallin et la diffusivité de l'^{40}Ar y est plusieurs ordres de grandeur plus rapide que dans un réseau parfait (Kramar et al., 2003). Nous avons montré que les pertes importantes d'^{40}Ar mesurées dans les muscovites de Harney Peak (non déformés) était contrôlées par la diffusion via les défauts microstructuraux plutôt que par la diffusion volumique. La dynamique de la diffusion dans ces grains est caractérisée par un continuum entre un réseau relativement sain et un réseau défectueux parsemé de défauts microstructuraux

qui abaissent collectivement (macroscopiquement) la rétentivité des cristaux vis-à-vis de l'^{40}Ar. Des pertes considérables d'^{40}Ar associées à la présence de défauts microstructuraux ont été également documentées dans la littérature (e.g. Kramar et al., 2001, 2003 ; Mulch et al., 2002 ; Cosca et al., 2011). Les grains de muscovite étudiés par Kirschner et al. (1996) ont cristallisé dans un contexte de déformation (chevauchement) et contiennent donc très probablement des défauts microstructuraux. La perte d'^{40}Ar dans de tels cas comporte certainement une composante de diffusion rapide qui échappe aux modélisations standards ignorant les défauts microstructuraux. Par conséquent, en mettant tout sur le compte de la diffusion pure, les valeurs de Kirschner et al. (1996) surestiment vraisemblablement la diffusivité réelle de l'^{40}Ar. Le même raisonnement s'applique vraisemblablement aux expériences de diffusion en conditions hydrothermales. Pour optimiser la sensibilité à la perte, Robbins (1972), Giletti (1974) et Harrison et al. (2009) ont utilisé comme matériau de départ des fines fractions de micas obtenues par broyage mécanique de grains plus gros. Ce broyage est susceptible d'avoir introduit des défauts intracristallins. Même si Dunlap et Kronenberg (2001) rapportent que les défauts microstructuraux introduits par broyage mécanique des micas n'affectent que très peu la perte effective d'^{40}Ar (< 0.5 %) sous vide, leur impact sur la perte de l'^{40}Ar dans les expériences hydrothermales peut être considérable du fait des durée plus longues de ces expériences et probablement d'un effet réactif vis-à-vis des fluides (cf. Section suivante).

8.4.2 Effet des fluides

Dans la croûte, les roches sont souvent exposées à des circulations fluides, le plus souvent de nature aqueuse. Ces fluides ont un impact considérable sur le transfert des éléments suivant qu'ils sont à l'équilibre ou non avec leur environnement (Cole et Chakraborty, 2001). Hors équilibre, les fluides interagissent avec les minéraux par des processus de dissolution – précipitation qui aboutissent à la recristallisation partielle ou complète des grains (en fonction de la durée d'interaction, de la solubilité et de la taille des cristaux ; Cole et Chakraborty, 2001 ; Putnis, 2009). Lors de ces processus, l'^{40}Ar initialement présent dans les zones recristallisées (ou dissoutes) est évacué par les fluides, ce qui crée un gradient local de concentration avec les régions préservées du cristal (e.g. Scaillet et al., 1990 ; Hames et Cheney, 1997 ; Scaillet, 1998 ; Di Vincenzo et al., 2001, 2004 ; Hames et al., 2008 ; Beltrando et al., 2013). La vitesse de ces processus est typiquement de plusieurs

ordres de grandeur supérieure à celle de la diffusion volumique (Scaillet, 1998 ; Putnis, 2009). S'ils passent inaperçus, ces phénomènes peuvent conduire à une surestimation de la diffusivité de l'^{40}Ar dans la nature comme dans un autoclave. Kirschner et al. (1996) ne documentent pas de traces de recristallisation dans leurs échantillons contrairement à Harrison et al. (2009) qui signalent un enrichissement en Al des produits expérimentaux comparés aux échantillons de départ. Selon Villa (2021), une telle modification est révélatrice de processus de dissolution – précipitation lors de l'expérience. Des évidences similaires de recristallisation en conditions expérimentales (hydrothermales) sont reportées par Hess et al. (1987) pour la muscovite et la biotite, et par Villa et Puxeddu (1994) pour la biotite. Ces éléments donnent à penser que la diffusivité de l'^{40}Ar mesurée en conditions hydrothermales fournit une limite supérieure (Villa et Puxeddu, 1994 ; Villa, 2016 ; Villa, 2021).

Lorsque les fluides sont en équilibre avec les minéraux, ils contribuent à l'efficacité des échanges (donc de la diffusion) des isotopes en maintenant le système ouvert, c-à-d, en évacuant les atomes diffusant jusqu'à la bordure de grains, ce qui permet d'entretenir un gradient de concentration entre les bordures et l'intérieur des cristaux (Scaillet, 1998). Au-delà de leur rôle en joints de grains, les fluides peuvent aussi exercer une influence directe sur la diffusion intracristalline à travers, en particulier, les molécules H_2O (r = 1.4 Å) qui peuvent pénétrer à l'intérieur des cristaux et influer sur la mobilité de certains éléments. Ce cas est illustré par la diffusion de l'oxygène dans divers minéraux, notamment le quartz (Elphick et Graham, 1988 ; Giletti et Yund, 1984 ; Farver et Yund, 1991), les feldspaths (Yund et Anderson, 1978 ; Farver et Yund, 1990), le zircon (Watson et Cherniak, 1997) et les amphiboles (Farver et Giletti, 1985). Dans ces études, l'effet de H_2O sur la mobilité de l'oxygène est révélé par (i) la différence significative entre la diffusivité de l'oxygène mesurée en conditions anhydres et celle mesurée en présence de l'eau (plusieurs ordres de grandeur plus rapide), et/ou (ii) la corrélation positive observée entre la diffusivité de l'oxygène et la fugacité de H_2O. Dans ces minéraux, les molécules de H_2O ont un double effet : elles servent d'une part de vecteur de l'oxygène dans le réseau et d'autre part de source de protons H^+ qui accélèrent les échanges de ^{18}O entre le réseau et les molécules de H_2O en déstabilisant les liaisons Si−O et Al−O (Elphick et Graham, 1988).

La diffusion de l'oxygène a été étudiée dans la biotite, la muscovite et la phlogopite via des expériences hydrothermales (Fortier et Giletti, 1991). Ces travaux indiquent que

le transport de l'oxygène dans les micas est essentiellement perpendiculaire à l'axe c (donc dans l'espace interfoliaire) via les molécules de H_2O, comme dans les minéraux cités plus haut. Puisque la diffusion de l'oxygène est concomitante à celle d'autres éléments, parmi lesquels l'^{40}Ar, il est probable que l'effet local des protons sur la structure cristalline affecte également la mobilité de ces autres éléments. La teneur en H_2O des micas naturels n'est généralement pas déterminée via les analyses chimiques classiques et le déficit des cations interfoliaires (dont la somme est toujours < 1 a.p.f.u pour 11 oxygènes) est souvent attribué à la présence des lacunes. Cependant, dans une compilation des données d'analyses chimiques humides des micas, Loucks (1991) a mis en évidence une corrélation négative entre le nombre total de cations interfoliaires et la concentration en H_2O, suggérant la présence de H_2O interfoliaire (cf. aussi Luisier et al., 2021). Jorgensen et Rosenqvist (1963) évoquent la possibilité que l'insertion des molécules H_2O dans l'interfoliaire se fasse par substitution des potassiums, et que la balance des charges soit assurée par l'incorporation de protons. Une déstabilisation due aux protons des liaisons K−O, similaire à celle des liaisons Si−O et Al−O, pourrait abaisser l'énergie d'activation de l'^{40}Ar et accélérer ainsi sa migration dans le minéral. Cependant, alors que Fortier et Giletti (1991) reportent une légère augmentation de la diffusivité de l'oxygène avec la pression (fugacité) de l'eau, Harrison et al. (2009) montrent un comportement inverse pour l'^{40}Ar. Cette observation peut à première vue laisser croire à l'inexistence d'une quelconque accélération de la diffusivité de l'^{40}Ar par l'eau. Elle peut cependant être expliquée d'une part par le fait que l'^{40}Ar ne diffuse pas dans les micas en association avec H_2O (et qu'il est donc découplé de H_2O par rapport à l'oxygène). D'autre part, l'effet probable des protons sur l'énergie d'activation de l'^{40}Ar est contrebalancé par la compaction de l'espace interfoliaire (donc une augmentation de la barrière d'activation) en réponse à l'augmentation de la pression. D'ailleurs, Harrison et al. (2009) reportent pour une expérience anhydre une perte fractionnelle 10 % inférieure à celle d'une expérience réalisée dans les mêmes conditions mais en présence d'eau. Ces auteurs en déduisent qu'une phase fluide est nécessaire pour que l'^{40}Ar soit perdu de la muscovite par diffusion dans un réservoir (diluant) infini. Cependant, cette différence peut aussi refléter une accélération (catalyse) de la diffusion intracristalline de l'^{40}Ar par l'eau. L'existence d'un effet accélérateur des protons sur la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas peut par ailleurs expliquer la différence entre le volume d'activation calculé par Harrison et al. (2009) en conditions hydratées (14 à 18 cm^3/mol) et celui calculé dans

cette thèse en conditions anhydres (27 cm^3/mol).

8.5 Implications pour la thermochronologie $^{40}Ar/^{39}Ar$

Tous les processus décrits ci-dessus fonctionnent de la même manière dans la nature, mais avec encore plus de variables thermodynamiques (par exemple, équilibres multi-phases, fluides transitoires) et des durées beaucoup plus longues que dans les cellules de diffusion hydrothermale. Alors que nos résultats théoriques indiquent que la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas serait négligeable, la documentation de gradients de concentration in situ dans les grains de muscovite de HPG ainsi que dans de nombreuses autres études (Scaillet et al., 1990, 1992 ; Hames and Hodges, 1993 ; Hodges et al., 1994 ; Hodges and Bowring, 1995 ; Scaillet, 1996 ; Boundy et al., 1997) suggère que la diffusion fonctionne effectivement dans la nature, mais pas avec les constantes de vitesse et les barrières énergétiques théoriquement prédits pour la muscovite idéale (non défectueuse). Nos résultats mettent en évidence l'existence d'un lien étroit entre l'enregistrement isotopique de l'^{40}Ar et les modifications structurales ainsi que les réactions hors équilibre que subit la muscovite de sa croissance à sa fermeture à la perte d'^{40}Ar. Par exemple, le changement des conditions $P-T$ lors du métamorphisme provoquent une réorganisation des micas blancs en des domaines riches en Si^{4+} impliquant une diffusion simultanée de plusieurs éléments tels que $2Na^+ + Al^{3+} = K^+ + Si^{4+} + \square$ (Shau et al., 1991), similaire à la ségrégation des cations interfoliaires (Ca^{2+}, K^+, Na^+) en des nanodomaines immiscibles (Livi et al., 2008). Nos résultats montrent que de telles modifications structurales peuvent considérablement impacter la mobilité de l'^{40}Ar, surtout en présence de gradients de potentiel chimiques, altérant ainsi l'interprétation des gradients de concentration d'^{40}Ar en termes de diffusion ou de (re) cristallisation (Beaudoin et al., 2020 ; Laurent et al., 2021).

Par conséquent, le très grand écart entre les prédictions empiriques de la diffusivité de l'^{40}Ar et les estimations théoriques (DFT, MD) n'est pas du à l'échec de approches théoriques dans la description des processus fondammentaux de la diffusion à l'échelle atomique. Il s'agit plutôt de la manifestation d'une cinétique à l'échelle atomique combinant la diffusion avec une physique (encore) largement non modélisée, notamment celle contrôlant la réactivité de l'espace interfoliaire avec le milieu extérieur. L'équilibre thermodynamique est l'hypothèse commune aux expériences hydrothermales et à la modélisation théorique

de la diffusion. Jusqu'à présent, remplir cette condition s'est avéré impossible dans le traitement hydrothermal des micas (Villa, 2021). En revanche, l'équilibre est une condition intégrée dans les modèles théoriques qui assurent, comme ici, un contrôle total sur les conditions aux limites ainsi que la stabilité thermodynamqiue du système. En tant que telles, nos estimations théoriques fournissent la première référence fiable de la cinétique de diffusion de l'^{40}Ar dans des structures de muscovite et phlogopite stoechiométriquement stables et dépourvues de défauts microstructuraux. Combinées aux prédictions hydrothermales, elles définissent collectivement l'espace D–T probable couvert par la cinétique intracristalline de l'^{40}Ar dans les micas naturels (domaine en pointillé dans la figure 8.1). D'autres travaux empiriques et théoriques sont nécessaires pour clarifier la relation entre l'enregistrement isotopique de l'^{40}Ar et la réactivité des micas (l'espace interfoliaire en particulier) avec le milieu extérieur.

Chapitre 9

Conclusions et perspectives

Conclusions générales

Ce travail a consisté en la caractérisation de la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas selon deux approches, empirique et théorique. Pour rappel, nos objectifs de départ étaient :

- de déterminer les paramètres de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite et la phlogopite et élucider les mécanismes atomistiques qui contrôlent la mobilité de l'^{40}Ar dans ces minéraux ;
- d'évaluer l'impact des substitutions isomorphiques sur la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas ;
- de déterminer l'effet de la pression sur la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas.

L'étude empirique des échantillons du granite Harney Peak a montré que les pertes d'^{40}Ar mesurées dans des grains de muscovite ne résultent pas de la simple diffusion volumique de l'^{40}Ar dans un réseau parfait ou idéal, mais plutôt de sa migration guidée et favorisée par les défauts microstructuraux, formés en réponse à l'interdiffusion Na $\leftrightarrow$ durant les derniers stades magmatiques. La répartition de ces défauts microstructuraux dans les cristaux subdivise ces derniers en une mosaïque de sous-domaines apparents. La dynamique de la diffusion à l'échelle du cristal reste néanmoins contrôlée en première approche par la taille physique des grains avec un effet de continuum depuis l'échelle desdits sous-domaines jusqu'aux bordures des cristaux. Cette observation est un résultat majeur et inédit de ce travail. En parallèle, l'étude atomistique de la diffusion de l'^{40}Ar révèle que l'^{40}Ar migre exclusivement dans l'espace interfoliaire (géométrie cylindrique),

et ce par des sauts successifs dans des lacunes voisines avec une dynamique de diffusion essentiellement par paires. Les paramètres de diffusion associés à ce mécanisme (à P = 0 kbar) sont E = 66 kcal/mol et $D_0 = 6 \times 10^{-4}$ cm^2/s pour la muscovite, et E = 77 kcal/mol et un facteur de fréquence similaire pour la phlogopite. Le coefficient de diffusion de l'^{40}Ar dans la muscovite calculé avec les paramètres déduits des calculs atomistiques est en très bon accord avec les résultats empiriques obtenus pour la muscovite de HPG.

Les simulations atomistiques ont montré que les substitutions isomorphiques dans les micas exercent une influence sur la mobilité de l'^{40}Ar. Dans la muscovite l'influence la plus importante est exercée par la substitution ^{VI}Mg + ^{IV}Si $\rightarrow$ ^{VI}Al + ^{IV}Al (substitution de Tschermak). Le remplacement de Al par Si accentue l'attraction entre les oxygènes basaux et le potassium, ce qui rend les liaisons K−O difficiles à déformer par les atomes diffusants. La barrière de migration de l'^{40}Ar passe alors de 66 kcal dans une muscovite idéale (Si = 3 a.p.f.u) à 75 kcal/mol dans une phengite (Si = 3.5 a.p.f.u). Dans la phlogopite la substitution F $\rightarrow$ OH affecte également la mobilité de l'^{40}Ar, mais dans des proportions moindres que la substitution de Tschermak. Le remplacement total des OH par F n'entraine qu'une augmentation de la barrière de migration de l'^{40}Ar d'environ 3 kcal/mol. Ces résultats numériques sont la première justification théorique jamais apportée aux observations empiriques prédisant ces effets structuraux sur la rétentivité plus élevée des micas blancs magnésiens (Scaillet et al., 1992), de même que, avec un effet moindre, pour les biotites (Grove and Harrison, 1996).

Les calculs atomistiques ont également révélé un impact considérable de la pression sur la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas. Les volumes d'activation déterminés sont de 27 cm^3/mol pour la muscovite et 45 cm^3/mol pour la phlogopite. Ces résultats amplifient considérablement l'effet de la pression tel que précédemment déduit d'expériences hydrothermales limitées indiquant un volume d'activation de l'ordre de 14 cm^3/mol pour la biotite comme pour la muscovite (Harrison et al., 1985 ; 2009). Ils montrent que l'augmentation de la pression de 10 kbar entraîne une augmentation de la barrière de migration de l'^{40}Ar de 6 kcal/mol dans la muscovite et d'environ 10 kcal/mol dans la phlogopite, correspondant à une diminution du coefficient de diffusion d'un facteur 500, donc avec un effet appréciable sur le comportement des micas naturels évoluant dans la croûte profonde ou dans les prismes de subduction.

Les résultats obtenus dans cette thèse révèlent une diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas

plus lente que celle déterminée antérieurement. Nos résultats montrent que, en l'absence d'autres facteurs favorisant la perte de l'^{40}Ar, les micas demeurent fermés à la perte de l'^{40}Ar par diffusion à des températures largement supérieures à celles régnant dans les faciès métamorphiques dans lesquels ils cristallisent. La muscovite et la phlogopite peuvent potentiellement préserver des âges ^{40}Ar/^{39}Ar de cristallisation. Cependant, la documentation dans de nombreuses études in situ de gradients de concentration d'^{40}Ar indique que la diffusion a lieu dans les micas naturels mais pas avec la cinétique rapportée dans cette thèse pour des micas de structure idéale. De toute évidence, l'interprétation des âges ^{40}Ar/^{39}Ar des micas doit prendre en compte les effets de fluides et de la déformation (défauts microstructuraux) qui sont susceptibles de considérablement perturber les rapports isotopiques ^{40}Ar/^{40}K dans ces minéraux.

Perspectives

Les simulations atomistiques sont de puissants outils permettant de comprendre les mécanismes élémentaires à l'échelle atomique. Dans ce travail, elles ont permis de répondre à plusieurs questions concernant le comportement de l'^{40}Ar dans les micas. Cependant, d'autres questions restent d'actualité et des travaux complémentaires devraient être envisagés.

Diffusion de l'^{40}Ar dans la biotite

A cause de l'absence des paramètres d'interaction de Fe^{2+} dans le champ de force ClayFF, nous n'avons pas pu étudier le comportement diffusif de l'^{40}Ar dans les biotites de compositions intermédiaires. Ces minéraux, qui ont pourtant une structure cristalline similaire à celle de la phlogopite, montrent généralement dans la nature des âges plus jeunes que ceux des muscovites avec lesquelles ils coexistent. Cette différence est souvent attribuée à une plus forte diffusivité de l'^{40}Ar dans la biotite. Cependant les très faibles diffusivités de l'^{40}Ar déterminées dans ce travail dans les micas remettent en question cette interprétation. Une étude théorique de la diffusion de l'^{40}Ar dans la biotite, similaire à celle réalisée dans cette thèse, est donc nécessaire pour mieux comprendre le comportement de l'^{40}Ar dans ce minéral et élucider les causes dette divergence. Une telle étude peut se faire avec la DFT. Cependant, compte tenu du coût de calcul très élevé de la DFT, il

serait avantageux de paramétrer le Fe^{2+} dans ClayFF. Cette paramétrisation permettra également de quantifier l'effet empiriquement observé de la substitution $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$ sur la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas.

Effet de l'eau sur la mobilité de l'^{40}Ar

Nous avons montré dans cette thèse que la température seule ne suffit pas à générer la perte de l'^{40}Ar hors des micas. En raison de leur abondance dans la plupart des contextes géologiques, les fluides apparaissent comme les principaux facteurs contrôlant la mobilité de l'^{40}Ar. Ainsi, pour une meilleure interprétation des âges $^{40}Ar/^{39}Ar$, il s'avère essentiel de comprendre par quels mécanismes et à quelle vitesse la perte de l'^{40}Ar s'opère en présence de fluides. L'une des solutions est d'étudier via les simulations atomistique la migration de l'^{40}Ar en présence des protons. Une telle étude nécessitera cependant l'utilisation d'un champ de force réactif (e.g. ReaxFF, Van Duin et al., 2001) qui, contrairement à ClayFF, prend en compte la formation et la rupture des liaisons chimiques.

Comportement de l'^{40}Ar dans les micas lors des expériences de chauffage sous vide

Les simulations atomistiques peuvent également apporter la lumière sur les mécanismes contrôlant la mobilité de l'^{40}Ar dans les micas lors des expériences de dégazage sous vide. Certains auteurs soutiennent que la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas chauffés sous vide ne se produit pas selon les mêmes mécanismes que dans la nature en raison d'importantes modifications structurales (déshydroxylation) que subissent les minéraux hydratés (Gaber et al., 1988 ; Lee et al., 1991 ; Wartho et al., 1991 ; Lee, 1993 ; Sletten et Onstott, 1998). D'autres en revanche avancent que contrairement à la biotite et à la hornblende, les micas dioctaédriques tels que la muscovite se transforment par déshydroxylation en une forme métastable qui préserve l'intégrité de la structure du feuillet T−O−T et de l'espace interfoliaire, suggérant ainsi les mêmes mécanismes de diffusion de l'^{40}Ar en laboratoire comme dans la nature (e.g. Tokiwai et Nakashima, 2007 ; Harrison et al., 2009 ; Kula et al., 2010 ; Kula et Spell, 2012 ; Forster et Lister, 2014 ; Gonzalez et Baldwin, 2019). La modélisation atomistique de la déshydroxylation dans les micas pourrait ainsi permettre de mieux comprendre les mécanismes de mobilité de l'^{40}Ar dans ces conditions et de quantifier sa diffusivité.

Diffusion de l'^{40}Ar dans d'autres minéraux

Le très grand écart entre la diffusivité de l'^{40}Ar déterminée dans cette étude et celle déduite des expériences en laboratoire suggère de réévaluer le comportement de l'^{40}Ar dans les autres minéraux utilisés dans la thermochronologie ^{40}Ar/^{39}Ar. Des simulations atomistiques devraient donc être également réalisées pour les feldspaths et les amphiboles. Ces études nécessiteraient cependant soit l'utilisation de la DFT, soit le développement des champs de force compatibles avec ces minéraux.

Bibliographie

Références

Aagaard, P., & Helgeson, H. C. (1983). Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions : II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites, and mixed-layer clays. *Clays and Clay Minerals, 31(3)*, 207-217.

Ahn, J. H., Peacor, D. R., & Essene, E. J. (1986). Cation-diffusion-induced characteristic beam damage in transmission electron microscope images of micas. *Ultramicroscopy, 19(4)*, 375-381.

Ahn, J. H., & Buseck, P. R. (1998). Transmission electron microscopy of muscovite alteration of tourmaline. *American Mineralogist, 83(5-6)*, 535-541.

Allaz, J., Engi, M., Berger, A., & Villa, I. M. (2011). The effects of retrograde reactions and of diffusion on ^{40}Ar–^{39}Ar ages of micas. *Journal of Petrology, 52(4)*, 691-716.

Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (2017). Computer simulation of liquids. Oxford university press.

Amisano-Canesi, A., Chiari, G., Ferraris, G., Ivaldi, G., & Soboleva, S. V. (1994). Muscovite-and phengite-3T : crystal structure and conditions of formation. *European Journal of Mineralogy-Ohne Beihefte, 6(4)*, 489-496.

Ammann, M. W., Brodholt, J. P., Wookey, J., & Dobson, D. P. (2010). First-principles constraints on diffusion in lower-mantle minerals and a weak D" layer. *Nature, 465(7297)*, 462-465.

Amouric, M. (1987). Growth and deformation defects in phyllosilicates as seen by HRTEM. *Acta Crystallographica Section B : Structural Science, 43(1)*, 57-63.

Argyris, D., Ho, T., Cole, D. R., & Striolo, A. (2011a). Molecular dynamics studies of interfacial water at the alumina surface. *The Journal of Physical Chemistry C, 115(5)*, 2038-2046.

Argyris, D., Ashby, P. D., & Striolo, A. (2011b). Structure and orientation of interfacial water determine atomic force microscopy results : insights from molecular dynamics simulations. *ACS nano, 5(3)*, 2215-2223.

Armstrong, R. L. (1966). K-Ar dating of plutonic and volcanic rocks in orogenic belts. In Potassium argon dating (pp. 117-133). Springer, Berlin, Heidelberg.

Arnaud, N. O., & Kelley, S. P. (1995). Evidence for excess argon during high pressure metamorphism in the Dora maira massif (Western Alps, Italy), using an ultra-violet laser ablation microprobe ^{40}Ar-^{39}Ar technique. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 121(1)*, 1-11.

Aslin, J., Mariani, E., Dawson, K., & Barsoum, M. W. (2019). Ripplocations provide a new mechanism for the deformation of phyllosilicates in the lithosphere. *Nature communications, 10(1)*, 1-9.

Bailey, S. W. (1975). Cation ordering and pseudosymmetry in layer silicates. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 60(3-4)*, 175-187.

Bailey, S. W. (1984b). 1. CLASSIFICATION and STRUCTURES of the MICAS. Micas, 1-12.

Baker, D. R. (1998). The escape of pegmatite dikes from granitic plutons ; constraints from new models of viscosity and dike propagation. *The Canadian Mineralogist, 36(2)*, 255-263.

Baldelli, C., Franceschelli, M., Leoni, L., & Memmi, I. (1989). Ferrimuscovite and celadonite substitutions in muscovite from Fe^{3+}-rich low-grade psammitic rocks (Northern Apennines, Italy). *Lithos, 23(3)*, 201-208.

Balogh, K., & Dunkl, I. (2005). Argon and fission track dating of Alpine metamorphism and basement exhumation in the Sopron Mts.(Eastern Alps, Hungary) : thermochronology or mineral growth ?. *Mineralogy and Petrology, 83(3-4)*, 191-218.

Balout, H., Roques, J., Gautheron, C., Tassan-Got, L., & Mbongo-Djimbi, D. (2017a). Helium diffusion in pure hematite (α-Fe_2O_3) for thermochronometric applications : A theoretical multi-scale study. *Computational and Theoretical Chemistry, 1099*, 21-28.

Balout, H., Roques, J., Gautheron, C., & Tassan-Got, L. (2017b). Computational investigation of interstitial neon diffusion in pure hematite. *Computational Materials Science, 128*, 67-74.

Bassal, F., Roques, J., & Gautheron, C. (2020). Neon diffusion in goethite, α-FeO (OH) : a theoretical multi-scale study. *Physics and Chemistry of Minerals, 47(3)*, 1-14.

Beaudoin, A., Scaillet, S., Mora, N., Jolivet, L., & Augier, R. (2020). In Situ and Step-Heating $^{40}Ar/^{39}Ar$ Dating of White Mica in Low-Temperature Shear Zones (Tenda Massif, Alpine Corsica, France). *Tectonics, 39(12)*, e2020TC006246.

Bell, I. A., & Wilson, C. J. L. (1977). Growth defects in metamorphic biotite. *Physics and Chemistry of Minerals, 2(1)*, 153-169.

Bell, I. A., & Wilson, C. J. L. (1981). Deformation of biotite and muscovite : TEM microstructure and deformation model. *Tectonophysics, 78(1-4)*, 201-228.

Bell, I. A., & Wilson, C. (1986). TEM observations of defects in biotite and their relationship to polytypism. *Bulletin de minéralogie, 109(1)*, 163-170.

Bell, I. A., Wilson, C. J. L., McLaren, A. C., & Etheridge, M. A. (1986). Kinks in mica : role of dislocations and (001) cleavage. *Tectonophysics, 127(1-2)*, 49-65.

Beltrando, M., Di Vincenzo, G., & Ferraris, C. (2013). Preservation of sub-microscopic structural relicts in micas from the Gran Paradiso Massif (Western Alps) : Implications for ^{40}Ar-^{39}Ar geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 119*, 359-380.

Berendsen, H. J., Postma, J. P., van Gunsteren, W. F., & Hermans, J. (1981). Interaction models for water in relation to protein hydration. In Intermolecular forces (pp. 331-342). Springer, Dordrecht.

Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., & Straatsma, T. P. (1987). The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry, 91(24)*, 6269-6271.

Berger, G. W., & York, D. (1981). Geothermometry from $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 45(6)*, 795-811.

Berger, G. W., York, D., & Dunlop, D. J. (1979). Calibration of Grenvillian palaeopoles by $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating. *Nature, 277(5691)*, 46-48.

Berry, J. M., Duke, E. F., & Snee, L. W. (1994). $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochronology of Precambrian metamorphic rocks north of the Harney Peak Granite, Black Hills, South Dakota. *Geological Society of America Abstracts with Programs, 26(6)*, 4.

Beyeler, M., & Adda, Y. (1968). Détermination des volumes d'activation pour la diffusion des atomes dans l'or, le cuivre et l'aluminium. *Journal de physique, 29(4)*, 345-352.

Bloss, F. D., Shekarchi, E., & Shell, H. R. (1959). Hardness of synthetic and natural micas. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 44(1-2)*, 33-48.

Bosman, A. J., Brommer, P. E., & Rathenau, G. W. (1957). The influence of pressure on the mean time of stay of interstitial nitrogen in iron. *Physica, 23(6-10)*, 1001-1006.

Boundy, T. M., Hall, C. M., Li, G., Essene, E. J., & Halliday, A. N. (1997). Fine-scale isotopic heterogeneities and fluids in the deep crust : a $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser ablation and TEM study of muscovites from a granulite-eclogite transition zone. *Earth and Planetary Science Letters, 148(1-2)*, 223-242.

Brandt, S. B., Smirnov, V. N., Lapides, I. L., Volkova, N. V., & KOVALENK. VI. (1967). Radiogenic argon as geochemical indicator of hydrothermal stability of some minerals. *GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL USSR, 4(4)*, 826.

Brault, P. (2002). Dynamique moléculaire classique. Ecole thématique. Atelier simulations moléculaires pour l'élaboration et le traitement de matériaux. Orléans, 8-12 Juillet 2002. Texte de cours amendé le 23/01/2008, pp.16.

Brigatti, M. F., & Davoli, P. (1990). Crystal-structure refinements of 1M plutonic biotites. *American Mineralogist, 75(3-4)*, 305-313.

Brigatti, M. F., & Guggenheim, S. (2002). Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 46(1)*, 1-97.

Brown, B. E. (1978). The crystal structure of a 3lepidolite. *American Mineralogist, 63(3-4)*, 332-336.

Camacho, A., Lee, J. K. W., Zhao, J., Abdu, Y. A., Fayek, M., & Creaser, R. A. (2020). A test

of the interlayer ionic porosity model as a measure of argon diffusivity in trioctahedral micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 288*, 341-368.

Capitani, G. C., Schingaro, E., Lacalamita, M., Mesto, E., & Scordari, F. (2016). Structural anomalies in tobelite-2M2 explained by high resolution and analytical electron microscopy. *Mineralogical Magazine, 80(1)*, 143-156.

Catti, M., Ferraris, G., & Ivaldi, G. (1989). Thermal strain analysis in the crystal structure of muscovite at 700 C. *European Journal of Mineralogy*, 625-632.

Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., & Pavese, A. (1994). Powder neutron diffraction study of 2M1 muscovite at room pressure and at 2 GPa. *European Journal of Mineralogy-Ohne Beihefte, 6(2)*, 171-178.

Chopin, C., & Maluski, H. (1980). ^{40}Ar-^{39}Ar dating of high pressure metamorphic micas from the Gran Paradiso area (Western Alps) : Evidence against the blocking temperature concept. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 74(2)*, 109-122.

Churakov, S. V. (2013). Mobility of Na and Cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions. *Environmental science & technology, 47(17)*, 9816-9823.

Cipriani C., Sassi F. P., & Viterbo Bassani C. (1968). La composizione delle miche chiare in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorphico. *Rendiconti della Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia, 24*, 153-187.

Cipriani, C., Sassi, F. P., & Scolari, A. (1971). Metamorphic white micas : definition of paragenetic fields. *Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen, 51*, 259-302.

Cochrane, R., Spikings, R., Gerdes, A., Ulianov, A., Mora, A., Villagómez, D., ... & Chiaradia, M. (2014). Permo-Triassic anatexis, continental rifting and the disassembly of western Pangaea. *Lithos, 190*, 383-402.

Cole, D. R., & Chakraborty, S. (2001). Rates and mechanisms of isotopic exchange. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 43(1)*, 83-223.

Comodi, P., & Zanazzi, P. F. (1995). High-pressure structural study of muscovite. *Physics and Chemistry of Minerals, 22(3)*, 170-177.

Comodi, P., Fumagalli, P., Montagnoli, M., & Zanazzi, P. F. (2004). A single-crystal study on the pressure behavior of phlogopite and petrological implications. *American Mineralogist, 89(4)*, 647-653.

Copeland, P., & Harrison, T. M. (1990). Episodic rapid uplift in the Himalaya revealed by $^{40}Ar/^{39}Ar$ analysis of detrital K-feldspar and muscovite, Bengal fan. *Geology, 18(4)*, 354-357.

Corfu, F., & Stone, D. (1998). Age structure and orogenic significance of the Berens River composite batholiths, western Superior Province. *Canadian Journal of Earth Sciences, 35(10)*, 1089-1109.

Corrigan, J. (1991). Inversion of apatite fission track data for thermal history information. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 96(B6)*, 10347-10360.

Cosca, M., Stunitz, H., Bourgeix, A. L., & Lee, J. P. (2011). $^{40}Ar^*$ loss in experimentally deformed muscovite and biotite with implications for $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology of naturally deformed rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 75(24)*, 7759-7778.

Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion. Oxford university press.

Curetti, N., Levy, D., Pavese, A., & Ivaldi, G. (2006). Elastic properties and stability of coexisting 3T and $2M_1$ phengite polytypes. *Physics and Chemistry of Minerals, 32(10)*, 670-678.

Cygan, R. T., Liang, J. J., & Kalinichev, A. G. (2004). Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B, 108(4)*, 1255-1266.

Cygan, R. T., Greathouse, J. A., Heinz, H., & Kalinichev, A. G. (2009). Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry, 19(17)*, 2470-2481.

Dahl, P. S. (1996). The crystal-chemical basis for Ar retention in micas : inferences from interlayer partitioning and implications for geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 123(1)*, 22-39.

Dahl, P. S., & Dorais, M. J. (1996). Influence of F $(OH)^{-1}$ substitution on the relative mechanical strength of rock-forming micas. Journal of Geophysical Research : *Solid Earth, 101(B5)*,

11519-11524.

Dahl, P. S., Holm, D. K., Gardner, E. T., Hubacher, F. A., & Foland, K. A. (1999). New constraints on the timing of Early Proterozoic tectonism in the Black Hills (South Dakota), with implications for docking of the Wyoming province with Laurentia. *Geological Society of America Bulletin, 111(9)*, 1335-1349.

Dahl, P. S., Terry, M. P., Jercinovic, M. J., Williams, M. L., Hamilton, M. A., Foland, K. A., ... & Friberg, L. M. (2005). Electron probe (Ultrachron) microchronometry of metamorphic monazite : Unraveling the timing of polyphase thermotectonism in the easternmost Wyoming Craton (Black Hills, South Dakota). *American Mineralogist, 90(11-12)*, 1712-1728.

Dahl, P. S., & Foland, K. A. (2008). Concentric slow cooling of a low-P–high-T terrane : Evidence from 1600–1300 Ma mica dates in the 1780–1700 Ma Black Hills Orogen, South Dakota, USA. *American Mineralogist, 93(8-9)*, 1215-1229.

De Jong, K., Féraud, G., Ruffet, G., Amouric, M., & Wijbrans, J. R. (2001). Excess argon incorporation in phengite of the Mulhacén Complex : submicroscopic illitization and fluid ingress during late Miocene extension in the Betic Zone, south-eastern Spain. *Chemical Geology, 178(1-4)*, 159-195.

De Jong, K., Wijbrans, J. R., & Féraud, G. (1992). Repeated thermal resetting of phengites in the Mulhacen Complex (Betic Zone, southeastern Spain) shown by $^{40}Ar/^{39}Ar$ step heating and single grain laser probe dating. *Earth and Planetary Science Letters, 110(1-4)*, 173-191.

DeWitt, E., Redden, J.A. Wilson, A.B., & Buscher, D. (1989). Geologic map of the Black Hills area, South Dakota and Wyoming. United States Geological Survey Miscellaneous Investigations Series Map I-1910, scale 1 :250,000.

Di Vincenzo, G., Ghiribelli, B., Giorgetti, G., & Palmeri, R. (2001). Evidence of a close link between petrology and isotope records : constraints from SEM, EMP, TEM and in situ ^{40}Ar-^{39}Ar laser analyses on multiple generations of white micas (Lanterman Range, Antarctica). *Earth and Planetary Science Letters, 192(3)*, 389-405.

Di Vincenzo, G., Carosi, R., & Palmeri, R. (2004). The relationship between tectono-metamorphic evolution and argon isotope records in white mica : constraints from in situ $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser

analysis of the Variscan basement of Sardinia. *Journal of Petrology, 45(5)*, 1013-1043.

Di Vincenzo, G., Tonarini, S., Lombardo, B., Castelli, D., & Ottolini, L. (2006). Comparison of ^{40}Ar-^{39}Ar and Rb–Sr data on phengites from the UHP Brossasco–Isasca Unit (Dora Maira Massif, Italy) : implications for dating white mica. *Journal of Petrology, 47(7)*, 1439-1465.

Dickerson, R. H., Lowell, R. C., & Tomizuka, C. T. (1965). Effect of hydrostatic pressure on the self-diffusion rate in single crystals of gold. *Physical Review, 137(2A)*, A613.

Djimbi, D. M., Gautheron, C., Roques, J., Tassan-Got, L., Gerin, C., & Simoni, E. (2015). Impact of apatite chemical composition on (U-Th)/He thermochronometry : An atomistic point of view. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 167*, 162-176.

Dodson, M. H. (1973). Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 40(3)*, 259-274.

Dong, H., Hall, C. M., Peacor, D. R., & Halliday, A. N. (1995). Mechanisms of argon retention in clays revealed by laser ^{40}Ar/^{39}Ar dating. *Science, 267(5196)*, 355-359.

Dowty, E. (1980). Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *American Mineralogist, 65(1-2)*, 174-182.

Du, H., & Miller, J. D. (2007). A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces. *International Journal of Mineral Processing, 84(1-4)*, 172-184.

Duke, E. F., Redden, J. A., & Papike, J. J. (1988). Calamity Peak layered granite-pegmatite complex, Black Hills, South Dakota : Part I. Structure and emplacement. *GSA Bulletin, 100(6)*, 825-840.

Duke, E.F., Shearer, C.K., Redden, J.A., & Papike, J.J. (1990). Proterozoic granite-pegmatite magmatism, Black Hills, South Dakota, p. 253–269. In J.F. Lewry and M.R. Stauffer, Eds., The Early Proterozoic Trans-Hudson Orogen of North America. Geological Association of Canada Special Paper 37, Ottawa.

Dunlap, W., & Kronenberg, A. (2001). Argon loss during deformation of micas : constraints from laboratory deformation experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 141(2)*,

174-185.

Elphick, S. C., & Graham, C. M. (1988). The effect of hydrogen on oxygen diffusion in quartz : evidence for fast proton transients ?. *Nature, 335(6187)*, 243-245.

Elstner, M., Porezag, D., Jungnickel, G., Elsner, J., Haugk, M., Frauenheim, T., ... & Seifert, G. (1998). SelF-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Physical Review B, 58(11)*, 7260.

Erdelyi, G., Mehrer, H., Beke, D. L., & Gődény, I. (1997). Pressure Dependence of Zn Heterodiffusion in Al. In Defect and Diffusion Forum (Vol. 143, pp. 121-124). Trans Tech Publications Ltd.

Evernden, J. F., Curtis, G. H., Kistler, R. W., & Obradovich, J. D. (1960). Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite. *American Journal of Science, 258(8)*, 583-604.

Farley, K. A. (2002). (U-Th)/He dating : Techniques, calibrations, and applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 47(1)*, 819-844.

Farver, J. R., & Giletti, B. J. (1985). Oxygen diffusion in amphiboles. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(6),* 1403-1411.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1990). The effect of hydrogen, oxygen, and water fugacity on oxygen diffusion in alkali feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(11)*, 2953-2964.

Farver, J. R., & Yund, R. A. (1991). Oxygen diffusion in quartz : dependence on temperature and water fugacity. *Chemical geology, 90(1-2)*, 55-70.

Ferrage, E., Sakharov, B. A., Michot, L. J., Delville, A., Bauer, A., Lanson, B., ... & Cuello, G. J. (2011). Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *The Journal of Physical Chemistry C, 115(5)*, 1867-1881.

Ferraris, G., & Ivaldi, G. (2002). Structural features of micas. *Reviews in mineralogy and geochemistry, 46(1)*, 117-153.

Fick, A. (1855). V. On liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 10(63)*, 30-39.

Flowers, R. M., Mahan, K. H., Bowring, S. A., Williams, M. L., Pringle, M. S., & Hodges, K. V. (2006). Multistage exhumation and juxtaposition of lower continental crust in the western Canadian Shield : Linking high-resolution U-Pb and $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochronometry with pressure-temperature-deformation paths. *Tectonics*, 25(4).

Forster, M. A., & Lister, G. S. (2014). $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology and the diffusion of ^{39}Ar in phengite–muscovite intergrowths during step-heating experiments in vacuo. *Geological Society, London, Special Publications, 378(1)*, 117-135.

Fortier, S. M., & Giletti, B. J. (1989). An empirical model for predicting diffusion coefficients in silicate minerals. *Science, 245(4925)*, 1481-1484.

Fortier, S. M., & Giletti, B. J. (1991). Volume selF-diffusion of oxygen in biotite, muscovite, and phlogopite micas. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(5),* 1319-1330.

Franz, G., & Althaus, E. (1976). Experimental investigation on the formation of solid solutions in sodium-aluminium-magnesium micas. *Naues Jahrb. Mineral. Abh, 126*, 233-25.

Frenkel, D., & Smit, B. (2002). Understanding molecular simulation : From algorithms to applications. *Computational sciences series, 1*, 1-638.

Gaber, L. J., Foland, K. A., & Corbato, C. E. (1988). On the significance of argon release from biotite and amphibole during $^{40}Ar/^{39}Ar$ vacuum heating. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 52(10)*, 2457-2465.

Gallagher, K. (1995). Evolving temperature histories from apatite fission-track data. *Earth and Planetary Science Letters, 136(3-4)*, 421-435.

Garrels, R. M. (1984). Montmorillonite/illite stability diagrams. *Clays and Clay minerals, 32(3)*, 161-166.

Gatineau, L. (1964). Structure réelle de la muscovite. Répartition des substitutions isomorphes. *Bulletin de Minéralogie, 87(3)*, 321-355.

Gautheron, C., Djimbi, D. M., Roques, J., Balout, H., Ketcham, R. A., Simoni, E., ... & Tassan-

Got, L. (2020). A multi-method, multi-scale theoretical study of He and Ne diffusion in zircon. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 268*, 348-367.

Gerin, C., Gautheron, C., Oliviero, E., Bachelet, C., Djimbi, D. M., Seydoux-Guillaume, A. M., ... & Garrido, F. (2017). Influence of vacancy damage on He diffusion in apatite, investigated at atomic to mineralogical scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 197*, 87-103.

Gerling, E. K., & Morozova, I. M. (1957). Determination of the activation energy of argon liberated from micas. *Geochemistry, 4(1957)*, 359-367.

Gerling, E. K., Petrov, B. V., & Koltsova, T. V. (1966). A comparative study of activation energy of argon liberation and dehydration energy in amphiboles and biotites. *GEOCHEMISTRY INTERNATIONAL USSR, 3(2)*, 295.

Gerya, T., & Stöckhert, B. (2006). Two-dimensional numerical modeling of tectonic and metamorphic histories at active continental margins. *International Journal of Earth Sciences, 95(2)*, 250-274.

Giese Jr, R. F. (1975). The effect of F/OH substitution on some layer-silicate minerals. *Zeitschrift für Kristallographie, 141(1-2)*, 138-144.

Giletti, B. J. (1974). Studies in diffusion I : argon in phlogopite mica. In Geochemical transport and kinetics (Vol. 634, pp. 107-115). Washington, DC : Carnegie Institution of Washington.

Giletti, B. J., & Tullis, J. (1977). Studies in diffusion, IV. Pressure dependence of Ar diffusion in phlogopite mica. *Earth and Planetary Science Letters, 35(1)*, 180-183.

Giletti, B. J., & Yund, R. A. (1984). Oxygen diffusion in quartz. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 89(B6)*, 4039-4046.

Giorgetti, G., Tropper, P., Essene, E. J., & Peacor, D. R. (2000). Characterization of non-equilibrium and equilibrium occurrences of paragonite/muscovite intergrowths in an eclogite from the Sesia–Lanzo Zone (Western Alps, Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology, 138(4)*, 326-336.

Giorgis, D., Cosca, M., & Li, S. (2000). Distribution and significance of extraneous argon in UHP

eclogite (Sulu terrain, China) : insight from in situ $^{40}Ar/^{39}Ar$ UV-laser ablation analysis. *Earth and Planetary Science Letters, 181(4)*, 605-615.

Gonzalez, J. P., & Baldwin, S. L. (2019). Modelling white mica pressure-temperature-time (P-T-t) paths using thermobarometric and $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochronologic data. *Terra Nova, 31(3),* 169-178.

Goodwin, L. B., & Wenk, H. R. (1990). Intracrystalline folding and cataclasis in biotite of the Santa Rosa mylonite zone : HVEM and TEM observations. *Tectonophysics, 172(3-4)*, 201-214.

Goodwin, L. B., & Renne, P. R. (1991). Effects of progressive mylonitization on Ar retention in biotites from the Santa Rosa mylonite zone, California, and thermochronologic implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 108(3)*, 283-297.

Gouzu, C., Itaya, T., Hyodo, H., & Matsuda, T. (2006). Excess ^{40}Ar-free phengite in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Lago di Cignana area, Western Alps. *Lithos, 92(3-4)*, 418-430.

Greathouse, J. A., & Cygan, R. T. (2005). Molecular dynamics simulation of uranyl (VI) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface. *Physical Chemistry Chemical Physics, 7(20)*, 3580-3586.

Greathouse, J. A., & Cygan, R. T. (2006). Water structure and aqueous uranyl (VI) adsorption equilibria onto external surfaces of beidellite, montmorillonite, and pyrophyllite : Results from molecular simulations. *Environmental science & technology, 40(12)*, 3865-3871.

Grove, M., & Harrison, T. M. (1996). $^{40}Ar^*$ diffusion in Fe-rich biotite. *American Mineralogist, 81(7-8),* 940-951.

Guggenheim, S., & Bailey, S. W. (1975). Refinement of the margarite structure in subgroup symmetry. American Mineralogist : *Journal of Earth and Planetary Materials, 60(11-12)*, 1023-1039.

Guggenheim, S., & Bailey, S. W. (1978). Refinement of the margarite structure in subgroup symmetry ; correction, further refinement, and comments. *American Mineralogist, 63(1-2)*, 186-187.

Guggenheim, S. (1984). The BRITTLE MICAS. in Micas, 61-104.

Guidotti, C. V. (1984). Micas in metamorphic rocks. Micas. *Reviews in mineralogy, 13*, 357-467.

Guidotti, C. V., & Sassi, F. P. (1998). Miscellaneous isomorphous substitutions in Na-K white micas : a review, with special emphasis to metamorphic micas. *Rendiconti Lincei, 9(1)*, 57.

Guidotti, C. V., Sassi, F. P., Comodi, P., Zanazzi, P. F., & Blencoe, J. G. (2000). The contrasting responses of muscovite and paragonite to increasing pressure : petrological implications. *The Canadian Mineralogist, 38(3)*, 707-712.

Guidotti, C. V., & Sassi, F. P. (2002). Constraints on Studies of Metamorphic K-Na White Micas. MICAS : CRYSTAL CHEMISTRY and METAMORPHIC PETROLOGY. *Reviews in mineralogy, 46,* 413-448.

Güven, N. & Burnham, C. W. (1967). The crystal structures of 3T muscovite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 125(1-6)*, 163-183.

Güven, N. (1971). The crystal structures of $2M_1$ phengite and $2M_1$ muscovite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 134(3-4)*, 196-212.

Halama, R., Konrad-Schmolke, M., Sudo, M., Marschall, H. R., & Wiedenbeck, M. (2014). Effects of fluid–rock interaction on $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology in high-pressure rocks (Sesia-Lanzo Zone, Western Alps). *Geochimica et Cosmochimica Acta, 126*, 475-494.

Hames, W. E., & Hodges, K. V. (1993). Laser $^{40}Ar/^{39}Ar$ evaluation of slow cooling and episodic loss of ^{40}Ar from a sample of polymetamorphic muscovite. *Science, 261(5129)*, 1721-1723.

Hames, W. E., & Bowring, S. A. (1994). An empirical evaluation of the argon diffusion geometry in muscovite. *Earth and Planetary Science Letters, 124(1-4)*, 161-169.

Hames, W. E., & Andresen, A. (1996). Timing of Paleozoic orogeny and extension in the continental shelf of north-central Norway as indicated by laser $^{40}Ar/^{39}Ar$ muscovite dating. *Geology, 24(11)*, 1005-1008.

Hames, W. E., & Cheney, J. T. (1997). On the loss of $^{40}Ar^*$ from muscovite during polymetamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(18)*, 3863-3872.

Hames, W. E., Cheney, J. T., & Tracy, R. J. (2008). Single-crystal $^{40}Ar/^{39}Ar$ age variation in muscovite of the Gassetts Schist and associated gneiss, Vermont Appalachians. *American Mineralogist, 93(2-3)*, 384-395.

Hanson, G. N., & Gast, P. W. (1967). Kinetic studies in contact metamorphic zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 31(7)*, 1119-1153.

Hanson, G. N. (1971). Radiogenic argon loss from biotites in whole rock heating experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 35(1)*, 101-107.

Harrison, T. M., Armstrong, R. L., Naeser, C. W., & Harakal, J. E. (1979). Geochronology and thermal history of the Coast Plutonic complex, near Prince Rupert, British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences, 16(3)*, 400-410.

Harrison, T. M., & McDougall, I. (1980). Investigations of an intrusive contact, northwest Nelson, New Zealand—I. Thermal, chronological and isotopic constraints. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(12)*, 1985-2003.

Harrison, T. M., Duncan, I. A. N., & Mcdougall, I. A. N. (1985). Diffusion of ^{40}Ar in biotite : temperature, pressure and compositional effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(11)*, 2461-2468.

Harrison, T. M., Lovera, O. M., & Matthew, T. H. (1991). $^{40}Ar/^{39}Ar$ results for alkali feldspars containing diffusion domains with differing activation energy. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(5)*, 1435-1448.

Harrison, T. M., Célérier, J., Aikman, A. B., Hermann, J., & Heizler, M. T. (2009). Diffusion of ^{40}Ar in muscovite. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(4)*, 1039-1051.

Hart, E. W. (1957). On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta metallurgica, 5(10)*, 597.

Hart, S. R. (1964). The petrology and isotopic-mineral age relations of a contact zone in the Front Range, Colorado. *The Journal of Geology, 72(5)*, 493-525.

Hatch, R.A., Humphrey, R.A., Eitel, Wilhelm, & Comeforo, J.E. (1957). Synthetic mica investigations IX : Review of progress from 1947 to 1955.United States Bureau of Mines Report of Investigations 5337.

Hazen, R. M., & Wones, D. R. (1972). The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 57(1-2)*, 103-129.

Hazen, R. M., & Burnham, C. W. (1973). The crystal structures of one-layer phlogopite and annite. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 58(9-10)*, 889-900.

Helgeson, H. C., & Aagaard, P. (1985). Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions ; I, Thermodynamics of intrasite mixing and substitutional order/disorder in minerals. *American Journal of Science, 285(9)*, 769-844.

Helms, T. S., & Labotka, T. C. (1991). Petrogenesis of Early Proterozoic pelitic schists of the southern Black Hills, South Dakota : Constraints on regional low-pressure metamorphism. *Geological Society of America Bulletin, 103(10)*, 1324-1334.

Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics, 113(22)*, 9901-9904.

Hernández-Laguna, A., Pérez del Valle, C., Hernández-Haro, N., Ortega-Castro, J., Muñoz-Santiburcio, D., Vidal, I., ... & Sainz-Díaz, C. I. (2019). Compressibility of $2M_1$ muscovite-phlogopite series minerals. *Journal of Molecular Modeling, 25*, 1-16.

Herrero, C. P., Sanz, J., & Serratosa, J. M. (1985). Si, Al distribution in micas ; analysis by high-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy. *Journal of Physics C : Solid State Physics, 18(1)*, 13.

Herrero, C. P., Gregorkiewitz, M., Sanz, J., & Serratosa, J. M. (1987). ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy of mica-type silicates : Observed and predicted distribution of tetrahedral Al-Si. *Physics and Chemistry of Minerals, 15(1),* 84-90.

Hess, J. C., Lippolt, H. J., & Wirth, R. (1987). Interpretation of ^{40}Ar/^{39}Ar biotites : Evidence from hydrothermal degassing experiments and TEM studies. *Chemical Geology : Isotope Geoscience section, 66(1-2)*, 137-149.

Ho, T. A., Argyris, D., Papavassiliou, D. V., Striolo, A., Lee, L. L., & Cole, D. R. (2011).

Interfacial water on crystalline silica : a comparative molecular dynamics simulation study. *Molecular Simulation, 37(03)*, 172-195.

Hodges, K. V., & Bowring, S. A. (1995). $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochronology of isotopically zoned micas : Insights from the southwestern USA proterozoic orogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(15)*, 3205-3220.

Hodges, K. V., Hames, W. E., & Bowring, S. A. (1994). $^{40}Ar/^{39}Ar$ age gradients in micas from a high-temperature-low-pressure metamorphic terrain : Evidence for very slow cooling and implications for the interpretation of age spectra. *Geology, 22(1)*, 55-58.

Hofmann, A. W., & Giletti, B. J. (1970). Diffusion of geochronologically important nuclides in minerals under hydrothermal conditions. *Eclogae Geologicae Helvetiae, 63*, 141-150.

Hofmann, A. W., Giletti, B. J., Hinthorne, J. R., Andersen, C. A., & Comaford, D. (1974). Ion microprobe analysis of a potassium selF-diffusion experiment in biotite. *Earth and Planetary Science Letters, 24(1),* 48-52.

Holm, D. K., Dahl, P. S., & Lux, D. R. (1997). $^{40}Ar/^{39}Ar$ evidence for Middle Proterozoic (1300–1500 Ma) slow cooling of the southern Black Hills, South Dakota, midcontinent, North America : Implications for Early Proterozoic P-T evolution and post-tectonic magmatism. *Tectonics, 16(4)*, 609-622.

Hoover, W. G. (1985). Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A, 31(3),* 1695.

Huang, W. L., & Wyllie, P. J. (1981). Phase relationships of S-type granite with H_2O to 35 kbar : Muscovite granite from Harney Peak, South Dakota. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 86(B11)*, 10515-10529.

Hurley, P. M., Hughes, H., Pinson Jr, W. H., & Fairbairn, H. W. (1962). Radiogenic argon and strontium diffusion parameters in biotite at low temperatures obtained from Alpine Fault uplift in New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 26(1)*, 67-80.

Itaya, T., Hyodo, H., Tsujimori, T., Wallis, S., Aoya, M., Kawakami, T., & Gouzu, C. (2009). Regional-Scale Excess Ar wave in a Barrovian type metamorphic belt, eastern Tibetan Plateau. *Island Arc, 18(2)*, 293-305.

Itaya, T. (2020). K–Ar phengite geochronology of HP–UHP metamorphic rocks–An in–depth review–. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 115(1)*, 44-58.

Jäger, E., Niggli, E., & Wenk, E. (1967). Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen. Kuemmerly und Frey.

Jahn, B. M., Caby, R., & Monié, P. (2001). The oldest UHP eclogites of the World : age of UHP metamorphism, nature of protoliths and tectonic implications. *Chemical Geology, 178(1-4)*, 143-158.

Jónsson, H., Mills, G., & Jacobsen, K. W. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions.

Jørgensen, P., & Rosenqvist, I. T. (1963). Replacement and bonding conditions for alkali ions and hydrogen in dioctahedral and trioctahedral micas. *Norsk Geol. Tidsskr., 43*, 497-536.

Joswig, W., Takéuchi, Y., & Fuess, H. (1983). Neutron-diffraction study on the orientation of hydroxyl groups in margarite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 165(1-4)*, 295-304.

Kalinichev, A. G., Padma Kumar, P., & James Kirkpatrick, R. (2010). Molecular dynamics computer simulations of the effects of hydrogen bonding on the properties of layered double hydroxides intercalated with organic acids. *Philosophical Magazine, 90(17-18)*, 2475-2488.

Kelley, S. P., & Turner, G. (1991). Laser probe $^{40}Ar/^{39}Ar$ measurements of loss profiles within individual hornblende grains from the Giants Range Granite, northern Minnesota, USA. *Earth and Planetary Science Letters, 107(3-4)*, 634-648.

Kelley, S. P., Reddy, S. M., & Maddock, R. (1994). Laser-probe $^{40}Ar/^{39}Ar$ investigation of a pseudotachylyte and its host rock from the Outer Isles thrust, Scotland. *Geology, 22(5),* 443-446.

Kelley, S. P., & Wartho, J. A. (2000). Rapid kimberlite ascent and the significance of Ar-Ar ages in xenolith phlogopites. *Science, 289(5479)*, 609-611.

Kelley, S. (2002). Excess argon in K–Ar and Ar–Ar geochronology. *Chemical Geology, 188(1-2)*, 1-22.

Kerisit, S., Liu, C., & Ilton, E. S. (2008). Molecular dynamics simulations of the orthoclase (001)-and (010)-water interfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(6)*, 1481-1497.

Ketcham, R. A., Donelick, R. A., & Donelick, M. B. (2000). AFTSolve : A program for multi-kinetic modeling of apatite fission-track data. *Geological Materials Research, 2(1)*, 1-32.

Kirkpatrick, R. J., Kalinichev, A. G., & Wang, J. (2005). Molecular dynamics modelling of hydrated mineral interlayers and surfaces : structure and dynamics. *Mineralogical Magazine, 69(3)*, 289-308.

Kirschner, D. L., Cosca, M. A., Masson, H., & Hunziker, J. C. (1996). Staircase $^{40}Ar/^{39}Ar$ spectra of fine-grained white mica : Timing and duration of deformation and empirical constraints on argon diffusion. *Geology, 24(8)*, 747-750.

Klingsberg, C., & Roy, R. (1957). Synthesis, stability and polytypism of nickel and gallium phlogopite. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 42(9-10)*, 629-634.

Kooijman, E., Mezger, K., & Berndt, J. (2010). Constraints on the U–Pb systematics of metamorphic rutile from in situ LA-ICP-MS analysis. *Earth and Planetary Science Letters, 293(3-4)*, 321-330.

Korikovski, S. P. (1973). Biotite from metamorphic rocks of the greenschist and amphibolite facies. Translated from : Biotity iz porod zelenoslantsevoy i amfibolitovoy fatsiy metamorfizma. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, 160*, 189-192.

Kramar, N., Cosca, M. A., & Hunziker, J. C. (2001). Heterogeneous $^{40}Ar^*$ distributions in naturally deformed muscovite : in situ UV-laser ablation evidence for microstructurally controlled intragrain diffusion. *Earth and Planetary Science Letters, 192(3)*, 377-388.

Kramar, N. (2002). Microstructural controls on intragranular argon diffusion in naturally deformed muscovites. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Faculté des sciences.

Kramar, N., Cosca, M. A., Buffat, P. A., & Baumgartner, L. P. (2003). Stacking fault-enhanced argon diffusion in naturally deformed muscovite. *Geological Society, London, Special Publications, 220(1)*, 249-260.

Krogstad, E. J., & Walker, R. J. (1994). High closure temperatures of the U-Pb system in large apatites from the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 58(18)*, 3845-3853.

Kronenberg, A. K., Kirby, S. H., & Pinkston, J. (1990). Basal slip and mechanical anisotropy of biotite. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 95(B12)*, 19257-19278.

Kula, J., Spell, T. L., & Zanetti, K. A. (2010). $^{40}Ar/^{39}Ar$ analyses of artificially mixed micas and the treatment of complex age spectra from samples with multiple mica populations. Chemical Geology, 275(1-2), 67-77.

Kula, J., & Spell, T. L. (2012). Recovery of muscovite age gradients by $^{40}Ar/^{39}Ar$ vacuum furnace step-heating analysis. *Chemical Geology, 304*, 166-174.

Larentzos, J. P., Greathouse, J. A., & Cygan, R. T. (2007). An ab initio and classical molecular dynamics investigation of the structural and vibrational properties of talc and pyrophyllite. *The Journal of Physical Chemistry C, 111(34)*, 12752-12759.

Laurent, V., Scaillet, S., Jolivet, L., Augier, R., & Roche, V. (2021).^{40}Ar behaviour and exhumation dynamics in a subduction channel from multi-scale $^{40}Ar/^{39}Ar$ systematics in phengite. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 311*, 141-173.

Leach, A. R., & Leach, A. R. (2001). Molecular modelling : principles and applications. Pearson education.

Lee, J. K. W., Onstott, T. C., & Hanes, J. A. (1990). An $^{40}Ar/^{39}Ar$ investigation of the contact effects of a dyke intrusion, Kapuskasing Structural Zone, Ontario. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 105(1)*, 87-105.

Lee, J. K. W., Onstott, T. C., Cashman, K. V., Cumbest, R. J., & Johnson, D. (1991). Incremental heating of hornblende in vacuo : Implications for $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology and the interpretation of thermal histories. *Geology, 19(9)*, 872-876.

Lee, J. K. W., & Aldama, A. A. (1992). Multipath diffusion : A general numerical model. *Computers & Geosciences, 18(5)*, 531-555.

Lee, J. K. (1993). The argon release mechanisms of hornblende in vacuo. *Chemical Geology,*

106(1-2), 133-170.

Lee, J. K. (1995). Multipath diffusion in geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 120(1)*, 60-82.

Li, S., Wang, S., Chen, Y., Liu, D., Qiu, J. I., Zhou, H., & Zhang, Z. (1994). Excess argon in phengite from eclogite : Evidence from dating of eclogite minerals by Sm-Nd, Rb Sr and $^{40}Ar/^{39}Ar$ methods. *Chemical Geology, 112(3-4)*, 343-350.

Lin, J. C., & Guggenheim, S. (1983). The crystal structure of a Li, Be-rich brittle mica ; a dioctahedral-trioctahedral intermediate. *American Mineralogist, 68(1-2)*, 130-142.

Lisenbee, A. L. (1978). South Dakota-Wyoming-Montana. Laramide folding associated with basement block faulting in the western United States, 151, 165.

Liu, X., Lu, X., Wang, R., Zhou, H., & Xu, S. (2007). Interlayer structure and dynamics of alkylammonium-intercalated smectites with and without water : A molecular dynamics study. *Clays and Clay Minerals, 55(6)*, 554-564.

Liu, X., Lu, X., Wang, R., & Zhou, H. (2008). Effects of layer-charge distribution on the thermodynamic and microscopic properties of Cs-smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 72(7)*, 1837-1847.

Livi, K. J., Christidis, G. E., Árkai, P., & Veblen, D. R. (2008). White mica domain formation : A model for paragonite, margarite, and muscovite formation during prograde metamorphism. *American Mineralogist, 93(4)*, 520-527.

Loewenstein, W. (1954). The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 39(1-2)*, 92-96.

Loganathan, N., & Kalinichev, A. G. (2013). On the hydrogen bonding structure at the aqueous interface of ammonium-substituted mica : A molecular dynamics simulation. *Zeitschrift für Naturforschung A, 68(1-2)*, 91-100.

Loucks, R. R. (1991). The bound interlayer H_2O content of potassic white micas : Muscovite-hydromuscovite-hydropyrophyllite solutions. *American Mineralogist, 76(9-10)*, 1563-1579.

Lovera, O. M., Richter, F. M., & Harrison, T. M. (1989). The $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochronome-

try for slowly cooled samples having a distribution of diffusion domain sizes. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 94(B12)*, 17917-17935.

Lovera, O. M., Richter, F. M., & Harrison, T. M. (1991). Diffusion domains determined by ^{39}Ar released during step heating. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 96(B2)*, 2057-2069.

Lovera, O. M., Grove, M., Harrison, T. M., & Mahon, K. I. (1997). Systematic analysis of K-feldspar ^{40}Ar/^{39}Ar step heating results : I. Significance of activation energy determinations. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(15)*, 3171-3192.

Luisier, C., Baumgartner, L., Siron, G., Vennemann, T., & Robyr, M. (2019). H_2O content measurement in phengite by secondary ion mass spectrometry : a new set of reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research, 43(4)*, 635-646.

Lutz, T. M., & Omar, G. (1991). An inverse method of modeling thermal histories from apatite fission-track data. *Earth and Planetary Science Letters, 104(2-4)*, 181-195.

Malani, A., Ayappa, K. G., & Murad, S. (2009). Influence of hydrophilic surface specificity on the structural properties of confined water. *The Journal of Physical Chemistry B, 113(42)*, 13825-13839.

Manning, J. R. (1974). Diffusion kinetics and mechanisms in simple crystals. In Geochemical transport and kinetics (Vol. 634, p. 3). Carnegie Inst. Washington 634.

Massonne, H. J., & Schreyer, W. (1987). Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 96(2)*, 212-224.

Maurel, O., Monié, P., Respaut, J. P., Leyreloup, A. F., & Maluski, H. (2003). Pre-metamorphic ^{40}Ar/^{39}Ar and U–Pb ages in HP metagranitoids from the Hercynian belt (France). *Chemical geology, 193(3-4)*, 195-214.

McCauley, J. W., Newnham, R. E., & Gibbs, G. V. (1973). Crystal structure analysis of synthetic fluorophlogopite. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 58(3-4)*, 249-254.

McDougall, I., Mac Dougall, I., & Harrison, T. M. (1999). Geochronology and Thermochronology by the $^{40}Ar/^{39}Ar$ Method. Oxford University Press on Demand.

McNaught, A. D. (1997). Compendium of chemical terminology (Vol. 1669). Oxford : Blackwell Science.

Mehrer, H. (2007). Diffusion in solids : fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes (Vol. 155). Springer Science & Business Media.

Meleshyn, A. (2008). Two-dimensional ordering of water adsorbed on a mica surface at room temperature. *The Journal of Physical Chemistry C, 112(37)*, 14495-14500.

Melzer, S. (2000). The determination of vacancy concentrations in phlogopitic micas by IR-spectroscopy. In J Conf Abstr (Vol. 5, p. 69).

Méring, J., & Pédro, G. (1969). Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bulletin du groupe français des argiles, 21(1)*, 1-30.

Merrihue, C. M. (1965). Trace-element determinations and potassium-argon dating by mass spectroscopy of neutron-irradiated samples. *Trans Am Geophys Union, 46*, 125.

Merrihue, C., & Turner, G. (1966). Potassium-argon dating by activation with fast neutrons. *Journal of Geophysical Research, 71(11)*, 2852-2857.

Merriman, R. J., Roberts, B., & Peacor, D. R. (1990). A transmission electron microscope study of white mica crystallite size distribution in a mudstone to slate transitional sequence, North Wales, UK. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 106(1)*, 27-40.

Monié, P. (1990). Preservation of Hercynian $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages through high-pressure low-temperature Alpine metamorphism in the Western Alps. *European Journal of Mineralogy*, 343-361.

Monié, P., & Chopin, C. (1991). $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating in coesite-bearing and associated units of the Dora Maira massif, Western Alps. *European Journal of Mineralogy*, 239-262.

Morrow, C. P., Yazaydin, A. O., Krishnan, M., Bowers, G. M., Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. (2013). Structure, energetics, and dynamics of smectite clay interlayer hydration : Molecular dynamics and metadynamics investigation of Na-hectorite. *The Journal of Physical Chemistry C, 117(10)*, 5172-5187.

Mulch, A., Cosca, M., & Handy, M. (2002). In-situ UV-laser $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology of a micaceous mylonite : an example of defect-enhanced argon loss. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 142(6)*, 738-752.

Mundy, J. N. (1971). Effect of pressure on the isotope effect in sodium self-diffusion. *Physical Review B, 3(8)*, 2431.

Munoz, J. L. (1984). F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. *Micas. Review in mineralogy*, 469-494.

Nabelek, P. I., Russ-Nabelek, C., & Haeussler, G. T. (1992a). Stable isotope evidence for the petrogenesis and fluid evolution in the Proterozoic Harney Peak leucogranite, Black Hills, South Dakota. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(1)*, 403-417.

Nabelek, P. I., Russ-Nabelek, C., & Denison, J. R. (1992b). The generation and crystallization conditions of the Proterozoic Harney Peak leucogranite, Black Hills, South Dakota, USA : petrologic and geochemical constraints. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 110(2)*, 173-191.

Nabelek, P. I., & Ternes, K. (1997). Fluid inclusions in the Harney Peak Granite, Black Hills, South Dakota, USA : Implications for solubility and evolution of magmatic volatiles and crystallization of leucogranite magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 61(7)*, 1447-1465.

Nabelek, P. I., Sirbescu, M., & Liu, M. (1999). Petrogenesis and tectonic context of the Harney Peak Granite, Black Hills, South Dakota. *Rocky Mountain Geology, 34(2)*, 165-181.

Neusser, G., Abart, R., Fischer, F. D., Harlov, D., & Norberg, N. (2012). Experimental Na/K exchange between alkali feldspar and an NaCl–KCl salt melt : chemically induced fracturing and element partitioning. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 164(2)*, 341-358.

Niu, J. N., Qiang, Y. H., & Wang, Z. H. (2010). Energy Minimization Modeling of Fluorine Substitution for Interlayer Hydroxyl in Kaolinite. *Acta Physico-Chimica Sinica, 26(6)*, 1541-1551.

Noda, T., & Ushiro, M. (1964). Hydrothermal synthesis of fluorinehydroxyl-phlogopite : Part II. Relationship between the fluorine content, lattice constants, and the conditions of synthesis

of fluorine-hydroxyl-phlogopite. *Geochemistry International, 1*, 96-104.

Noe, D. C., & Veblen, D. R. (1999). Mottled contrast in TEM images of mica crystals. *American Mineralogist, 84(11-12)*, 1932-1938.

Norton, J. J., & Redden, J. A. (1990). Relations of zoned pegmatites to other pegmatites, granite, and metamorphic rocks in the southern Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist, 75(5-6)*, 631-655.

Norwood, C. B. (1974). Radiogenic argon diffusion in the biotite micas. Doctoral dissertation, Brown University.

Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics, 81(1)*, 511-519.

Onstott, T. C., Phillips, D., & Pringle-Goodell, L. (1991). Laser microprobe measurement of chlorine and argon zonation in biotite. *Chemical Geology, 90(1-2)*, 145-168.

Ortega-Castro, J., Hernández-Haro, N., Timón, V., Sainz-Díaz, C. I., & Hernández-Laguna, A. (2010). High-pressure behavior of $2M_1$ muscovite. *American Mineralogist, 95(2-3)*, 249-259.

Padma Kumar, P., Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. (2006). Hydration, swelling, interlayer structure, and hydrogen bonding in organolayered double hydroxides : Insights from molecular dynamics simulation of citrate-intercalated hydrotalcite. *The Journal of Physical Chemistry B, 110(9)*, 3841-3844.

Pavese, A., Levy, D., Curetti, N., Diella, V., Fumagalli, P., & Sani, A. (2003). Equation of state and compressibility of phlogopite by in-situ high-pressure X-ray powder diffraction. *European Journal of Mineralogy, 15(3)*, 455-463.

Petrishcheva, E., Rieder, M., Predan, J., Fischer, F. D., Giester, G., & Abart, R. (2019). Diffusion-controlled crack propagation in alkali feldspar. *Physics and Chemistry of Minerals, 46(1)*, 15-26.

Phillips, D., & Onstott, T. C. (1988). Argon isotopic zoning in mantle phlogopite. *Geology, 16(6)*, 542-546.

Phillips, D. (1991). Argon isotope and halogen chemistry of phlogopite from South African kimberlites : a combined step-heating, laser probe, electron microprobe and TEM study. *Chemical Geology : Isotope Geoscience Section, 87(2)*, 71-98.

Pignatelli, I. (2011). Etude cristallographique et cristallochimique des polytypes à longue péridode de micas. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1.

Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of computational physics, 117(1)*, 1-19.

Purdy, J. W., & Jager, E. (1976). K-Ar ages on rock forming minerals from the Central Alps. Mem. 1st. Geol. Min. Univ. Padova, 30, 31.

Putnis, A. (2009). Mineral replacement reactions. *Reviews in mineralogy and geochemistry, 70(1)*, 87-124.

Radoslovich, E. W. (1960). The structure of muscovite, KAl2 (Si3Al) O10 (OH) 2. *Acta Crystallographica, 13(11)*, 919-932.

Radoslovich, E. W. (1963). The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. V. Composition limits. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 48(3-4)*, 348-367.

Ramsdell, L. S. (1947). Studies on silicon carbide. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 32(1-2)*, 64-82.

Rapaport, D. C. (2004). The art of molecular dynamics simulation. Cambridge university press.

Ratté, J. C. (1986). Geologic map of the Medicine Mountain Quadrangle, Pennington County, South Dakota (No. 1654).

Redden, J. A., Norton, J. J., & McLaughlin, R. J. (1982). Geology of the Harney Peak Granite, Black Hills, South Dakota. *US Geological Survey*, 82-481.

Redden, J. A., Peterman, Z. E., Zartman, R. E., & DeWitt, E. (1990). U-Th-Pb geochronology and preliminary interpretation of Precambrian tectonic events in the Black Hills, South Dakota. The Early Proterozoic Trans-Hudson Orogen of North America : Geological Association of Canada Special Paper, 37, 229-251.

Redhammer, G. J., Dachs, E., & Amthauer, G. (1995). Mössbauer spectroscopic and X-ray powder diffraction studies of synthetic micas on the join annite $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ - phlogopite $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$. *Physics and Chemistry of Minerals, 22(5)*, 282-294.

Rein, G., & Mehrer, H. (1982). Effect of hydrostatic pressure and temperature on the self-diffusion rate in single crystals of silver and gold. *Philosophical Magazine A, 45(3)*, 467-492.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y. S., Frank-Kamenetskii, V. A., Gottardi, G., Guggenheim, S., ... & Wones, D. R. (1998). Nomenclature of the micas. *Clays and clay minerals, 46(5)*, 586-595. Riley, G. H. (1970). Isotopic discrepancies in zoned pegmatites, Black Hills, South Dakota. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 34(6)*, 713-725.

Robbins, C. S. (1972). Radiogenic argon diffusion in muscovite under hydrothermal conditions. M. Sc. Thesis, Brown Univ., Providence, RI, 88.

Rockhold, J. R., Nabelek, P. I., & Glascock, M. D. (1987). Origin of rhythmic layering in the Calamity Peak satellite pluton of the Harney Peak Granite, South Dakota : The role of boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(3)*, 487-496.

Rodrıguez, J., Cosca, M. A., Ibarguchi, J. G., & Dallmeyer, R. D. (2003). Strain partitioning and preservation of $^{40}Ar/^{39}Ar$ ages during Variscan exhumation of a subducted crust (Malpica–Tui complex, NW Spain). *Lithos, 70(3-4)*, 111-139.

Ruiz Pestana, L., Kolluri, K., Head-Gordon, T., & Lammers, L. N. (2017). Direct exchange mechanism for interlayer ions in non-swelling clays. *Environmental science & technology, 51(1)*, 393-400.

Rummel, G., Zumkley, T., Eggersmann, M., Freitag, K., & Mehrer, H. (1995). Diffusion of implanted 3d-transition elements in aluminium. Pt. 1. Temperature dependence. *Zeitschrift für Metallkunde*, 86.

Sanz, J., & Stone, W. E. E. (1979). NMR study of micas ; II, Distribution of Fe^{2+}, F^- and OH^- in the octahedral sheet of phlogopites. *American Mineralogist, 64(1-2)*, 119-126.

Saxena, S. K. (1973). Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Springer Science & Business Media.

Scaillet, S., Féraud, G., Lagabrielle, Y., Ballevre, M., & Ruffet, G. (1990). $^{40}Ar/^{39}Ar$ laser-probe dating by step heating and spot fusion of phengites from the Dora Maira nappe of the western Alps, Italy. *Geology, 18(8)*, 741-744.

Scaillet, S., Feraud, G., Ballevre, M., & Amouric, M. (1992). MgFe and [(Mg,Fe) Si-Al_2] compositional control on argon behaviour in high-pressure white micas : A $^{40}Ar/^{39}Ar$ continuous laser-probe study from the Dora-Maira nappe of the internal western Alps, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(7)*, 2851-2872.

Scaillet, S. (1996). Excess $^{40}Ar/$ transport scale and mechanism in high-pressure phengites : A case study from an eclogitized metabasite of the Dora-Maira nappe, western Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(6)*, 1075-1090.

Scaillet, S., Cuney, M., De Veslud, C. L. C., Cheilletz, A., & Royer, J. J. (1996). Cooling pattern and mineralization history of the Saint Sylvestre and western Marche leucogranite pluton, French Massif Central : II. Thermal modelling and implications for the mechanisms of uranium mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(23)*, 4673-4688.

Scaillet, S. (1998). K-Ar ($^{40}Ar/^{39}Ar$) geochronology of ultrahigh pressure rocks. In When continents collide : Geodynamics and geochemistry of ultrahigh-pressure rocks (pp. 161-201). Springer, Dordrecht.

Scaillet, S. (2000). Numerical error analysis in $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating. *Chemical Geology, 162(3-4)*, 269-298.

Scheidl, K. S., Schaeffer, A. K., Petrishcheva, E., Habler, G., Fischer, F. D., Schreuer, J., & Abart, R. (2014). Chemically induced fracturing in alkali feldspar. *Physics and Chemistry of Minerals, 41(1)*, 1-16.

Schertl, H. P., & Hammerschmidt, K. (2016). Tracking the incidence of excess argon in white mica Ar–Ar data from UHP conditions to upper crustal levels in the Dora-Maira Massif, Western Alps. *European Journal of Mineralogy, 28(6)*, 1255-1275.

Schleder, G. R., Padilha, A. C., Acosta, C. M., Costa, M., & Fazzio, A. (2019). From DFT to machine learning : recent approaches to materials science–a review. *Journal of Physics : Materials, 2(3)*, 032001.

Serratosa, J. M., Rausell-Colom, J. A., & Sanz, J. (1984). Charge density and its distribution in phyllosilicates : effect on the arrangement and reactivity of adsorbed species. *Journal of molecular catalysis, 27(1-2)*, 225-234.

Shau, Y. H., Feather, M. E., Essene, E. J., & Peacor, D. R. (1991). Genesis and solvus relations of submicroscopically intergrown paragonite and phengite in a blueschist from northern California. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 106(3)*, 367-378.

Shea, W. T., & Kronenberg, A. K. (1992). Rheology and deformation mechanisms of an isotropic mica schist. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth, 97(B11)*, 15201-15237.

Sherlock, S., Kelley, S., Inger, S., Harris, N., & Okay, A. (1999). ^{40}Ar-^{39}Ar and Rb-Sr geochronology of high-pressure metamorphism and exhumation history of the Tavsanli Zone, NW Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 137(1)*, 46-58.

Sidorenko, O. V., Zvyagin, B. B., & Soboleva, S. V. (1975). Crystal structure refinement for 1M dioctahedral mica. *Soviet physics, Crystallography, 20*, 332-335.

Sidorenko, O. V., Zvyagin, B. B., & Soboleva, S. V. (1977). Crystal structure of 3T paragonite. *Soviet physics, Crystallography, 22*, 517-519.

Sio, C. K. I., Dauphas, N., Teng, F. Z., Chaussidon, M., Helz, R. T., & Roskosz, M. (2013). Discerning crystal growth from diffusion profiles in zoned olivine by in situ Mg–Fe isotopic analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 123*, 302-321.

Sirbescu, M. L. C., & Nabelek, P. I. (2003). Crystallization conditions and evolution of magmatic fluids in the Harney Peak Granite and associated pegmatites, Black Hills, South Dakota—Evidence from fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(13)*, 2443-2465.

Sletten, V. W., & Onstott, A. T. (1998). The effect of the instability of muscovite during in vacuo heating on ^{40}Ar/^{39}Ar step-heating spectra. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(1)*, 123-141.

Södervall, U., Lodding, A., & Gust, W. (1990). Activation Volumes of Impurity Diffusion in Silicon. In Defect and Diffusion Forum (Vol. 66, pp. 415-420). Trans Tech Publications Ltd.

Steiger, R. H., & Jäger, E. (1977). Subcommission on geochronology : convention on the use of decay constants in geo-and cosmochronology. *Earth and planetary science letters, 36(3)*, 359-362.

Stewart, J. J. (1990). MOPAC : a semiempirical molecular orbital program. *Journal of computer-aided molecular design, 4(1)*, 1-103.

Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., & Wilson, K. R. (1982). A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics, 76(1)*, 637-649.

Szczerba, M., Derkowski, A., Kalinichev, A. G., & Środoń, J. (2015). Molecular modeling of the effects of ^{40}Ar recoil in illite particles on their K–Ar isotope dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 159*, 162-176.

Tao, L., Xiao-Feng, T., Yu, Z., & Tao, G. (2010). Swelling of K^+, Na^+ and Ca^{2+}-montmorillonites and hydration of interlayer cations : a molecular dynamics simulation. *Chinese Physics B, 19(10)*, 109101.

Tardy, Y., & Fritz, B. (1981). An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals. *Clay minerals, 16(4)*, 361-373.

Teich-McGoldrick, S. L., Greathouse, J. A., & Cygan, R. T. (2012). Molecular dynamics simulations of structural and mechanical properties of muscovite : Pressure and temperature effects. *The Journal of Physical Chemistry C, 116(28)*, 15099-15107.

Terry, M. P., & Friberg, L. V. M. (1990). Pressure-temperature-time path related to the thermotectonic evolution of an Early Proterozoic metamorphic terrane, Black Hills, South Dakota. G*eology, 18(8)*, 786-789.

Thürer, A., Rummel, G., Zumkley, T., Freitag, K., & Mehrer, H. (1995). Temperature and pressure dependence of Ge diffusion in aluminium. *Physica status solidi (a), 149(2)*, 535-547.

Timón, V., Praveen, C. S., Escamilla-Roa, E., & Valant, M. (2013). Hybrid density functional based study on the band structure of trioctahedral mica and its dependence on the

variation of Fe^{2+} content. *Journal of Molecular Graphics and Modelling, 44*, 129-135.

Tokiwai, K. A. Z. U. Y. O., & Nakashima, S. (2007). Dehydration behaviour of muscovite by in situ infrared microspectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 71*, A1026.

Tombolini, F., Brigatti, M. F., Marcelli, A., Cibin, G., Mottana, A., & Giuli, G. (2002). Local and average Fe distribution in trioctahedral micas : Analysis of Fe K-edge XANES spectra in the phlogopite-annite and phlogopite-tetra-ferriphlogopite joins on the basis of single-crystal XRD refinements. *European Journal of Mineralogy, 14(6)*, 1075-1085.

Tonarini, S., Villa, I. M., Oberli, F., Meier, M., Spencer, D. A., Pognante, U., & Ramsay, J. G. (1993). Eocene age of eclogite metamorphism in Pakistan Himalaya : Implications for India-Eurasia collision. *Terra nova, 5(1)*, 13-20.

Van Duin, A. C., Dasgupta, S., Lorant, F., & Goddard, W. A. (2001). ReaxFF : a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A, 105(41)*, 9396-9409.

Veblen, D. R. (1983). Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite, and kaolinite. *American Mineralogist, 68(5-6)*, 566-580.

Velde, B. (1965). Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 50(3-4)*, 436-449.

Velde, B. (1966). Upper stability of muscovite. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 51(5-6)*, 924-929.

Velde, B. (1967). Si^{+4} content of natural phengites. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 14(3)*, 250-258.

Villa, I. M., & Puxeddu, M. (1994). Geochronology of the Larderello geothermal field : new data and the "closure temperature" issue. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 115(4)*, 415-426.

Villa, I. M. (2010). Disequilibrium textures versus equilibrium modelling : geochronology at the crossroads. *Geological Society, London, Special Publications, 332(1)*, 1-15.

Villa, I. M. (2016). Diffusion in mineral geochronometers : Present and absent. *Chemical Geology, 420*, 1-10.

Villa, I. M. (2021). The in vacuo release of Ar from minerals : 1. Hydrous minerals. *Chemical Geology, 564*, 120076.

Vineyard, G. H. (1957). Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 3(1-2)*, 121-127.

Voter, A. F., Montalenti, F., & Germann, T. C. (2002). Extending the time scale in atomistic simulation of materials. *Annual review of materials research, 32(1)*, 321-346.

Vysotskii, S. V., Budnitskii, S. Y., Rasskazov, S. V., Ignat'ev, A. V., Velivetskaya, T. A., & Karabtsov, A. A. (2011). Preservation of radiogenic argon in mantle micas in situ : Dating of deep seated inclusions from the Shavaryn-Tsaram Paleovolcano, Mongolia. In Doklady Earth Sciences (Vol. 440, No. 2, pp. 1423-1426). SP MAIK Nauka/Interperiodica.

Wagner, G. A., GA, W., & GM, R. (1975). Cooling ages derived by apatite fission-track, mica Rb-Sr and K-Ar dating : the uplift and cooling history of the Central Alps. *Mem Instit Geol Mn Univ Padova 30*, 1-27.

Wander, M. C., & Clark, A. E. (2008). Structural and dielectric properties of quartz-water interfaces. The Journal of Physical Chemistry C, 112(50), 19986-19994.

Wang, G. F., & Banno, S. (1987). Non-stoichiometry of interlayer cations in micas from low-to middle-grade metamorphic rocks in the Ryoke and the Sanbagawa belts, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology, 97(3)*, 313-319.

Wang, K., Lu, X., & Brodholt, J. P. (2020). Diffusion of noble gases in subduction zone hydrous minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 291*, 50-61.

Warren, C. J., Hanke, F., & Kelley, S. P. (2012). When can muscovite $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating constrain the timing of metamorphic exhumation ? *Chemical Geology, 291*, 79-86.

Wartho, J. A., Dodson, M. H., Rex, D. C., & Guise, P. G. (1991). Mechanisms of Ar release from Himalayan metamorphic hornblende. *American Mineralogist, 76(7-8)*, 1446-1448.

Watson, E. B., & Cherniak, D. J. (1997). Oxygen diffusion in zircon. *Earth and Planetary Science Letters, 148(3-4)*, 527-544.

Webster, J. D. (1992). Water solubility and chlorine partitioning in Cl-rich granitic systems :

Effects of melt composition at 2 kbar and 800 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(2)*, 679-687.

Weertman, J. (1970). The creep strength of the Earth's mantle. *Reviews of Geophysics, 8(1)*, 145-168.

Westcott, M. R. (1966). Loss of argon from biotite in a thermal metamorphism. *Nature, 210(5031)*, 83-84.

White, J. A. (1999). Lennard-Jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations. *The Journal of chemical physics, 111(20)*, 9352-9356.

White, J. L., & Burns, A. F. (1963). Infrared spectra of hydronium ion in micaceous minerals. *Science, 141(3583)*, 800-801.

Wijbrans, J. R., & McDougall, I. (1988). Metamorphic evolution of the Attic Cycladic Metamorphic Belt on Naxos (Cyclades, Greece) utilizing $^{40}Ar/^{39}Ar$ age spectrum measurements. *Journal of Metamorphic Geology*, 6(5), 571-594.

Wones, D. R. (1963). Physical properties of synthetic biotites on the join phlogopite-annite. *American Mineralogist : Journal of Earth and Planetary Materials, 48(11-12)*, 1300-1321.

Wright, N., Layer, P. W., & York, D. (1991). New insights into thermal history from single grain $^{40}Ar/^{39}Ar$ analysis of biotite. *Earth and Planetary Science Letters, 104(1)*, 70-79.

Wunder, B., & Melzer, S. (2002). Interlayer vacancy characterization of synthetic phlogopitic micas by IR spectroscopy. *European Journal of Mineralogy, 14(6)*, 1129-1138.

Yoder, H. S., & Eugster, H. P. (1954). Phlogopite synthesis and stability range. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 6(4)*, 157-185.

Yoder, H. S., & Eugster, H. P. (1955). Synthetic and natural muscovites. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 8(5-6)*, 225-280.

Yu, C. J., Choe, S. H., Jang, Y. M., Jang, G. H., & Pae, Y. H. (2016). First-principles study of organically modified muscovite mica with ammonium (NH^{4+}) or methylammonium (CH_3NH^{3+}) ion. *Journal of Materials Science, 51(24)*, 10806-10818.

Yund, R. A., & Anderson, F. T. (1978). The effect of fluid pressure on oxygen isotope exchange between feldspar and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 42(3)*, 235-239.

Yund, R. A., Smith, B. M., & Tullis, J. (1981). Dislocation-assisted diffusion of oxygen in albite. Physics and Chemistry of Minerals, 7(4), 185-189.

Yund, R. A., Quigley, J., & Tullis, J. (1989). The effect of dislocations on bulk diffusion in feldspars during metamorphism. *Journal of metamorphic Geology, 7(3)*, 337-341.

Yurimoto, H., Morioka, M., & Nagasawa, H. (1989). Diffusion in single crystals of melilite : I. Oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(9)*, 2387-2394.

Zeitler, P. K., Johnson, N. M., Naeser, C. W., & Tahirkheli, R. A. (1982). Fission-track evidence for Quaternary uplift of the Nanga Parbat region, Pakistan. *Nature, 298(5871)*, 255-257.

Zhang, Y. (2010). Diffusion in minerals and melts : theoretical background. *Reviews in mineralogy and geochemistry, 72(1)*, 5-59.

Zhoukhlistov, A. P., Zvyagin, B. B., Soboleva, S. T., & Fedotov, A. F. (1973). The crystal structure of the dioctahedral mica $2M_2$ determined by high voltage electron diffraction. C*lays and Clay Minerals, 21(6)*, 465-470.

Zimmerman, J. L. (1972). L'eau et les gaz dans les principales familles de silicates. *Sciences de la Terre, Memoire, 22*, 1-188.

Zussman, J. (1979). The crystal chemistry of the micas. *Bulletin de Mineralogie, 102(1)*, 5-13.

Annexes

Annexe A

Datation $^{40}Ar/^{39}Ar$

A.1 Protocole analytique

Les analyses $^{40}Ar/^{39}Ar$ ont été réalisées à la « Plateforme Argon-Argon » de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans sous la direction de Stéphane Scaillet et avec l'aide de Florian Duval et Angelo Mottolese. Les échantillons ont été chargés sur un porte échantillon, lui-même introduit dans une chambre ouverte sur la ligne d'extraction. La ligne a été préalablement étuvée à environ 200 °C pendant environs 60 heures pour d'une part éliminer l'argon atmosphérique absorbé à la surface des échantillons et d'autre part purifier la ligne de l'air introduit pendant le chargement afin de réduire les niveaux de blanc. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un laser ablation UV CETAC technologie LSX213-G2 fonctionnant à une fréquence de 20 Hz. Un diamètre de 35 µm a été utilisé pour chaque ablation. Le gaz extrait a été purifié pendant 6 minutes en utilisant deux getters GP50 SAES® refroidis à l'air à 250 °C et équipés de deux filaments Ta maintenus à 1500 °C, et un piège froid maintenu à -127 °C, avant d'être admis dans un spectromètre de masse Helix-SFT Thermo Scientific à gaz noble fonctionnant avec une résolution de masse supérieure à 750. Dans le spectromètre de masse, le gaz est ionisé et les différents isotopes d'argon (^{36}Ar, ^{37}Ar, ^{38}Ar, ^{39}Ar et ^{40}Ar) ainsi que le ^{35}Cl sont mesurés via un multiplicateur d'électrons. Les mesures sur les isotopes ont été corrigées des interférences isotopiques induites par le potassium et le calcium, de la discrimination de masse et de la contamination en argon atmosphérique. Une analyse de blanc a été réalisée entre chaque analyse d'échantillon dans des conditions identiques. Les valeurs typiques étaient 0.1 à 0.05 fA pour l'^{39}Ar

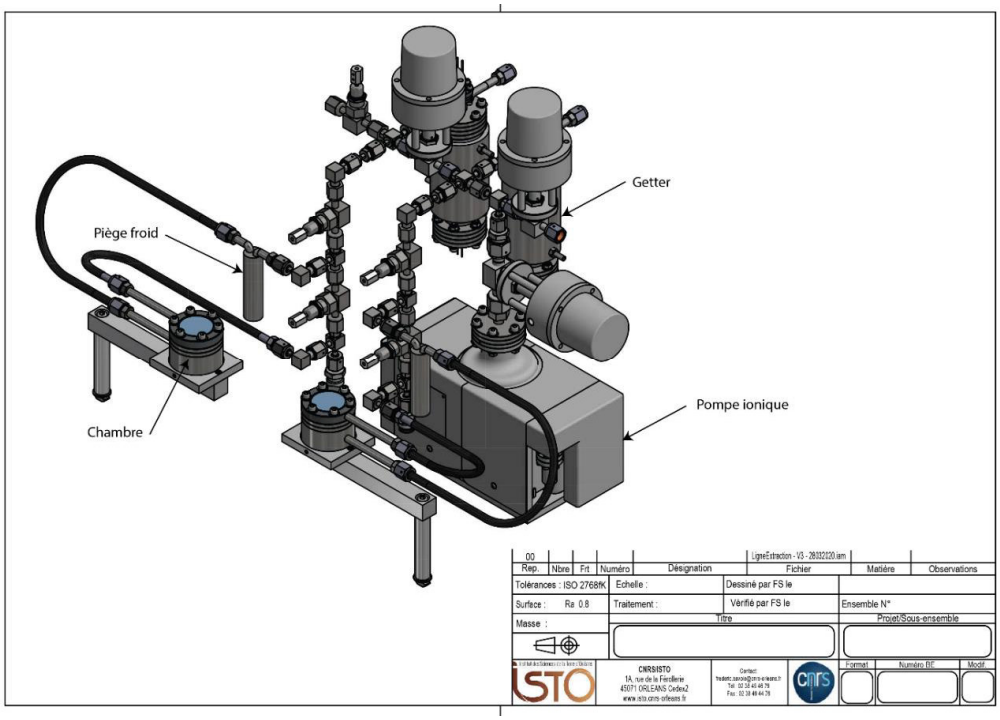


FIG. A.1 – *Ligne d'extraction $^{40}Ar/^{39}Ar$ à l'ISTO.*

et ~ 0.001 fA les autres isotopes d'argon. La régression des données et les calculs et corrections d'âge ont été appliqués selon Scaillet (2000). Les données $^{40}Ar/^{39}Ar$ régressées sont présentées ci-dessus sous forme de tableau. Les erreurs d'âge individuelles sont notées à $\pm$ 1σ et incluent la propagation de toutes les incertitudes instrumentales et procédurales. Chaque tableau est accompagné d'une figure montrant la position des points d'ablation dans le cristal.

A.2 Tableaux d'analyses $^{40}Ar/^{39}Ar$

HP-10D(M3)

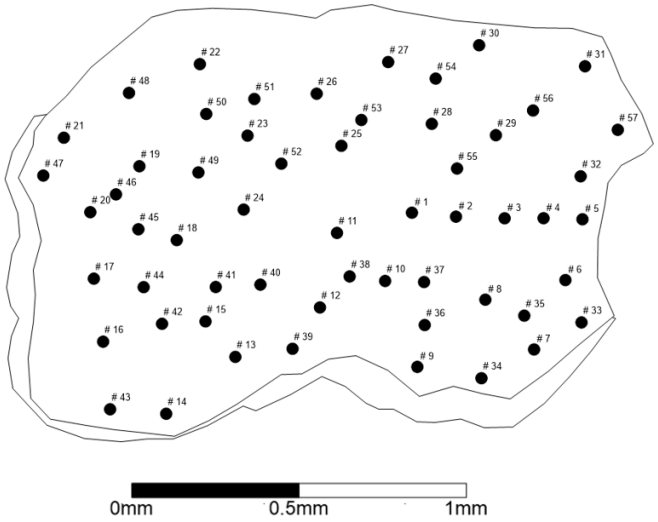


FIG. A.2 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-10D (M3).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP10D (M3)		J = .2709E-02 ± .2768E-04			
# 1	4.95E-06	-1.01E-03 ± 5.40E-03	5.36E-01 ± 3.54E-01	-1.11E-02 ± 4.10E-03	100.1	532.5 ± 12.7	1.611 ± 0.025
# 2	5.12E-06	1.77E-02 ± 5.48E-03	2.56E-02 ± 3.27E-01	-1.13E-02 ± 3.97E-03	99.1	558.0 ± 11.9	1.662 ± 0.023
# 3	4.51E-06	-3.41E-03 ± 6.02E-03	6.93E-01 ± 4.24E-01	-8.77E-03 ± 4.51E-03	100.2	550.6 ± 10.8	1.647 ± 0.021
# 4	4.72E-06	6.35E-03 ± 6.42E-03	1.25E-01 ± 3.28E-01	6.73E-03 ± 5.47E-03	99.7	536.3 ± 13.6	1.619 ± 0.027
# 5	5.47E-06	5.42E-03 ± 5.13E-03	5.52E-02 ± 2.94E-01	2.85E-03 ± 4.29E-03	99.7	453.6 ± 11.4	1.446 ± 0.025
# 6	2.33E-06	-3.10E-02 ± 1.19E-02	1.89E+00 ± 5.41E+00	-3.11E-03 ± 8.53E-03	102.0	475.0 ± 15.5	1.492 ± 0.033
# 7	1.29E-06	-1.59E-02 ± 2.20E-02	-4.32E+00 ± 9.70E+00	5.76E-03 ± 1.56E-02	100.9	509.7 ± 29.4	1.565 ± 0.060
# 8	1.96E-06	-1.33E-02 ± 1.42E-02	5.30E+00 ± 6.27E+00	-9.73E-03 ± 9.89E-03	100.7	553.3 ± 21.7	1.652 ± 0.043
# 9	1.24E-06	8.25E-03 ± 2.55E-02	5.27E+00 ± 1.05E+01	-1.37E-02 ± 1.71E-02	99.4	418.0 ± 26.0	1.366 ± 0.060
# 10	2.25E-06	3.89E-03 ± 1.30E-02	1.46E-02 ± 5.90E+00	9.39E-04 ± 8.79E-03	99.8	536.6 ± 17.4	1.619 ± 0.035
# 11	2.57E-06	6.79E-04 ± 1.14E-02	1.04E+01 ± 5.26E+00	7.43E-04 ± 7.89E-03	100.0	527.9 ± 16.8	1.602 ± 0.034
# 12	2.41E-06	-1.65E-02 ± 1.36E-02	-7.30E-01 ± 5.49E+00	7.57E-03 ± 8.27E-03	101.1	449.9 ± 13.4	1.438 ± 0.030
# 13	2.27E-06	-1.98E-03 ± 1.47E-02	-2.05E+00 ± 5.77E+00	2.79E-03 ± 9.40E-03	100.2	388.8 ± 10.8	1.298 ± 0.026
# 14	1.38E-06	5.85E-03 ± 2.45E-02	1.12E+01 ± 1.31E+01	-1.75E-02 ± 1.43E-02	99.7	491.3 ± 24.0	1.527 ± 0.050
# 15	2.14E-06	1.08E-02 ± 1.52E-02	5.70E+00 ± 6.08E+00	-1.31E-04 ± 9.47E-03	99.3	470.9 ± 15.8	1.484 ± 0.034
# 16	2.30E-06	-1.69E-03 ± 1.41E-02	8.82E+00 ± 6.12E+00	2.95E-03 ± 8.78E-03	100.1	446.5 ± 12.1	1.430 ± 0.027
# 17	2.75E-06	3.18E-03 ± 1.23E-02	-7.96E-01 ± 5.09E+00	5.50E-03 ± 8.21E-03	99.8	392.4 ± 9.8	1.307 ± 0.023
# 18	2.34E-06	1.94E-03 ± 1.43E-02	3.76E-01 ± 6.11E+00	-4.93E-03 ± 8.74E-03	99.9	494.4 ± 13.7	1.533 ± 0.029
# 19	2.49E-06	9.74E-03 ± 1.32E-02	-3.76E-01 ± 5.82E+00	-7.66E-03 ± 8.80E-03	99.5	522.3 ± 14.4	1.590 ± 0.029
# 20	2.46E-06	-8.77E-03 ± 1.32E-02	1.51E+01 ± 5.70E+00	-1.09E-03 ± 8.83E-03	100.5	514.5 ± 13.8	1.575 ± 0.028
# 21	2.58E-06	-1.86E-03 ± 1.28E-02	4.32E+00 ± 5.73E+00	-4.20E-03 ± 7.97E-03	100.1	478.6 ± 12.9	1.500 ± 0.028
# 22	2.14E-06	-1.14E-02 ± 1.52E-02	2.31E+00 ± 6.60E+00	9.25E-03 ± 9.69E-03	100.6	536.8 ± 16.1	1.620 ± 0.032
# 23	2.38E-06	4.60E-03 ± 1.39E-02	5.84E-01 ± 6.01E+00	8.99E-03 ± 8.98E-03	99.8	539.7 ± 14.3	1.626 ± 0.028
# 24	2.27E-06	7.43E-01 ± 2.66E-02	8.23E+00 ± 6.32E+00	-3.19E-02 ± 1.25E-02	70.7	529.8 ± 15.3	1.606 ± 0.031
# 25	2.53E-06	-2.26E-04 ± 1.33E-02	-6.29E+00 ± 5.16E+00	3.71E-03 ± 7.77E-03	100.0	495.9 ± 12.9	1.536 ± 0.027
# 26	2.51E-06	1.34E-02 ± 8.47E-03	-4.77E+00 ± 5.43E+00	-4.10E-03 ± 7.63E-03	99.2	493.7 ± 8.9	1.532 ± 0.019
# 27	2.69E-06	-4.38E-03 ± 8.03E-03	5.96E+00 ± 5.60E+00	6.82E-03 ± 8.07E-03	100.3	509.3 ± 8.1	1.564 ± 0.017

# 28	2.49E-06	1.52E-03	±	9.33E-03	9.00E-01	±	5.68E+00	4.98E-04	±	8.62E-03	99.9	533.9	±	9.9	1.614	± 0.020
# 29	2.76E-06	9.71E-03	±	8.10E-03	-4.78E+00	±	5.20E+00	-2.05E-03	±	7.46E-03	99.5	550.0	±	10.2	1.646	± 0.020
# 30	2.67E-06	5.34E-03	±	8.38E-03	-1.14E+00	±	5.48E+00	8.95E-03	±	8.10E-03	99.7	501.4	±	8.3	1.548	± 0.017
# 31	2.82E-06	7.15E-03	±	8.77E-03	6.11E+00	±	5.29E+00	6.29E-03	±	7.16E-03	99.6	512.8	±	7.2	1.571	± 0.015
# 32	3.30E-06	4.68E-03	±	6.73E-03	5.39E+00	±	4.64E+00	-5.24E-03	±	6.33E-03	99.7	525.0	±	6.8	1.596	± 0.014
# 33	3.51E-06	-8.09E-05	±	7.19E-03	5.09E-01	±	4.13E+00	-4.72E-03	±	5.85E-03	100.0	497.4	±	6.0	1.539	± 0.013
# 34	1.54E-06	1.53E+00	±	4.64E-02	2.35E+00	±	9.29E+00	1.66E-02	±	1.67E-02	52.0	490.4	±	14.5	1.525	± 0.030
# 35	2.22E-06	-4.53E-05	±	1.04E-02	7.14E+00	±	6.51E+00	1.64E-03	±	8.74E-03	100.0	550.5	±	10.3	1.647	± 0.020
# 36	2.26E-06	2.11E-02	±	1.03E-02	-5.51E+00	±	5.81E+00	-6.65E-04	±	8.38E-03	98.8	493.2	±	7.8	1.531	± 0.016
# 37	2.54E-06	-3.96E-03	±	9.20E-03	-3.43E+00	±	5.46E+00	-8.45E-03	±	7.45E-03	100.2	540.0	±	8.9	1.626	± 0.018
# 38	2.59E-06	-4.29E-03	±	8.13E-03	6.10E+00	±	5.36E+00	2.79E-03	±	7.24E-03	100.2	507.0	±	10.0	1.559	± 0.021
# 39	2.52E-06	1.06E-02	±	7.90E-03	-8.30E-01	±	5.78E+00	1.40E-03	±	7.86E-03	99.2	392.9	±	9.1	1.308	± 0.022
# 40	2.29E-06	3.23E-03	±	8.75E-03	-4.71E+00	±	6.01E+00	2.99E-03	±	8.79E-03	99.8	469.4	±	10.1	1.480	± 0.022
# 41	2.18E-06	7.04E-02	±	1.02E-02	6.79E+00	±	6.50E+00	1.49E-03	±	8.71E-03	96.1	517.8	±	11.3	1.581	± 0.023
# 42	2.12E-06	-1.87E-02	±	9.75E-03	3.93E+00	±	6.81E+00	-1.48E-03	±	8.87E-03	101.3	426.7	±	9.6	1.386	± 0.022
# 43	2.51E-06	-1.80E-02	±	9.39E-03	7.37E+00	±	5.62E+00	2.93E-03	±	8.17E-03	101.2	438.4	±	8.6	1.412	± 0.019
# 44	2.11E-06	-1.24E-03	±	1.11E-02	-2.24E+00	±	6.40E+00	-1.17E-03	±	1.23E-02	100.1	436.7	±	11.0	1.408	± 0.025
# 45	2.53E-06	1.61E-02	±	8.37E-03	-1.16E+00	±	5.55E+00	-7.42E-03	±	7.88E-03	99.1	531.7	±	11.1	1.609	± 0.022
# 46	2.54E-06	4.93E-03	±	8.35E-03	4.47E+00	±	5.69E+00	7.49E-03	±	7.71E-03	99.7	524.4	±	10.8	1.595	± 0.022
# 47	2.85E-06	5.69E-03	±	6.77E-03	-1.58E+00	±	4.86E+00	1.09E-03	±	6.53E-03	99.6	452.7	±	7.4	1.444	± 0.016
# 48	2.60E-06	5.60E-03	±	8.49E-03	3.51E+00	±	5.68E+00	1.29E-04	±	8.24E-03	99.7	499.2	±	9.8	1.543	± 0.020
# 49	2.44E-06	6.49E-03	±	9.02E-03	-1.34E+00	±	5.96E+00	-2.12E-03	±	8.36E-03	99.6	536.6	±	10.4	1.619	± 0.021
# 50	2.47E-06	1.42E+00	±	3.41E-02	-7.83E-02	±	5.58E+00	-5.12E-03	±	1.53E-02	57.0	556.7	±	13.0	1.659	± 0.025
# 51	2.29E-06	2.29E-02	±	1.03E-02	5.04E+00	±	6.30E+00	-5.44E-03	±	8.78E-03	98.7	524.2	±	11.8	1.594	± 0.024
# 52	2.36E-06	3.61E-03	±	9.75E-03	1.46E+00	±	5.95E+00	-7.28E-03	±	8.23E-03	99.8	525.9	±	11.3	1.598	± 0.023
# 53	2.39E-06	-2.61E-03	±	1.08E-02	4.14E-01	±	5.98E+00	-2.71E-03	±	8.84E-03	100.2	502.1	±	11.0	1.549	± 0.023
# 54	2.39E-06	-7.71E-03	±	9.84E-03	1.23E+00	±	6.66E+00	-8.82E-03	±	8.58E-03	100.4	546.5	±	11.9	1.639	± 0.023
# 55	2.40E-06	-4.39E-03	±	9.82E-03	-9.35E-01	±	6.16E+00	-9.58E-04	±	8.38E-03	100.2	538.5	±	12.3	1.623	± 0.024
# 56	2.43E-06	3.61E-03	±	9.71E-03	-2.31E+00	±	6.09E+00	2.05E-03	±	7.81E-03	99.8	553.0	±	11.9	1.652	± 0.023
# 57	3.07E-06	9.38E-03	±	7.99E-03	-7.29E+00	±	4.54E+00	-1.32E-02	±	6.56E-03	99.4	492.9	±	8.7	1.530	± 0.018
												Age moyen			1.545	± 0.094

HP-10D(M9)

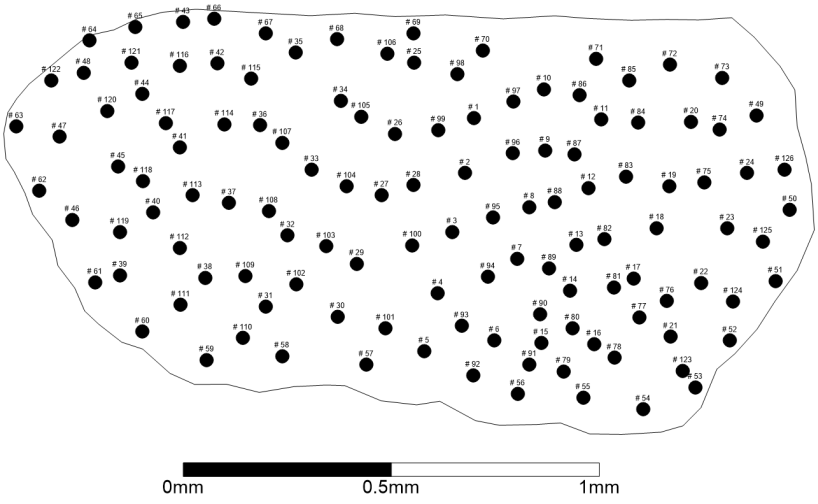


FIG. A.3 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-10D (M9).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP-10D (M9)		J = .5558E-02 ± .5653E-04			
# 1	8.13E-06	-2.27E-05 ± 2.39E-03	3.76E-02 ± 1.19E-01	-7.63E-04 ± 1.72E-03	100.0	270.3 ± 3.5	1.655 ± 0.014
# 2	6.87E-06	4.20E-03 ± 2.79E-03	-6.81E-02 ± 1.22E-01	-4.31E-03 ± 2.23E-03	99.5	271.2 ± 3.9	1.658 ± 0.016
# 3	8.68E-06	-3.88E-04 ± 2.23E-03	2.62E-03 ± 1.10E-01	7.09E-04 ± 1.81E-03	100.0	267.9 ± 3.0	1.645 ± 0.012
# 4	9.19E-06	-9.73E-06 ± 2.06E-03	3.60E-02 ± 9.22E-02	-5.79E-04 ± 1.96E-03	100.0	263.5 ± 3.5	1.628 ± 0.014
# 5	9.36E-06	7.61E-04 ± 2.05E-03	2.75E-03 ± 9.34E-02	-1.17E-03 ± 1.80E-03	99.9	231.1 ± 2.4	1.490 ± 0.010
# 6	1.01E-05	-8.64E-04 ± 1.90E-03	-5.84E-02 ± 8.72E-02	-1.29E-03 ± 1.63E-03	100.1	250.1 ± 4.2	1.572 ± 0.018
# 7	7.10E-06	-8.72E-04 ± 2.83E-03	1.44E-01 ± 1.25E-01	-2.09E-03 ± 2.03E-03	100.1	286.7 ± 4.0	1.719 ± 0.015
# 8	6.81E-06	-2.59E-03 ± 2.80E-03	-1.57E-02 ± 1.29E-01	1.28E-03 ± 2.94E-03	100.3	284.2 ± 3.5	1.710 ± 0.014
# 9	6.80E-06	2.13E-03 ± 2.91E-03	1.15E-01 ± 1.46E-01	-3.86E-04 ± 3.23E-03	99.8	271.2 ± 4.0	1.658 ± 0.016
# 10	7.05E-06	3.14E-03 ± 2.83E-03	3.82E-02 ± 1.18E-01	-4.42E-03 ± 1.97E-03	99.6	254.9 ± 3.7	1.592 ± 0.016
# 11	6.52E-06	1.97E-03 ± 2.95E-03	1.16E-01 ± 1.34E-01	-1.40E-04 ± 2.13E-03	99.8	261.8 ± 4.5	1.621 ± 0.018
# 12	7.01E-06	3.06E-03 ± 2.73E-03	-7.11E-02 ± 1.21E-01	1.50E-04 ± 2.14E-03	99.7	265.2 ± 3.1	1.634 ± 0.012
# 13	7.54E-06	2.19E-03 ± 2.55E-03	4.48E-03 ± 1.15E-01	2.97E-03 ± 2.57E-03	99.8	264.9 ± 3.7	1.633 ± 0.015
# 14	8.49E-06	5.54E-03 ± 8.81E-04	-7.18E-02 ± 1.02E-01	-3.62E-04 ± 1.75E-03	99.4	251.4 ± 3.1	1.578 ± 0.013
# 15	1.85E-05	1.24E-03 ± 4.28E-04	-7.62E-03 ± 4.52E-02	-2.53E-03 ± 1.09E-03	99.9	236.8 ± 1.5	1.515 ± 0.007
# 16	9.36E-06	3.45E-03 ± 8.67E-04	-1.13E-01 ± 9.47E-02	2.29E-03 ± 1.91E-03	99.6	239.5 ± 2.6	1.527 ± 0.011
# 17	7.58E-06	1.61E-03 ± 9.51E-04	1.61E-02 ± 1.18E-01	-2.31E-03 ± 2.14E-03	99.8	252.0 ± 2.6	1.580 ± 0.011
# 18	2.35E-06	-4.33E-03 ± 2.90E-03	1.35E-01 ± 4.20E-01	3.66E-03 ± 6.43E-03	100.5	242.0 ± 7.8	1.538 ± 0.033
# 19	8.22E-06	3.38E-03 ± 1.06E-03	-9.52E-03 ± 1.04E-01	-2.56E-03 ± 1.89E-03	99.6	260.0 ± 4.9	1.613 ± 0.020
# 20	3.34E-06	3.46E-03 ± 2.24E-03	-1.74E-01 ± 2.57E-01	-2.81E-03 ± 3.88E-03	99.6	243.9 ± 4.3	1.546 ± 0.018
# 21	2.44E-06	-1.83E-03 ± 2.84E-03	2.64E-01 ± 3.49E-01	1.95E-03 ± 7.63E-03	100.3	208.4 ± 5.6	1.388 ± 0.026
# 22	3.28E-06	3.20E-03 ± 2.62E-03	1.54E-01 ± 2.65E-01	-2.08E-03 ± 4.49E-03	99.6	212.3 ± 4.5	1.406 ± 0.021
# 23	3.12E-06	1.95E-03 ± 2.46E-03	1.57E-01 ± 2.79E-01	-2.24E-04 ± 4.54E-03	99.8	271.8 ± 4.9	1.661 ± 0.020
# 24	2.84E-06	4.39E-03 ± 2.52E-03	3.23E-01 ± 3.21E-01	-4.11E-03 ± 4.84E-03	99.5	263.7 ± 7.2	1.628 ± 0.029
# 25	3.28E-06	2.23E-03 ± 2.17E-03	1.33E-02 ± 2.67E-01	-4.11E-04 ± 4.25E-03	99.7	226.9 ± 6.6	1.472 ± 0.029
# 26	2.29E-06	5.09E-03 ± 3.39E-03	1.13E-01 ± 4.03E-01	-9.10E-03 ± 6.25E-03	99.4	269.1 ± 7.8	1.650 ± 0.031
# 27	1.92E-06	5.16E-03 ± 3.43E-03	5.57E-01 ± 4.47E-01	-1.05E-02 ± 7.05E-03	99.4	265.3 ± 9.2	1.634 ± 0.037
# 28	2.88E-06	6.13E-03 ± 4.57E-03	1.67E-01 ± 3.43E-01	-4.44E-03 ± 5.19E-03	99.3	265.9 ± 6.6	1.637 ± 0.027
# 29	2.14E-06	1.12E-02 ± 6.47E-03	-1.60E-01 ± 4.32E-01	2.29E-03 ± 6.19E-03	98.4	205.6 ± 7.8	1.375 ± 0.037
# 30	8.32E-06	2.72E-03 ± 1.57E-03	-5.89E-03 ± 1.01E-01	-4.99E-03 ± 1.69E-03	99.6	208.8 ± 2.8	1.390 ± 0.013
# 31	1.57E-06	2.90E-03 ± 9.13E-03	3.57E-01 ± 5.81E-01	1.08E-03 ± 9.54E-03	99.6	199.7 ± 8.4	1.347 ± 0.040
# 32	1.14E-06	-7.83E-05 ± 1.14E-02	6.20E-01 ± 7.98E-01	1.20E-02 ± 1.34E-02	100.0	192.2 ± 11.1	1.311 ± 0.054
# 33	1.54E-06	-2.10E-03 ± 8.35E-03	3.89E-01 ± 5.69E-01	-8.12E-03 ± 9.37E-03	100.3	231.9 ± 10.6	1.494 ± 0.046
# 34	1.56E-06	-1.37E-02 ± 9.12E-03	1.87E-01 ± 5.53E-01	-4.05E-03 ± 8.59E-03	101.7	245.9 ± 14.4	1.554 ± 0.061
# 35	2.48E-06	2.25E-02 ± 5.63E-03	7.58E-01 ± 3.91E-01	-9.20E-03 ± 5.74E-03	96.8	197.8 ± 4.8	1.338 ± 0.023
# 36	2.10E-06	-2.85E-03 ± 6.35E-03	-2.35E-01 ± 4.28E-01	-8.86E-03 ± 6.96E-03	100.3	247.8 ± 6.5	1.562 ± 0.027
# 37	2.20E-06	7.84E-04 ± 6.15E-03	1.42E-02 ± 4.17E-01	-5.57E-03 ± 6.48E-03	99.9	237.7 ± 7.4	1.519 ± 0.032
# 38	2.87E-06	-1.91E-03 ± 4.89E-03	5.19E-01 ± 3.01E-01	-3.83E-03 ± 5.09E-03	100.3	196.4 ± 5.0	1.331 ± 0.024
# 39	1.71E-06	9.60E-03 ± 8.22E-03	4.46E-02 ± 5.41E-01	4.45E-03 ± 1.23E-02	98.6	205.8 ± 7.8	1.376 ± 0.037
# 40	1.90E-06	1.54E-02 ± 7.15E-03	-9.54E-03 ± 5.01E-01	4.20E-03 ± 7.53E-03	98.1	238.5 ± 7.5	1.523 ± 0.032
# 41	2.07E-06	8.63E-03 ± 6.29E-03	-1.64E-01 ± 4.30E-01	-1.08E-03 ± 8.44E-03	99.0	259.4 ± 9.0	1.611 ± 0.037
# 42	2.47E-06	1.12E-03 ± 9.12E-03	-3.25E-01 ± 3.77E-01	-1.21E-03 ± 6.02E-03	99.8	201.5 ± 5.2	1.356 ± 0.025
# 43	8.17E-07	1.31E-02 ± 2.74E-02	6.13E-01 ± 1.10E+00	-1.01E-02 ± 1.77E-02	97.6	155.4 ± 13.8	1.123 ± 0.074
# 44	2.48E-06	5.98E-03 ± 9.04E-03	-8.80E-02 ± 3.84E-01	-5.90E-03 ± 6.03E-03	99.3	247.7 ± 8.0	1.562 ± 0.034
# 45	3.78E-06	1.43E-03 ± 6.08E-03	1.90E-01 ± 2.37E-01	-7.62E-03 ± 3.79E-03	99.8	235.4 ± 4.7	1.509 ± 0.020
# 46	3.12E-06	-6.47E-03 ± 7.15E-03	-3.33E-01 ± 2.91E-01	-2.99E-03 ± 5.87E-03	100.9	206.4 ± 4.4	1.379 ± 0.021
# 47	8.56E-07	-6.61E-03 ± 2.63E-02	-6.59E-01 ± 1.08E+00	5.90E-03 ± 1.71E-02	100.9	210.3 ± 14.5	1.397 ± 0.067
# 48	3.34E-06	7.80E-03 ± 6.77E-03	-7.75E-02 ± 2.70E-01	5.70E-05 ± 4.65E-03	99.0	217.7 ± 4.8	1.430 ± 0.022
# 49	3.37E-06	1.64E-02 ± 9.34E-03	7.49E-02 ± 5.05E-02	-6.82E-03 ± 5.86E-03	98.0	242.9 ± 6.5	1.541 ± 0.028
# 50	3.54E-06	7.30E-03 ± 9.21E-03	1.98E-02 ± 4.42E-02	-5.60E-03 ± 5.30E-03	99.2	270.9 ± 5.1	1.657 ± 0.021
# 51	2.00E-06	-1.13E-02 ± 1.57E-02	2.36E-02 ± 8.16E-02	-3.99E-03 ± 9.06E-03	101.2	283.3 ± 13.6	1.706 ± 0.053
# 52	3.26E-06	-1.24E-03 ± 9.50E-03	5.81E-02 ± 4.84E-02	-2.04E-03 ± 5.61E-03	100.1	275.3 ± 7.9	1.675 ± 0.031
# 53	3.94E-06	6.06E-03 ± 8.08E-03	7.15E-02 ± 4.15E-02	-1.30E-03 ± 4.85E-03	99.3	245.7 ± 5.1	1.554 ± 0.021
# 54	4.58E-06	8.87E-03 ± 6.91E-03	4.28E-02 ± 3.31E-02	-1.70E-03 ± 5.14E-03	98.8	223.0 ± 3.6	1.455 ± 0.016
# 55	4.00E-06	8.27E-03 ± 8.07E-03	3.17E-02 ± 3.93E-02	-1.01E-03 ± 4.64E-03	98.8	201.3 ± 4.3	1.355 ± 0.021
# 56	4.15E-06	-4.18E-03 ± 7.55E-03	4.17E-03 ± 3.86E-02	-3.52E-03 ± 4.84E-03	100.6	205.3 ± 4.4	1.374 ± 0.021
# 57	4.74E-06	-5.38E-04 ± 6.58E-03	1.61E-03 ± 3.40E-02	2.87E-03 ± 4.06E-03	100.1	209.0 ± 4.0	1.391 ± 0.019
# 58	4.10E-06	8.91E-03 ± 7.78E-03	2.30E-02 ± 3.91E-02	1.95E-03 ± 5.12E-03	98.8	207.2 ± 4.4	1.382 ± 0.020
# 59	2.05E-06	1.55E-03 ± 1.52E-02	-2.51E-02 ± 8.17E-02	1.04E-02 ± 9.70E-03	99.8	206.9 ± 9.7	1.381 ± 0.045
# 60	2.35E-06	-6.98E-03 ± 1.33E-02	6.42E-03 ± 6.71E-02	-5.34E-03 ± 7.42E-03	101.2	177.2 ± 7.3	1.237 ± 0.037
# 61	3.72E-06	1.35E-02 ± 8.65E-03	6.29E-02 ± 4.56E-02	-9.88E-03 ± 5.43E-03	98.0	190.4 ± 5.9	1.303 ± 0.029
# 62	3.20E-06	1.30E-02 ± 9.66E-03	-2.61E-03 ± 4.84E-02	-6.87E-03 ± 5.49E-03	98.1	198.2 ± 6.8	1.340 ± 0.032
# 63	3.04E-06	9.02E-03 ± 1.01E-02	-3.70E-03 ± 5.46E-02	-4.18E-03 ± 6.71E-03	98.7	205.2 ± 6.1	1.373 ± 0.029

# 64	3.19E-06	1.30E-02	±	9.61E-03	-9.82E-03	±	4.95E-02	-3.92E-03	±	5.90E-03	98.3	220.1	±	6.9	1.441	± 0.031
# 65	3.51E-06	1.88E-03	±	8.80E-03	2.62E-02	±	4.89E-02	-9.45E-03	±	5.25E-03	99.7	183.8	±	5.4	1.270	± 0.027
# 66	4.81E-06	3.74E-03	±	6.54E-03	4.73E-02	±	3.34E-02	-4.38E-03	±	3.78E-03	99.4	191.5	±	4.3	1.308	± 0.021
# 67	4.40E-06	3.84E-03	±	6.96E-03	-9.25E-03	±	3.74E-02	-1.30E-03	±	4.62E-03	99.4	196.2	±	4.4	1.330	± 0.021
# 68	3.63E-06	7.03E-03	±	8.48E-03	-2.78E-02	±	4.38E-02	-9.58E-03	±	4.88E-03	99.1	217.1	±	7.1	1.428	± 0.032
# 69	2.64E-06	7.92E-03	±	1.20E-02	-5.52E-02	±	6.23E-02	-2.03E-03	±	6.95E-03	98.9	206.4	±	8.0	1.379	± 0.037
# 70	3.49E-06	1.76E-02	±	9.05E-03	-1.86E-02	±	4.62E-02	-4.49E-03	±	5.33E-03	97.8	231.9	±	6.2	1.494	± 0.027
# 71	3.73E-06	6.97E-03	±	8.39E-03	3.89E-02	±	4.19E-02	-4.32E-03	±	5.14E-03	99.1	222.0	±	5.5	1.450	± 0.025
# 72	3.90E-06	4.18E-03	±	8.11E-03	1.64E-02	±	4.16E-02	1.09E-03	±	5.25E-03	99.4	204.1	±	6.4	1.368	± 0.030
# 73	4.34E-06	3.38E-03	±	7.11E-03	-1.21E-02	±	3.78E-02	2.04E-03	±	4.38E-03	99.5	198.9	±	4.9	1.343	± 0.023
# 74	1.84E-06	1.07E-02	±	6.82E-03	-4.49E-03	±	1.01E-01	-2.26E-02	±	9.26E-03	98.6	217.1	±	7.7	1.428	± 0.035
# 75	2.26E-06	4.80E-03	±	5.93E-03	-5.86E-02	±	7.18E-02	-9.31E-03	±	7.50E-03	99.5	263.2	±	7.2	1.626	± 0.029
# 76	2.28E-06	-4.98E-03	±	6.34E-03	5.85E-02	±	7.12E-02	6.98E-03	±	7.77E-03	100.6	241.2	±	10.1	1.534	± 0.043
# 77	2.09E-06	-6.82E-04	±	6.48E-03	-7.72E-03	±	8.11E-02	-3.66E-03	±	8.53E-03	100.1	220.0	±	8.6	1.441	± 0.039
# 78	2.46E-06	6.72E-03	±	5.81E-03	6.89E-03	±	6.49E-02	-6.92E-03	±	7.74E-03	99.0	186.5	±	6.7	1.283	± 0.033
# 79	2.43E-06	1.72E-02	±	6.26E-03	-9.98E-02	±	6.71E-02	7.95E-04	±	7.29E-03	97.4	192.5	±	6.7	1.312	± 0.033
# 80	2.23E-06	-2.38E-02	±	8.39E-03	-1.04E-01	±	7.45E-02	2.18E-03	±	8.35E-03	102.7	267.2	±	8.1	1.642	± 0.033
# 81	2.63E-06	-2.24E-03	±	7.29E-03	-3.21E-02	±	6.00E-02	-2.29E-03	±	7.23E-03	100.3	240.8	±	6.7	1.533	± 0.029
# 82	2.89E-06	5.72E-03	±	6.89E-03	3.22E-03	±	6.48E-02	-2.37E-03	±	6.28E-03	99.3	247.3	±	6.6	1.560	± 0.028
# 83	3.20E-06	1.17E-01	±	6.75E-03	-2.70E-02	±	4.99E-02	-9.79E-03	±	5.87E-03	87.5	241.1	±	5.5	1.534	± 0.023
# 84	3.63E-06	4.12E-02	±	5.55E-03	6.26E-02	±	4.61E-02	-7.28E-04	±	5.66E-03	94.8	223.0	±	4.3	1.454	± 0.019
# 85	3.46E-06	8.48E-03	±	6.51E-03	3.43E-02	±	4.76E-02	1.15E-03	±	5.56E-03	99.0	250.2	±	5.7	1.572	± 0.024
# 86	3.42E-06	-2.31E-03	±	5.68E-03	3.37E-02	±	5.03E-02	-3.32E-03	±	5.82E-03	100.3	256.4	±	5.4	1.598	± 0.023
# 87	3.52E-06	2.03E-04	±	5.53E-03	-1.49E-03	±	4.53E-02	8.43E-03	±	5.44E-03	100.0	271.1	±	6.7	1.658	± 0.027
# 88	8.82E-07	-1.16E-02	±	1.59E-02	8.29E-02	±	1.90E-01	-1.67E-03	±	1.95E-02	101.4	247.9	±	19.5	1.563	± 0.082
# 89	7.39E-07	4.51E-02	±	1.96E-02	-9.05E-02	±	2.16E-01	-2.98E-02	±	2.25E-02	94.8	241.6	±	19.6	1.536	± 0.084
# 90	1.57E-06	2.41E-02	±	9.22E-03	-5.22E-02	±	1.16E-01	-1.31E-02	±	1.07E-02	97.4	264.1	±	12.6	1.630	± 0.051
# 91	1.54E-06	2.99E-02	±	9.89E-03	-3.49E-02	±	1.03E-01	-4.80E-03	±	1.13E-02	96.0	211.5	±	10.6	1.402	± 0.049
# 92	2.43E-06	3.85E-03	±	6.92E-03	3.94E-02	±	6.70E-02	4.66E-03	±	6.91E-03	99.5	203.7	±	6.0	1.366	± 0.028
# 93	2.52E-06	-1.97E-04	±	5.77E-03	-1.94E-02	±	6.79E-02	-4.07E-03	±	6.80E-03	100.0	241.9	±	7.8	1.537	± 0.034
# 94	2.75E-06	1.15E-04	±	6.17E-03	-1.31E-02	±	5.68E-02	-2.04E-03	±	6.28E-03	100.0	286.9	±	7.6	1.720	± 0.029
# 95	2.79E-06	-8.15E-03	±	5.54E-03	-7.05E-03	±	5.73E-02	5.90E-03	±	6.92E-03	100.8	289.4	±	9.3	1.730	± 0.036
# 96	3.01E-06	6.78E-03	±	5.19E-03	-2.50E-02	±	5.32E-02	1.51E-02	±	7.17E-03	99.3	274.0	±	5.7	1.670	± 0.023
# 97	3.10E-06	7.58E-03	±	5.42E-03	4.41E-03	±	5.07E-02	4.02E-04	±	5.48E-03	99.2	260.0	±	6.8	1.613	± 0.028
# 98	3.40E-06	6.85E-03	±	4.16E-03	7.03E-02	±	5.16E-02	-4.62E-03	±	5.07E-03	99.2	253.3	±	5.4	1.585	± 0.023
# 99	3.08E-06	9.40E-03	±	5.25E-03	-6.64E-02	±	5.29E-02	-2.64E-03	±	5.85E-03	98.9	258.4	±	7.6	1.607	± 0.031
# 100	3.02E-06	-7.08E-03	±	4.81E-03	6.23E-02	±	5.24E-02	7.84E-04	±	5.97E-03	100.8	266.0	±	7.6	1.637	± 0.031
# 101	1.13E-06	-2.92E-02	±	1.84E-02	-1.34E-01	±	1.40E-01	-2.05E-02	±	1.53E-02	104.2	216.4	±	13.9	1.425	± 0.063
# 102	1.22E-06	8.98E-03	±	1.76E-02	9.88E-02	±	1.44E-01	-1.74E-02	±	1.50E-02	98.7	203.3	±	12.6	1.364	± 0.059
# 103	1.82E-06	9.94E-03	±	1.14E-02	9.27E-02	±	8.64E-02	-1.36E-02	±	9.77E-03	98.7	229.6	±	9.1	1.484	± 0.040
# 104	2.46E-06	1.12E-02	±	8.33E-03	-2.21E-02	±	6.70E-02	-2.09E-04	±	8.56E-03	98.7	257.0	±	9.3	1.601	± 0.038
# 105	2.48E-06	8.59E-03	±	8.36E-03	-2.81E-02	±	6.41E-02	-2.92E-03	±	7.18E-03	99.1	282.0	±	11.3	1.701	± 0.044
# 106	3.33E-06	2.65E-03	±	6.22E-03	2.73E-02	±	4.94E-02	3.28E-04	±	5.41E-03	99.6	188.6	±	5.5	1.294	± 0.027
# 107	3.05E-06	-7.07E-03	±	6.68E-03	2.36E-02	±	4.99E-02	7.77E-03	±	5.88E-03	100.7	280.5	±	6.7	1.695	± 0.026
# 108	2.64E-06	4.56E-03	±	8.27E-03	1.49E-02	±	6.18E-02	-6.66E-03	±	6.65E-03	99.5	249.3	±	7.3	1.569	± 0.031
# 109	3.25E-06	6.25E-03	±	6.40E-03	5.25E-02	±	5.98E-02	3.51E-04	±	5.50E-03	99.1	206.3	±	7.0	1.378	± 0.033
# 110	3.53E-06	-1.80E-03	±	6.09E-03	4.49E-02	±	4.63E-02	-8.06E-04	±	4.89E-03	100.3	200.5	±	5.6	1.351	± 0.027
# 111	2.49E-06	-3.97E-03	±	8.16E-03	2.70E-02	±	6.81E-02	4.51E-03	±	8.27E-03	100.5	218.3	±	6.7	1.434	± 0.030
# 112	3.37E-06	3.86E-04	±	6.44E-03	2.87E-02	±	4.83E-02	-4.34E-03	±	5.32E-03	100.0	226.6	±	5.4	1.471	± 0.024
# 113	3.43E-06	6.37E-03	±	6.16E-03	6.75E-02	±	4.58E-02	-3.92E-03	±	5.28E-03	99.3	267.4	±	8.2	1.643	± 0.033
# 114	3.42E-06	4.86E-03	±	6.16E-03	2.92E-02	±	4.45E-02	-2.03E-03	±	5.83E-03	99.5	267.6	±	7.2	1.644	± 0.029
# 115	1.10E-06	2.73E-02	±	9.90E-03	-6.78E-03	±	1.49E-01	-1.54E-02	±	1.71E-02	96.3	210.3	±	12.0	1.397	± 0.056
# 116	1.71E-06	1.56E-02	±	6.37E-03	-2.53E-02	±	1.02E-01	-9.91E-03	±	1.02E-02	98.0	219.5	±	9.1	1.439	± 0.041
# 117	2.72E-06	1.33E-02	±	4.57E-03	-5.67E-02	±	5.81E-02	-6.24E-03	±	6.53E-03	98.5	260.7	±	6.8	1.616	± 0.028
# 118	2.89E-06	1.62E-02	±	4.09E-03	-1.01E-02	±	5.63E-02	-9.47E-03	±	6.56E-03	98.1	251.8	±	6.3	1.579	± 0.026
# 119	2.40E-06	-9.76E-03	±	4.39E-03	-5.60E-02	±	6.87E-02	4.65E-03	±	8.89E-03	101.2	242.5	±	8.1	1.540	± 0.034
# 120	2.91E-06	-7.18E-03	±	4.06E-03	-1.42E-02	±	5.44E-02	2.06E-03	±	6.32E-03	100.8	260.1	±	7.2	1.613	± 0.029
# 121	3.03E-06	1.99E-03	±	3.87E-03	2.44E-03	±	5.50E-02	-9.10E-05	±	6.19E-03	99.7	218.7	±	5.4	1.435	± 0.025
# 122	3.77E-06	-3.53E-04	±	2.79E-03	6.00E-03	±	4.53E-02	4.64E-03	±	5.03E-03	100.0	227.3	±	4.3	1.474	± 0.019
# 123	3.67E-06	6.85E-03	±	3.44E-03	-2.66E-02	±	4.39E-02	-4.46E-03	±	4.93E-03	99.3	276.5	±	4.7	1.680	± 0.019
# 124	3.10E-06	-7.14E-03	±	3.87E-03	-1.88E-02	±	5.64E-02	-7.72E-03	±	6.15E-03	100.8	256.1	±	7.8	1.597	± 0.032
# 125	3.43E-06	-3.21E-03	±	3.11E-03	1.86E-03	±	4.59E-02	-3.83E-03	±	5.39E-03	100.4	262.9	±	7.1	1.625	± 0.029
# 126	3.18E-06	-5.48E-03	±	3.74E-03	-9.16E-02	±	4.86E-02	6.73E-03	±	5.78E-03	100.6	275.9	±	8.4	1.677	± 0.033
												Age moyen			1.509	± 0.129

HP-10D(M10)

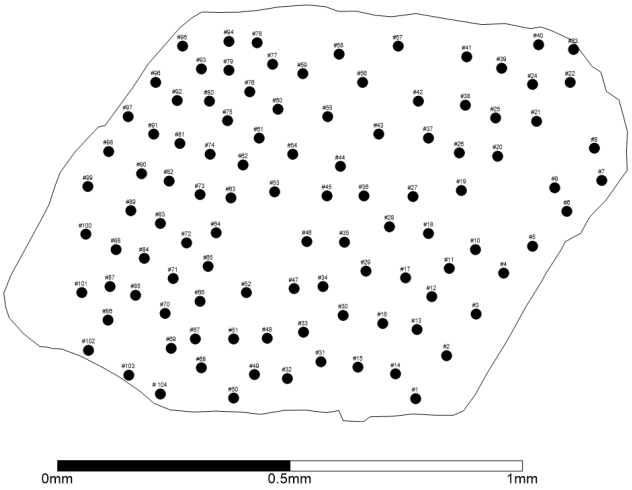


FIG. A.4 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-10D (M10).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)		$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)		$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)		%^{40}Ar*	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)		Age (Ga) (± 1σ)	
	Echantillon	HP-10D (M10)				J = .5558E-02 ± .5653E-04						
# 1	6.09E-06	3.32E-04	± 1.54E-03	-9.12E-03	± 2.43E-02	2.11E-03	± 2.15E-03	100.0	206.8	± 3.5	1.381	± 0.016
# 2	5.37E-06	1.23E-03	± 1.71E-03	-2.70E-02	± 2.80E-02	-3.96E-03	± 1.98E-03	99.9	240.3	± 3.7	1.530	± 0.016
# 3	5.34E-06	3.17E-02	± 2.34E-03	-2.05E-02	± 2.60E-02	-2.85E-03	± 2.35E-03	96.4	250.9	± 4.0	1.575	± 0.017
# 4	5.12E-06	3.45E-03	± 1.76E-03	2.53E-02	± 2.91E-02	1.12E-03	± 2.99E-03	99.6	242.1	± 3.4	1.538	± 0.015
# 5	5.37E-06	9.64E-03	± 1.90E-03	-1.14E-02	± 2.59E-02	-3.38E-03	± 2.17E-03	98.7	217.2	± 3.8	1.428	± 0.017
# 6	5.11E-06	1.78E-03	± 1.77E-03	-1.99E-03	± 2.93E-02	-5.25E-03	± 1.87E-03	99.8	207.5	± 3.1	1.384	± 0.014
# 7	4.47E-06	1.05E-03	± 2.19E-03	5.51E-03	± 3.37E-02	-3.20E-03	± 2.83E-03	99.9	216.1	± 6.8	1.423	± 0.031
# 8	5.40E-06	3.66E-03	± 1.81E-03	-6.51E-03	± 3.04E-02	-3.75E-04	± 2.23E-03	99.6	239.5	± 3.1	1.527	± 0.013
# 9	7.53E-06	8.57E-04	± 1.22E-03	-1.91E-02	± 1.84E-02	2.93E-03	± 2.34E-03	99.9	248.9	± 3.1	1.567	± 0.013
# 10	5.20E-06	-5.54E-04	± 1.89E-03	3.69E-02	± 2.74E-02	7.96E-04	± 2.45E-03	100.1	261.8	± 3.8	1.621	± 0.015
# 11	5.65E-06	2.31E-03	± 1.70E-03	7.71E-03	± 2.89E-02	-2.52E-03	± 1.75E-03	99.7	258.1	± 5.7	1.605	± 0.024
# 12	6.46E-06	3.69E-03	± 1.47E-03	7.27E-03	± 2.38E-02	-7.09E-04	± 1.60E-03	99.6	264.1	± 3.3	1.630	± 0.014
# 13	6.43E-06	7.85E-04	± 1.63E-03	2.10E-02	± 2.12E-02	-3.30E-03	± 1.75E-03	99.9	242.9	± 3.6	1.541	± 0.015
# 14	5.60E-06	1.08E-03	± 1.89E-03	6.59E-03	± 2.49E-02	-1.04E-03	± 1.78E-03	99.9	214.0	± 2.0	1.414	± 0.009
# 15	5.20E-06	1.18E-03	± 2.02E-03	-1.65E-02	± 2.59E-02	-3.78E-03	± 1.95E-03	99.8	220.2	± 4.1	1.442	± 0.018
# 16	5.22E-06	5.24E-04	± 2.01E-03	-1.18E-02	± 2.87E-02	-4.70E-03	± 1.93E-03	99.9	226.6	± 3.1	1.471	± 0.014
# 17	5.20E-06	1.30E-03	± 2.09E-03	3.17E-02	± 3.61E-02	-2.42E-03	± 2.12E-03	99.8	241.9	± 3.2	1.537	± 0.014
# 18	5.17E-06	1.40E-04	± 2.11E-03	-3.83E-02	± 2.73E-02	-2.92E-03	± 1.86E-03	100.0	254.6	± 3.9	1.591	± 0.016
# 19	5.03E-06	1.80E-03	± 2.02E-03	-2.18E-02	± 2.71E-02	-3.85E-03	± 2.35E-03	99.8	264.9	± 3.4	1.633	± 0.014
# 20	5.13E-06	1.97E-03	± 2.10E-03	2.42E-03	± 2.67E-02	-3.79E-03	± 2.77E-03	99.8	260.1	± 3.4	1.614	± 0.014
# 21	5.21E-06	-1.79E-04	± 2.02E-03	2.79E-03	± 2.74E-02	4.51E-03	± 2.10E-03	100.0	267.4	± 3.0	1.643	± 0.012
# 22	5.35E-06	6.05E-03	± 1.97E-03	2.61E-02	± 2.85E-02	-2.76E-03	± 2.27E-03	99.2	228.8	± 2.2	1.480	± 0.010
# 23	2.49E-06	1.80E-03	± 4.21E-03	-3.49E-02	± 5.48E-02	-2.06E-03	± 4.15E-03	99.7	185.0	± 4.0	1.276	± 0.020
# 24	5.48E-06	7.57E-04	± 1.88E-03	-3.81E-02	± 2.50E-02	-5.05E-03	± 1.66E-03	99.9	247.7	± 5.0	1.562	± 0.021
# 25	5.33E-06	2.59E-03	± 1.95E-03	-1.47E-02	± 2.89E-02	-2.61E-03	± 2.27E-03	99.7	270.7	± 2.6	1.656	± 0.010
# 26	5.28E-06	-2.87E-05	± 1.99E-03	2.05E-02	± 2.83E-02	-2.28E-03	± 1.91E-03	100.0	251.9	± 4.5	1.580	± 0.019
# 27	5.10E-06	2.38E-03	± 2.12E-03	1.72E-02	± 2.61E-02	-8.66E-03	± 2.31E-03	99.7	246.6	± 5.7	1.557	± 0.024
# 28	5.08E-06	1.46E-04	± 2.06E-03	3.71E-02	± 2.73E-02	-1.81E-04	± 1.99E-03	100.0	236.1	± 3.6	1.512	± 0.015
# 29	5.11E-06	4.06E-03	± 2.04E-03	3.58E-02	± 2.90E-02	-1.04E-03	± 2.14E-03	99.5	223.1	± 2.9	1.455	± 0.013
# 30	5.27E-06	3.79E-03	± 2.05E-03	-3.25E-03	± 2.74E-02	3.20E-04	± 2.19E-03	99.5	222.0	± 2.9	1.450	± 0.013
# 31	5.12E-06	1.99E-03	± 2.12E-03	9.00E-03	± 2.89E-02	9.37E-04	± 2.09E-03	99.7	215.4	± 3.9	1.420	± 0.018
# 32	5.51E-06	1.76E-03	± 1.96E-03	-1.60E-02	± 2.48E-02	-3.81E-03	± 2.16E-03	99.8	205.3	± 2.6	1.374	± 0.012
# 33	5.24E-06	1.35E-03	± 2.13E-03	-3.66E-02	± 2.54E-02	9.60E-04	± 1.93E-03	99.8	218.6	± 3.4	1.435	± 0.015
# 34	5.06E-06	3.28E-04	± 2.07E-03	-1.98E-02	± 2.90E-02	-6.94E-04	± 2.83E-03	100.0	250.7	± 4.2	1.574	± 0.018
# 35	5.12E-06	3.83E-04	± 1.99E-03	-9.09E-03	± 2.76E-02	-3.38E-03	± 1.97E-03	100.0	230.3	± 3.5	1.487	± 0.016

# 36	5.08E-06	1.94E-03	±	2.04E-03	-8.76E-04	±	2.70E-02	-1.72E-03	±	1.86E-03	99.7	218.2	±	3.8	1.433	±	0.017
# 37	4.91E-06	3.27E-03	±	2.28E-03	-4.05E-02	±	2.74E-02	6.12E-06	±	2.47E-03	99.6	245.3	±	4.6	1.552	±	0.020
# 38	5.10E-06	1.63E-03	±	2.04E-03	6.81E-02	±	3.77E-02	-9.41E-04	±	1.97E-03	99.8	261.8	±	3.8	1.620	±	0.015
# 39	5.11E-06	2.09E-03	±	2.02E-03	-1.48E-02	±	2.70E-02	-2.57E-03	±	2.04E-03	99.7	240.1	±	4.5	1.530	±	0.019
# 40	5.84E-06	2.29E-03	±	1.80E-03	1.04E-02	±	2.76E-02	-9.23E-04	±	1.85E-03	99.6	185.3	±	2.3	1.277	±	0.011
# 41	3.55E-06	1.40E-02	±	2.51E-03	2.34E-02	±	3.95E-02	-6.89E-03	±	3.19E-03	98.2	225.7	±	5.4	1.467	±	0.024
# 42	4.08E-06	1.78E-03	±	2.19E-03	-2.63E-02	±	3.42E-02	-6.19E-03	±	2.94E-03	99.8	238.0	±	5.4	1.521	±	0.023
# 43	3.95E-06	1.08E-03	±	2.37E-03	-7.85E-03	±	3.63E-02	-4.24E-03	±	2.49E-03	99.9	250.1	±	5.5	1.572	±	0.023
# 44	3.89E-06	1.94E-03	±	2.16E-03	4.18E-02	±	3.50E-02	-4.53E-03	±	3.03E-03	99.8	228.0	±	4.6	1.477	±	0.020
# 45	3.92E-06	3.04E-03	±	2.17E-03	2.69E-02	±	4.02E-02	-6.50E-03	±	2.47E-03	99.6	223.3	±	4.4	1.456	±	0.019
# 46	3.78E-06	3.10E-03	±	2.10E-03	-2.20E-02	±	3.52E-02	-5.54E-03	±	2.74E-03	99.7	257.7	±	3.6	1.604	±	0.015
# 47	4.04E-06	1.62E-03	±	2.10E-03	3.14E-02	±	3.32E-02	-3.75E-04	±	2.74E-03	99.8	259.4	±	5.5	1.611	±	0.022
# 48	5.09E-06	2.17E-03	±	2.39E-03	-3.65E-02	±	2.62E-02	2.10E-03	±	2.17E-03	99.8	261.3	±	3.4	1.618	±	0.014
# 49	3.30E-06	4.88E-04	±	3.77E-03	-2.01E-02	±	4.01E-02	-9.48E-04	±	3.01E-03	99.9	207.5	±	4.7	1.384	±	0.022
# 50	4.09E-06	4.60E-04	±	3.07E-03	-4.54E-02	±	3.55E-02	-4.14E-04	±	2.90E-03	99.9	201.3	±	3.7	1.355	±	0.018
# 51	3.92E-06	9.31E-04	±	3.07E-03	-2.43E-02	±	3.53E-02	2.97E-03	±	3.47E-03	99.9	265.7	±	6.1	1.636	±	0.025
# 52	3.93E-06	-9.77E-04	±	3.10E-03	-3.41E-02	±	3.54E-02	-1.68E-03	±	3.00E-03	100.1	287.3	±	5.7	1.722	±	0.022
# 53	4.83E-06	1.15E-03	±	2.54E-03	-3.96E-02	±	2.81E-02	-2.18E-03	±	2.31E-03	99.8	216.8	±	3.9	1.426	±	0.018
# 54	4.76E-06	1.03E-03	±	2.53E-03	-1.59E-04	±	3.17E-02	4.41E-03	±	3.76E-03	99.9	229.9	±	4.6	1.485	±	0.020
# 55	4.91E-06	4.09E-04	±	2.50E-03	-1.64E-02	±	2.86E-02	-3.85E-03	±	2.44E-03	100.0	246.7	±	3.7	1.558	±	0.016
# 56	4.98E-06	6.23E-03	±	2.58E-03	-2.33E-02	±	2.79E-02	-2.30E-03	±	2.35E-03	99.3	250.0	±	3.9	1.571	±	0.016
# 57	5.51E-06	9.77E-04	±	2.17E-03	7.38E-03	±	2.67E-02	-4.81E-03	±	2.02E-03	99.9	208.5	±	4.2	1.389	±	0.020
# 58	5.48E-06	7.82E-04	±	2.22E-03	-3.49E-03	±	2.50E-02	-4.45E-03	±	2.06E-03	99.9	214.8	±	3.3	1.417	±	0.015
# 59	2.15E-06	1.38E-02	±	3.42E-03	-1.41E-02	±	6.75E-02	-7.42E-03	±	4.06E-03	98.2	226.9	±	6.3	1.472	±	0.028
# 60	2.48E-06	5.62E-03	±	3.37E-03	9.54E-02	±	8.38E-02	-1.01E-02	±	4.05E-03	99.2	213.1	±	5.4	1.410	±	0.025
# 61	2.50E-06	4.59E-03	±	3.16E-03	6.91E-02	±	5.50E-02	4.95E-04	±	4.53E-03	99.4	228.8	±	7.3	1.480	±	0.032
# 62	5.37E-06	1.62E-03	±	1.60E-03	-8.49E-03	±	2.46E-02	-3.95E-03	±	1.97E-03	99.8	203.7	±	3.6	1.366	±	0.017
# 63	5.59E-06	-4.53E-04	±	1.34E-03	3.11E-03	±	2.82E-02	-2.53E-03	±	2.42E-03	100.1	207.7	±	2.9	1.385	±	0.014
# 64	5.81E-06	4.83E-04	±	1.21E-03	4.81E-03	±	2.47E-02	-1.09E-03	±	2.07E-03	99.9	234.0	±	2.9	1.503	±	0.012
# 65	5.90E-06	2.34E-03	±	1.31E-03	-2.85E-02	±	2.25E-02	-4.40E-03	±	1.87E-03	99.7	246.9	±	3.0	1.558	±	0.013
# 66	5.69E-06	1.58E-03	±	1.36E-03	-1.24E-02	±	2.48E-02	-2.12E-03	±	1.76E-03	99.8	265.0	±	5.3	1.634	±	0.022
# 67	5.50E-06	1.83E-03	±	1.32E-03	-2.62E-02	±	2.60E-02	-3.07E-03	±	3.34E-03	99.8	270.8	±	4.8	1.657	±	0.019
# 68	5.67E-06	2.31E-03	±	1.27E-03	-2.18E-02	±	2.43E-02	7.24E-04	±	2.11E-03	99.7	239.9	±	3.0	1.529	±	0.013
# 69	5.82E-06	9.26E-04	±	1.23E-03	-3.39E-03	±	2.49E-02	2.15E-04	±	2.18E-03	99.9	253.8	±	2.6	1.587	±	0.011
# 70	5.66E-06	2.18E-03	±	1.32E-03	1.26E-02	±	2.61E-02	-2.17E-03	±	1.84E-03	99.8	267.5	±	2.8	1.644	±	0.011
# 71	5.70E-06	2.43E-03	±	1.36E-03	-4.75E-02	±	2.34E-02	-1.83E-03	±	1.83E-03	99.7	278.0	±	3.9	1.685	±	0.015
# 72	5.89E-06	6.90E-04	±	1.24E-03	1.49E-02	±	2.75E-02	-5.45E-03	±	2.46E-03	99.9	258.3	±	3.3	1.606	±	0.014
# 73	6.24E-06	7.87E-02	±	2.26E-03	-1.77E-02	±	2.18E-02	-4.57E-03	±	2.75E-03	89.5	197.9	±	2.5	1.339	±	0.012
# 74	6.03E-06	1.18E-03	±	1.15E-03	1.28E-02	±	2.34E-02	2.40E-05	±	1.87E-03	99.8	198.9	±	2.1	1.343	±	0.010
# 75	5.88E-06	1.13E-02	±	1.77E-03	2.27E-02	±	2.67E-02	-1.36E-03	±	2.37E-03	98.3	198.3	±	2.4	1.341	±	0.012
# 76	5.27E-06	1.38E-03	±	1.75E-03	2.39E-03	±	2.79E-02	-6.48E-03	±	1.87E-03	99.8	210.6	±	3.3	1.398	±	0.015
# 77	5.85E-06	3.92E-03	±	1.68E-03	2.78E-03	±	2.57E-02	-3.93E-03	±	2.34E-03	99.4	198.5	±	3.1	1.341	±	0.015
# 78	5.06E-06	9.66E-04	±	1.77E-03	1.24E-02	±	3.22E-02	-1.14E-03	±	2.31E-03	99.9	206.8	±	3.4	1.380	±	0.016
# 79	4.55E-06	2.40E-03	±	2.09E-03	4.83E-02	±	3.03E-02	-2.49E-03	±	2.82E-03	99.7	214.5	±	2.4	1.416	±	0.011
# 80	4.99E-06	6.00E-03	±	1.94E-03	1.38E-02	±	3.11E-02	-7.11E-03	±	1.82E-03	99.1	204.8	±	3.2	1.371	±	0.015
# 81	5.90E-06	2.19E-03	±	1.60E-03	2.28E-02	±	2.34E-02	-2.53E-05	±	1.65E-03	99.7	207.8	±	3.1	1.385	±	0.015
# 82	5.78E-06	3.13E-03	±	1.60E-03	-4.03E-04	±	2.32E-02	2.32E-04	±	2.43E-03	99.6	211.6	±	2.0	1.403	±	0.009
# 83	5.52E-06	5.14E-03	±	1.72E-03	1.65E-02	±	2.60E-02	-2.35E-03	±	2.01E-03	99.4	242.0	±	3.9	1.538	±	0.017
# 84	5.34E-06	1.33E-03	±	1.68E-03	-2.04E-02	±	2.57E-02	-4.05E-03	±	2.06E-03	99.9	267.3	±	2.5	1.643	±	0.010
# 85	5.36E-06	3.37E-03	±	1.70E-03	2.42E-02	±	2.99E-02	-1.28E-03	±	1.97E-03	99.7	279.8	±	5.3	1.692	±	0.021
# 86	5.46E-06	3.04E-03	±	1.65E-03	4.72E-03	±	2.72E-02	-4.84E-03	±	1.87E-03	99.6	248.3	±	5.0	1.565	±	0.021
# 87	5.18E-06	3.81E-04	±	1.80E-03	1.60E-02	±	2.88E-02	4.50E-04	±	2.31E-03	100.0	266.7	±	4.5	1.640	±	0.018
# 88	5.26E-06	6.34E-03	±	1.76E-03	1.96E-02	±	3.00E-02	-4.47E-03	±	2.10E-03	99.3	269.0	±	4.6	1.650	±	0.019
# 89	5.46E-06	6.06E-04	±	1.69E-03	-4.94E-03	±	2.56E-02	-4.36E-03	±	2.56E-03	99.9	233.2	±	4.2	1.500	±	0.018
# 90	5.85E-06	1.63E-03	±	1.58E-03	-6.77E-03	±	2.42E-02	-2.26E-03	±	1.65E-03	99.8	208.6	±	2.8	1.389	±	0.013
# 91	5.63E-06	4.11E-02	±	2.04E-03	2.78E-02	±	2.42E-02	-2.64E-03	±	2.37E-03	94.6	212.1	±	2.5	1.405	±	0.012
# 92	4.70E-06	3.75E-03	±	2.03E-03	-1.12E-02	±	2.95E-02	-1.33E-03	±	2.18E-03	99.5	199.1	±	3.7	1.344	±	0.018
# 93	4.52E-06	1.85E-03	±	2.09E-03	-1.78E-02	±	3.03E-02	-6.37E-03	±	2.07E-03	99.7	208.7	±	4.2	1.389	±	0.020
# 94	4.66E-06	-1.14E-04	±	1.97E-03	8.65E-05	±	2.96E-02	-5.33E-03	±	2.12E-03	100.0	201.5	±	3.1	1.356	±	0.015
# 95	4.66E-06	2.27E-03	±	2.01E-03	-2.46E-04	±	2.98E-02	-7.45E-03	±	2.12E-03	99.7	194.6	±	2.3	1.323	±	0.011
# 96	4.18E-06	7.13E-03	±	2.34E-03	1.58E-02	±	3.29E-02	1.02E-03	±	2.55E-03	99.0	207.1	±	2.5	1.382	±	0.012
# 97	4.17E-06	2.49E-03	±	2.20E-03	1.15E-02	±	3.80E-02	5.96E-03	±	3.25E-03	99.6	206.6	±	3.2	1.379	±	0.015
# 98	5.94E-06	3.89E-04	±	1.53E-03	-5.81E-03	±	2.46E-02	-2.48E-03	±	1.98E-03	100.0	209.7	±	2.1	1.394	±	0.010
# 99	5.40E-06	2.82E-03	±	1.77E-03	2.38E-03	±	2.62E-02	-9.78E-04	±	2.02E-03	99.6	212.0	±	4.0	1.405	±	0.019
# 100	5.45E-06	2.05E-03	±	1.70E-03	1.14E-02	±	2.64E-02	1.65E-03	±	2.35E-03	99.8	248.4	±	3.4	1.565	±	0.014
# 101	5.10E-06	2.49E-03	±	1.88E-03	-1.00E-02	±	2.69E-02	-1.66E-03	±	2.20E-03	99.7	252.9	±	3.9	1.584	±	0.016

# 102	5.77E-06	3.99E-03	±	2.57E-03	-4.78E-03	±	2.52E-02	-4.53E-03	±	1.78E-03	99.4	200.6	±	3.3	1.351	±	0.016
# 103	4.65E-06	3.53E-03	±	3.19E-03	6.39E-03	±	2.99E-02	-4.40E-03	±	2.28E-03	99.5	196.2	±	3.8	1.330	±	0.018
# 104	6.28E-06	5.93E-03	±	2.41E-03	1.23E-02	±	2.14E-02	8.30E-04	±	1.60E-03	99.2	205.4	±	3.2	1.374	±	0.015
												Age moyen			1.491	±	0.109

HP-10D(M11)

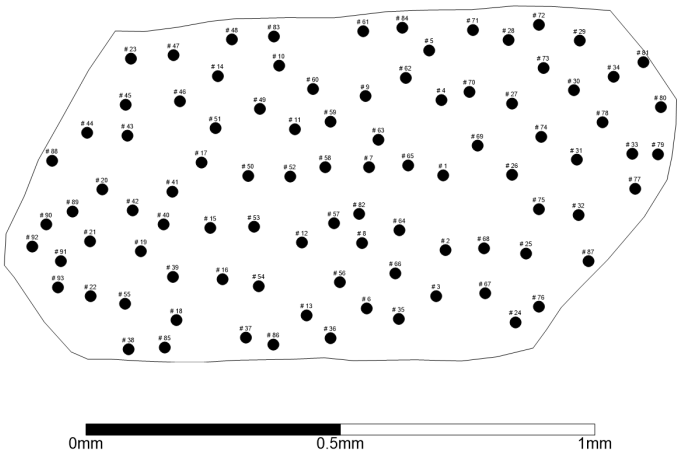


FIG. A.5 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-10D (M11).*

	$^{39}Ar_K$	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$			%^{40}Ar*	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$			Age (Ga)		
Spot #	(V)	(± 1σ)			(± 1σ)			(± 1σ)				(± 1σ)			(± 1σ)		
	Echantillon	HP-10D (M11)						J = .5558E-02 ± .5653E-04									
# 1	3.40E-06	2.10E-02	±	5.94E-03	-7.81E-02	±	2.51E-01	2.28E-03	±	5.24E-03	97.7	259.1	±	6.5	1.609	±	0.027
# 2	3.50E-06	1.06E-02	±	5.80E-03	1.20E-01	±	2.45E-01	5.98E-03	±	4.54E-03	98.9	271.9	±	6.1	1.661	±	0.024
# 3	4.51E-06	6.90E-03	±	4.48E-03	5.59E-02	±	1.93E-01	-5.94E-03	±	3.14E-03	99.2	248.4	±	5.6	1.565	±	0.023
# 4	3.94E-06	4.27E-03	±	5.37E-03	7.06E-03	±	2.18E-01	-5.33E-03	±	3.60E-03	99.5	251.3	±	6.6	1.577	±	0.028
# 5	4.01E-06	1.31E-03	±	5.16E-03	2.61E-02	±	1.97E-01	2.96E-04	±	3.44E-03	99.8	247.1	±	4.4	1.559	±	0.018
# 6	3.83E-06	5.04E-03	±	5.51E-03	-2.12E-02	±	2.17E-01	-5.56E-03	±	3.94E-03	99.4	254.8	±	5.2	1.592	±	0.022
# 7	3.50E-06	2.49E-03	±	6.04E-03	1.48E-01	±	2.22E-01	-2.22E-03	±	4.50E-03	99.7	271.3	±	5.5	1.659	±	0.022
# 8	3.84E-06	1.30E-03	±	5.27E-03	-8.99E-02	±	2.10E-01	-1.95E-03	±	3.89E-03	99.9	257.2	±	4.9	1.601	±	0.020
# 9	4.42E-06	-1.82E-04	±	4.65E-03	7.63E-02	±	1.87E-01	-1.69E-03	±	3.27E-03	100.0	244.1	±	3.6	1.547	±	0.016
# 10	4.51E-06	2.28E-03	±	4.52E-03	1.99E-02	±	1.80E-01	-1.54E-03	±	3.27E-03	99.7	252.4	±	5.5	1.581	±	0.023
# 11	4.44E-06	2.52E-03	±	4.74E-03	-5.53E-02	±	1.77E-01	-2.17E-03	±	4.42E-03	99.7	258.7	±	4.8	1.608	±	0.020
# 12	5.37E-06	4.76E-03	±	3.86E-03	-1.09E-01	±	1.51E-01	-1.40E-03	±	3.60E-03	99.5	253.2	±	3.6	1.585	±	0.015
# 13	5.06E-06	5.46E-03	±	3.99E-03	1.45E-02	±	1.56E-01	-6.71E-03	±	3.55E-03	99.3	232.0	±	5.0	1.494	±	0.022
# 14	5.65E-06	6.85E-03	±	3.73E-03	4.23E-02	±	1.46E-01	-5.14E-03	±	2.60E-03	99.2	238.0	±	4.1	1.520	±	0.018
# 15	1.03E-05	-1.89E-03	±	1.98E-03	4.08E-02	±	8.70E-02	-1.07E-03	±	1.55E-03	100.2	252.8	±	2.9	1.583	±	0.012
# 16	4.68E-06	2.84E-03	±	4.37E-03	-5.72E-02	±	1.71E-01	-2.27E-03	±	2.87E-03	99.7	255.2	±	4.3	1.593	±	0.018
# 17	3.97E-06	3.08E-03	±	5.14E-03	1.11E-01	±	2.18E-01	-4.43E-03	±	3.57E-03	99.6	247.4	±	5.0	1.561	±	0.021
# 18	2.80E-06	5.51E-03	±	7.23E-03	-1.95E-01	±	2.79E-01	-6.30E-03	±	5.85E-03	99.4	256.2	±	6.4	1.598	±	0.026
# 19	5.00E-06	4.80E-03	±	4.20E-03	-2.17E-01	±	1.59E-01	-4.96E-03	±	2.99E-03	99.5	267.4	±	4.3	1.643	±	0.017
# 20	4.72E-06	4.86E-03	±	4.34E-03	-1.57E-01	±	1.66E-01	-7.98E-04	±	3.76E-03	99.5	263.0	±	4.2	1.625	±	0.017
# 21	6.15E-06	4.47E-03	±	3.33E-03	4.25E-02	±	1.34E-01	-1.65E-03	±	3.01E-03	99.5	246.8	±	3.7	1.558	±	0.016
# 22	1.13E-06	1.46E-02	±	1.83E-02	1.88E-01	±	7.60E-01	-2.02E-02	±	1.15E-02	98.1	222.5	±	13.5	1.452	±	0.060
# 23	4.04E-06	2.83E-03	±	5.03E-03	2.66E-01	±	1.99E-01	-2.13E-03	±	3.40E-03	99.6	215.0	±	4.2	1.418	±	0.019
# 24	2.81E-06	-3.14E-04	±	7.39E-03	2.21E-01	±	2.88E-01	5.25E-04	±	4.90E-03	100.0	221.8	±	5.2	1.449	±	0.023
# 25	2.97E-06	2.17E-03	±	6.95E-03	3.49E-01	±	2.74E-01	2.18E-03	±	5.03E-03	99.8	264.5	±	7.5	1.631	±	0.031
# 26	3.20E-06	1.54E-03	±	6.46E-03	-1.36E-01	±	2.46E-01	-5.63E-03	±	4.37E-03	99.8	240.7	±	6.7	1.532	±	0.029
# 27	3.66E-06	-2.47E-03	±	5.67E-03	-3.97E-02	±	2.25E-01	-1.06E-03	±	4.68E-03	100.3	261.0	±	6.3	1.617	±	0.026
# 28	3.49E-06	3.92E-03	±	6.10E-03	7.04E-02	±	2.30E-01	-1.48E-03	±	4.18E-03	99.5	237.5	±	5.3	1.518	±	0.023
# 29	3.55E-06	-9.52E-04	±	5.78E-03	1.20E-01	±	2.33E-01	1.27E-03	±	4.00E-03	100.1	239.4	±	7.0	1.526	±	0.030

# 30	3.47E-06	-1.84E-03	±	5.88E-03	1.85E-01	±	2.51E-01	-3.00E-03	±	4.05E-03	100.2	260.3	±	7.2	1.614	±	0.030
# 31	3.71E-06	2.91E-04	±	5.48E-03	-5.86E-02	±	2.20E-01	-8.07E-03	±	3.89E-03	100.0	247.7	±	5.7	1.562	±	0.024
# 32	3.72E-06	1.24E-03	±	5.47E-03	-1.33E-01	±	2.20E-01	-5.97E-03	±	3.66E-03	99.9	244.3	±	5.2	1.548	±	0.022
# 33	3.58E-06	3.78E-03	±	5.87E-03	4.60E-02	±	2.31E-01	-3.35E-03	±	4.07E-03	99.6	255.2	±	7.5	1.593	±	0.031
# 34	2.21E-06	-5.68E-03	±	9.20E-03	1.66E-01	±	3.76E-01	-1.28E-02	±	6.39E-03	100.7	242.3	±	8.8	1.539	±	0.037
# 35	2.30E-06	1.95E-02	±	9.17E-03	-3.74E-02	±	8.46E-02	-4.90E-03	±	8.81E-03	97.7	245.7	±	7.4	1.553	±	0.031
# 36	1.93E-06	4.18E-03	±	1.04E-02	-2.64E-02	±	1.09E-01	6.34E-03	±	1.12E-02	99.4	204.7	±	5.5	1.371	±	0.026
# 37	1.97E-06	9.15E-02	±	1.09E-02	-1.16E-01	±	1.00E-01	-2.66E-03	±	1.03E-02	89.8	238.3	±	9.2	1.522	±	0.040
# 38	3.16E-06	2.99E-03	±	6.25E-03	2.44E-02	±	6.19E-02	4.35E-05	±	6.58E-03	99.6	199.0	±	6.4	1.344	±	0.030
# 39	2.57E-06	-1.79E-03	±	7.35E-03	2.92E-02	±	7.74E-02	-7.63E-04	±	9.01E-03	100.2	277.8	±	9.4	1.685	±	0.037
# 40	2.89E-06	4.33E-03	±	6.72E-03	6.00E-02	±	7.38E-02	-4.77E-03	±	6.80E-03	99.5	265.4	±	5.7	1.635	±	0.023
# 41	3.02E-06	1.28E-03	±	6.43E-03	1.29E-02	±	6.64E-02	5.00E-04	±	7.47E-03	99.9	265.9	±	6.1	1.637	±	0.025
# 42	3.23E-06	7.93E-03	±	6.08E-03	-2.36E-02	±	6.18E-02	-2.59E-03	±	6.45E-03	99.1	260.2	±	4.9	1.614	±	0.020
# 43	3.22E-06	2.36E-03	±	6.25E-03	-3.75E-02	±	5.99E-02	-2.12E-03	±	6.40E-03	99.7	248.2	±	4.6	1.564	±	0.019
# 44	3.44E-06	-7.19E-03	±	5.66E-03	-7.26E-02	±	5.74E-02	-3.49E-03	±	5.94E-03	101.0	215.6	±	4.1	1.421	±	0.019
# 45	2.16E-06	4.55E-02	±	1.25E-02	-1.30E-01	±	8.87E-02	-1.61E-02	±	9.48E-03	94.3	222.5	±	6.5	1.452	±	0.029
# 46	2.33E-06	2.93E-02	±	1.15E-02	1.42E-03	±	8.27E-02	-1.37E-02	±	9.15E-03	96.4	228.6	±	8.1	1.479	±	0.036
# 47	2.64E-06	1.69E-02	±	1.02E-02	-5.27E-02	±	7.72E-02	-2.10E-03	±	7.47E-03	98.0	240.3	±	5.9	1.531	±	0.026
# 48	2.55E-06	2.14E-03	±	1.05E-02	-5.26E-02	±	7.63E-02	-8.06E-03	±	8.03E-03	99.7	225.5	±	6.5	1.466	±	0.029
# 49	3.18E-06	3.28E-03	±	8.43E-03	-6.30E-02	±	6.09E-02	-5.32E-03	±	6.28E-03	99.6	242.0	±	5.8	1.538	±	0.025
# 50	3.24E-06	-2.04E-03	±	8.33E-03	-2.72E-02	±	6.36E-02	-3.03E-04	±	6.96E-03	100.2	242.8	±	4.7	1.541	±	0.020
# 51	3.48E-06	1.02E-03	±	7.72E-03	2.86E-02	±	5.84E-02	-1.57E-03	±	6.09E-03	99.9	223.9	±	4.6	1.459	±	0.021
# 52	3.23E-06	-2.62E-03	±	8.41E-03	6.08E-03	±	6.20E-02	3.82E-03	±	7.35E-03	100.3	263.8	±	5.7	1.629	±	0.023
# 53	3.70E-06	3.81E-03	±	7.37E-03	-9.15E-03	±	5.46E-02	3.74E-03	±	6.42E-03	99.5	228.3	±	6.3	1.478	±	0.028
# 54	3.44E-06	-3.60E-03	±	8.08E-03	-5.68E-02	±	5.55E-02	9.55E-03	±	6.83E-03	100.4	256.5	±	7.6	1.599	±	0.031
# 55	3.68E-06	1.01E-03	±	7.38E-03	-3.68E-02	±	5.15E-02	-3.39E-03	±	5.50E-03	99.9	246.9	±	4.1	1.559	±	0.017
# 56	3.31E-06	-1.70E-03	±	8.01E-03	1.02E-02	±	5.84E-02	7.44E-03	±	6.87E-03	100.2	267.5	±	5.6	1.644	±	0.023
# 57	3.34E-06	-3.89E-03	±	8.04E-03	-3.94E-02	±	6.36E-02	-7.51E-04	±	6.15E-03	100.5	253.9	±	5.4	1.588	±	0.022
# 58	3.14E-06	-7.83E-04	±	8.49E-03	1.31E-02	±	6.62E-02	-2.99E-03	±	6.81E-03	100.1	280.1	±	7.4	1.694	±	0.029
# 59	3.11E-06	2.74E-04	±	8.63E-03	-4.18E-02	±	6.41E-02	-9.10E-03	±	6.77E-03	100.0	274.6	±	6.5	1.672	±	0.026
# 60	3.41E-06	-2.51E-03	±	8.04E-03	5.75E-03	±	5.90E-02	-6.37E-03	±	6.42E-03	100.3	255.2	±	6.5	1.593	±	0.027
# 61	3.41E-06	-1.80E-03	±	7.97E-03	2.93E-02	±	5.87E-02	6.73E-03	±	6.78E-03	100.2	225.0	±	5.3	1.463	±	0.024
# 62	3.32E-06	1.04E-03	±	8.15E-03	1.83E-02	±	5.81E-02	1.95E-04	±	6.82E-03	99.9	261.2	±	7.7	1.618	±	0.031
# 63	2.90E-06	-3.94E-03	±	9.55E-03	1.79E-02	±	7.01E-02	3.64E-04	±	8.31E-03	100.4	289.5	±	7.8	1.730	±	0.030
# 64	1.48E-06	5.45E-03	±	1.68E-02	-1.49E-02	±	1.28E-01	-1.19E-02	±	1.33E-02	99.4	271.1	±	13.5	1.658	±	0.054
# 65	2.05E-06	-9.27E-03	±	1.20E-02	-1.49E-02	±	8.45E-02	-3.79E-04	±	9.93E-03	101.0	279.9	±	11.0	1.693	±	0.043
# 66	2.30E-06	-6.88E-03	±	1.07E-02	-1.38E-02	±	8.22E-02	-1.21E-02	±	8.60E-03	100.7	278.0	±	8.9	1.685	±	0.035
# 67	2.69E-06	1.93E-03	±	9.36E-03	3.63E-02	±	6.52E-02	-3.70E-03	±	7.53E-03	99.8	245.3	±	8.6	1.552	±	0.036
# 68	2.51E-06	1.27E-02	±	9.63E-03	-7.19E-03	±	7.03E-02	1.60E-03	±	7.79E-03	98.6	271.7	±	11.1	1.660	±	0.044
# 69	2.46E-06	7.01E-03	±	1.01E-02	-1.39E-02	±	7.34E-02	1.17E-02	±	9.41E-03	99.2	254.6	±	6.8	1.591	±	0.028
# 70	2.45E-06	7.98E-03	±	1.06E-02	-2.12E-02	±	7.36E-02	-4.48E-03	±	9.72E-03	99.1	265.8	±	8.8	1.637	±	0.036
# 71	2.94E-06	1.58E-02	±	8.63E-03	8.61E-03	±	5.94E-02	-2.95E-03	±	6.88E-03	97.8	206.1	±	5.8	1.377	±	0.027
# 72	3.38E-06	1.37E-02	±	7.23E-03	-2.18E-02	±	5.21E-02	-6.96E-04	±	5.87E-03	98.0	194.9	±	4.3	1.324	±	0.021
# 73	2.12E-06	1.48E-02	±	1.17E-02	7.48E-03	±	8.19E-02	-7.01E-03	±	9.27E-03	98.4	262.1	±	8.6	1.622	±	0.035
# 74	2.64E-06	6.06E-03	±	9.63E-03	3.85E-03	±	7.36E-02	1.01E-02	±	8.63E-03	99.3	255.9	±	8.7	1.596	±	0.036
# 75	3.23E-06	1.30E-03	±	7.57E-03	-1.99E-02	±	5.59E-02	1.91E-03	±	6.41E-03	99.9	265.0	±	10.2	1.633	±	0.041
# 76	3.75E-06	8.26E-03	±	6.77E-03	-8.41E-03	±	5.15E-02	3.28E-03	±	5.47E-03	98.9	221.2	±	5.7	1.446	±	0.026
# 77	1.16E-06	4.62E-02	±	1.72E-02	9.19E-03	±	1.63E-01	-2.65E-02	±	1.67E-02	93.9	210.2	±	12.2	1.396	±	0.056
# 78	1.37E-06	1.16E-02	±	1.58E-02	-7.54E-03	±	1.32E-01	-4.63E-03	±	1.57E-02	98.7	265.1	±	13.5	1.634	±	0.055
# 79	2.45E-06	9.97E-03	±	8.57E-03	-5.19E-04	±	7.35E-02	-3.20E-03	±	7.98E-03	98.6	202.0	±	7.0	1.358	±	0.033
# 80	3.15E-06	-1.32E-03	±	6.43E-03	-1.53E-02	±	5.77E-02	-6.45E-03	±	6.04E-03	100.2	195.3	±	4.5	1.326	±	0.022
# 81	2.77E-06	-4.78E-03	±	7.39E-03	-2.79E-02	±	6.90E-02	5.69E-03	±	7.54E-03	100.7	192.9	±	4.1	1.315	±	0.020
# 82	3.21E-06	-3.55E-03	±	6.19E-03	-2.08E-02	±	5.81E-02	1.55E-03	±	6.12E-03	100.4	262.4	±	6.0	1.623	±	0.025
# 83	3.51E-06	6.51E-03	±	5.89E-03	8.45E-03	±	5.62E-02	1.81E-03	±	5.87E-03	99.2	225.9	±	5.2	1.467	±	0.023
# 84	3.55E-06	7.49E-03	±	5.68E-03	1.21E-02	±	5.06E-02	-9.77E-04	±	5.58E-03	99.0	211.9	±	5.3	1.404	±	0.025
# 85	2.60E-06	8.23E-04	±	3.73E-03	3.08E-03	±	6.83E-02	-6.42E-03	±	7.51E-03	99.9	193.8	±	5.0	1.319	±	0.024
# 86	2.91E-06	8.86E-03	±	2.77E-03	4.62E-02	±	6.55E-02	-2.86E-04	±	6.81E-03	98.7	199.1	±	4.8	1.344	±	0.023
# 87	3.38E-06	2.83E-03	±	1.96E-03	2.41E-02	±	5.67E-02	-7.70E-03	±	6.32E-03	99.6	212.4	±	4.0	1.406	±	0.018
# 88	6.99E-07	8.74E-02	±	1.41E-02	-2.83E-01	±	1.91E-01	-1.95E-02	±	2.23E-02	88.7	202.2	±	22.6	1.359	±	0.107
# 89	1.24E-06	3.45E-03	±	7.00E-03	-5.50E-02	±	1.10E-01	1.62E-02	±	2.04E-02	99.6	232.0	±	14.2	1.495	±	0.062
# 90	1.47E-06	9.99E-03	±	8.02E-03	2.54E-03	±	8.84E-02	-5.07E-03	±	1.18E-02	98.6	205.2	±	13.0	1.373	±	0.061
# 91	1.75E-06	1.67E-02	±	5.14E-03	-3.57E-02	±	7.84E-02	-1.06E-02	±	9.45E-03	98.1	248.2	±	11.3	1.564	±	0.048
# 92	1.83E-06	1.58E-02	±	4.66E-03	6.76E-02	±	7.27E-02	-4.43E-03	±	8.78E-03	97.9	217.5	±	11.2	1.430	±	0.051
# 93	2.52E-06	3.63E-02	±	4.08E-03	2.52E-02	±	5.28E-02	-6.72E-03	±	6.48E-03	95.0	204.9	±	7.9	1.372	±	0.037
												Age moyen			1.538	±	0.104

HP-13A(M3)

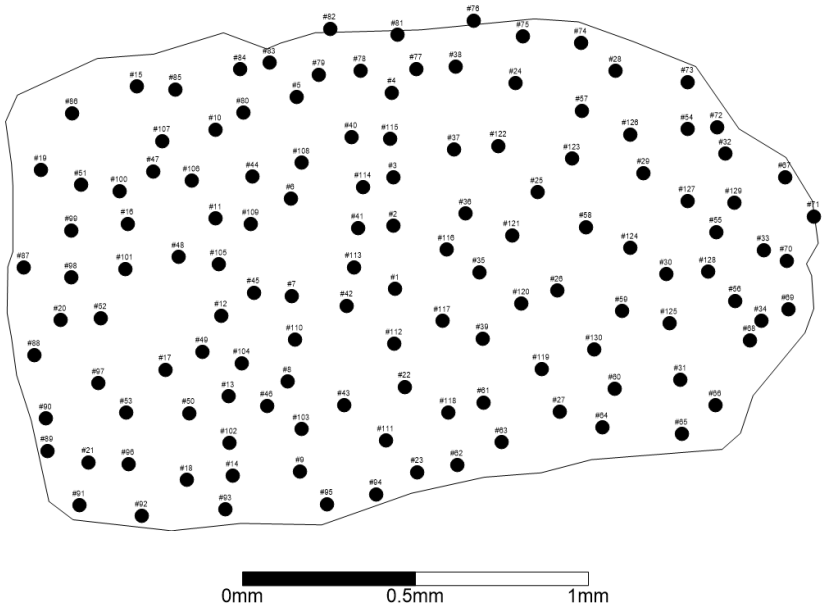


FIG. A.6 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-13A (M3).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			%$^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			Age (Ga) (± 1σ)		
	Echantillon	HP13A (M3)						J = .2702E-02 ± .2761E-04									
# 1	2.22E-06	1.45E-02	±	1.48E-02	1.19E+01	±	9.50E+00	4.45E-03	±	8.47E-03	99.2	532.7	±	13.8	1.609	±	0.028
# 2	2.33E-06	-1.50E-02	±	1.29E-02	3.93E+00	±	9.71E+00	-1.22E-03	±	7.48E-03	101.0	467.8	±	10.8	1.474	±	0.023
# 3	2.31E-06	-1.20E-03	±	1.30E-02	-8.21E-01	±	8.81E+00	1.41E-04	±	7.99E-03	100.1	466.9	±	10.3	1.472	±	0.022
# 4	2.49E-06	-3.97E-03	±	1.31E-02	3.22E-01	±	7.87E+00	4.07E-03	±	7.83E-03	100.3	438.9	±	10.0	1.411	±	0.022
# 5	3.28E-06	7.53E-03	±	8.92E-03	-5.95E+00	±	6.07E+00	-7.55E-03	±	5.69E-03	99.4	381.6	±	6.8	1.278	±	0.016
# 6	2.18E-06	3.60E-03	±	1.36E-02	-2.02E+00	±	9.47E+00	4.94E-03	±	8.76E-03	99.8	470.6	±	13.3	1.480	±	0.029
# 7	2.43E-06	1.62E-02	±	1.21E-02	5.55E+00	±	8.97E+00	-1.44E-02	±	6.96E-03	99.0	481.1	±	10.7	1.503	±	0.023
# 8	2.29E-06	7.71E-03	±	1.34E-02	-1.83E+00	±	8.88E+00	-1.94E-03	±	7.48E-03	99.5	490.3	±	12.0	1.522	±	0.025
# 9	2.38E-06	-3.41E-04	±	1.28E-02	3.36E-01	±	8.28E+00	-8.36E-03	±	7.18E-03	100.0	450.2	±	10.2	1.436	±	0.022
# 10	2.69E-06	6.91E-04	±	1.10E-02	-5.97E+00	±	7.51E+00	-4.76E-04	±	6.60E-03	100.0	479.7	±	8.9	1.500	±	0.019
# 11	2.10E-06	1.31E-02	±	1.19E-02	-7.53E+00	±	1.04E+01	-1.15E-02	±	8.08E-03	99.2	465.0	±	9.4	1.468	±	0.020
# 12	2.28E-06	-9.15E-03	±	1.02E-02	-1.01E+01	±	9.47E+00	-5.27E-03	±	6.86E-03	100.6	472.2	±	9.4	1.484	±	0.020
# 13	2.19E-06	-8.71E-03	±	1.21E-02	1.27E+00	±	1.16E+01	4.56E-04	±	9.03E-03	100.5	486.6	±	11.3	1.514	±	0.024
# 14	2.43E-06	-2.44E-04	±	1.11E-02	-6.23E+00	±	9.14E+00	-1.51E-03	±	6.85E-03	100.0	433.1	±	10.3	1.398	±	0.023
# 15	2.22E-06	6.05E-03	±	1.12E-02	-3.17E+00	±	1.05E+01	2.43E-03	±	7.88E-03	99.6	409.5	±	7.8	1.344	±	0.018
# 16	2.04E-06	5.48E-03	±	1.24E-02	5.54E+00	±	1.14E+01	-1.17E-02	±	8.58E-03	99.7	500.3	±	14.4	1.543	±	0.030
# 17	1.79E-06	1.67E-02	±	1.34E-02	-9.18E+00	±	1.27E+01	-5.04E-03	±	9.53E-03	98.9	459.6	±	12.1	1.456	±	0.026
# 18	1.93E-06	6.41E-03	±	1.26E-02	-1.36E+00	±	1.17E+01	-4.50E-03	±	8.06E-03	99.6	440.6	±	10.9	1.415	±	0.024
# 19	2.64E-06	1.73E-03	±	9.12E-03	-2.91E+00	±	9.01E+00	-3.01E-03	±	6.30E-03	99.9	403.9	±	7.9	1.331	±	0.018
# 20	2.50E-06	7.31E-03	±	9.64E-03	2.41E+00	±	9.20E+00	6.97E-03	±	7.89E-03	99.5	454.0	±	7.6	1.444	±	0.017
# 21	2.56E-06	1.23E-02	±	9.68E-03	-1.71E+00	±	9.13E+00	2.22E-03	±	8.23E-03	99.1	412.2	±	7.4	1.350	±	0.017
# 22	1.92E-06	9.65E-04	±	1.24E-02	-8.93E+00	±	1.14E+01	-7.76E-03	±	8.43E-03	99.9	510.8	±	14.7	1.564	±	0.030
# 23	1.98E-06	2.21E-02	±	1.33E-02	3.65E+00	±	1.17E+01	-6.34E-04	±	9.39E-03	98.5	430.1	±	6.7	1.391	±	0.015
# 24	2.73E-06	5.95E-03	±	9.46E-03	-1.26E+01	±	7.86E+00	-1.40E-03	±	6.16E-03	99.6	438.1	±	7.7	1.409	±	0.017
# 25	2.27E-06	1.14E-02	±	1.14E-02	3.75E+00	±	1.03E+01	-2.19E-03	±	7.99E-03	99.3	492.8	±	7.3	1.527	±	0.015
# 26	2.10E-06	1.37E-02	±	1.24E-02	-1.24E+01	±	1.09E+01	-9.69E-03	±	7.71E-03	99.2	510.1	±	11.7	1.563	±	0.024
# 27	2.07E-06	-1.09E-02	±	1.22E-02	-3.12E+00	±	1.11E+01	3.59E-03	±	8.45E-03	100.7	482.1	±	6.7	1.505	±	0.014
# 28	3.33E-06	-1.75E-04	±	8.03E-03	-5.21E+00	±	6.87E+00	-4.11E-04	±	4.75E-03	100.0	413.9	±	6.5	1.354	±	0.015
# 29	2.43E-06	1.76E-03	±	1.09E-02	-6.05E+00	±	9.57E+00	-2.87E-03	±	6.85E-03	99.9	393.3	±	7.7	1.306	±	0.018
# 30	2.35E-06	-8.31E-03	±	1.07E-02	-1.24E+01	±	9.34E+00	-6.93E-03	±	7.27E-03	100.5	494.2	±	9.4	1.530	±	0.020
# 31	2.25E-06	-5.19E-03	±	1.13E-02	-6.35E+00	±	9.82E+00	1.06E-02	±	8.71E-03	100.3	490.6	±	7.8	1.523	±	0.016
# 32	2.62E-06	6.30E-03	±	9.94E-03	-2.68E+00	±	8.38E+00	1.41E-03	±	7.35E-03	99.6	435.4	±	5.7	1.403	±	0.013

# 33	2.04E-06	5.69E-02	±	1.31E-02	6.05E+00	±	1.42E+01	-3.56E-03	±	7.77E-03	96.5	467.5	±	9.8	1.473	±	0.021
# 34	2.07E-06	-1.50E-02	±	1.30E-02	1.30E+01	±	1.11E+01	1.13E-03	±	7.81E-03	101.1	418.8	±	9.0	1.365	±	0.021
# 35	1.66E-06	1.41E-02	±	8.57E-03	3.89E-02	±	1.00E-01	4.71E-03	±	7.35E-03	99.2	487.2	±	12.0	1.515	±	0.025
# 36	1.71E-06	4.30E-02	±	9.29E-03	2.22E-02	±	9.84E-02	-1.23E-02	±	7.43E-03	97.7	529.3	±	10.4	1.602	±	0.021
# 37	1.99E-06	1.19E-02	±	7.52E-03	2.31E-02	±	8.46E-02	-4.32E-04	±	6.27E-03	99.2	434.1	±	9.1	1.400	±	0.020
# 38	2.13E-06	1.54E-02	±	6.86E-03	4.64E-02	±	8.64E-02	5.58E-04	±	6.17E-03	99.0	460.5	±	12.9	1.458	±	0.028
# 39	1.99E-06	2.20E-02	±	7.17E-03	-2.17E-02	±	8.70E-02	-3.40E-03	±	6.92E-03	98.7	510.4	±	10.2	1.564	±	0.021
# 40	2.08E-06	2.57E-02	±	7.58E-03	6.56E-02	±	8.03E-02	-8.82E-03	±	6.10E-03	98.3	447.6	±	10.6	1.430	±	0.023
# 41	1.88E-06	5.97E-03	±	7.33E-03	-2.27E-02	±	9.60E-02	-1.65E-02	±	5.99E-03	99.6	479.3	±	12.3	1.499	±	0.026
# 42	1.78E-06	8.53E-03	±	7.93E-03	4.10E-02	±	9.29E-02	-1.51E-02	±	6.00E-03	99.5	527.0	±	12.3	1.597	±	0.025
# 43	2.11E-06	5.88E-04	±	6.83E-03	-3.05E-02	±	7.05E-02	-1.77E-03	±	5.41E-03	100.0	495.7	±	9.1	1.533	±	0.019
# 44	1.84E-06	4.53E-03	±	7.87E-03	8.88E-03	±	9.27E-02	-3.61E-03	±	6.48E-03	99.7	519.3	±	18.0	1.582	±	0.036
# 45	2.21E-06	3.20E-03	±	6.45E-03	-6.17E-02	±	7.16E-02	1.64E-03	±	5.32E-03	99.8	488.3	±	9.1	1.518	±	0.019
# 46	2.43E-06	6.53E-03	±	6.02E-03	8.04E-02	±	7.43E-02	7.45E-03	±	7.02E-03	99.6	455.3	±	7.0	1.447	±	0.015
# 47	2.36E-06	8.87E-03	±	6.20E-03	-1.09E-02	±	6.75E-02	-4.64E-03	±	4.89E-03	99.5	528.0	±	8.5	1.599	±	0.017
# 48	2.36E-06	6.92E-03	±	6.43E-03	7.51E-02	±	7.43E-02	-2.14E-03	±	5.34E-03	99.6	456.8	±	10.1	1.450	±	0.022
# 49	2.40E-06	7.74E-03	±	6.48E-03	-5.00E-02	±	6.83E-02	3.91E-03	±	5.86E-03	99.5	474.8	±	9.3	1.489	±	0.020
# 50	2.44E-06	8.01E-03	±	5.85E-03	-1.09E-01	±	6.99E-02	-8.03E-03	±	4.46E-03	99.5	476.6	±	8.5	1.493	±	0.018
# 51	2.76E-06	6.84E-03	±	5.09E-03	-1.19E-02	±	5.63E-02	-6.74E-03	±	4.57E-03	99.5	411.7	±	6.1	1.349	±	0.014
# 52	2.71E-06	-7.87E-03	±	5.28E-03	-2.48E-02	±	5.93E-02	3.07E-03	±	4.67E-03	100.5	426.4	±	6.1	1.383	±	0.014
# 53	2.79E-06	-3.08E-03	±	5.14E-03	1.77E-02	±	5.86E-02	4.32E-03	±	4.41E-03	100.2	432.2	±	7.3	1.396	±	0.016
# 54	1.73E-06	3.77E-03	±	5.63E-03	-5.13E-03	±	8.96E-02	-7.27E-03	±	6.18E-03	99.7	426.6	±	11.5	1.383	±	0.026
# 55	1.52E-06	-2.87E-03	±	5.67E-03	-2.46E-02	±	1.12E-01	9.04E-03	±	7.63E-03	100.2	482.1	±	12.8	1.505	±	0.027
# 56	1.70E-06	7.68E-03	±	5.40E-03	-3.10E-02	±	9.51E-02	-5.06E-03	±	6.33E-03	99.5	437.5	±	11.8	1.408	±	0.026
# 57	1.74E-06	1.31E-02	±	5.47E-03	-4.10E-02	±	9.30E-02	-9.96E-04	±	8.44E-03	99.2	454.6	±	10.3	1.446	±	0.023
# 58	1.91E-06	-4.31E-03	±	4.42E-03	-1.09E-02	±	8.14E-02	-6.33E-03	±	5.62E-03	100.2	526.5	±	15.5	1.596	±	0.031
# 59	1.98E-06	-4.24E-03	±	4.93E-03	8.13E-02	±	7.87E-02	-7.74E-03	±	5.46E-03	100.2	529.1	±	15.4	1.602	±	0.031
# 60	2.25E-06	1.55E-03	±	4.19E-03	1.50E-01	±	7.31E-02	2.05E-04	±	6.25E-03	99.9	473.7	±	10.6	1.487	±	0.023
# 61	2.24E-06	-2.26E-03	±	4.50E-03	1.20E-01	±	7.44E-02	-5.54E-03	±	5.05E-03	100.1	509.5	±	8.1	1.562	±	0.017
# 62	2.19E-06	2.30E-01	±	1.38E-02	3.21E-02	±	8.36E-02	-1.55E-02	±	9.34E-03	86.4	432.3	±	14.1	1.396	±	0.032
# 63	2.05E-06	-8.01E-04	±	1.11E-02	2.74E-02	±	9.30E-02	4.45E-03	±	8.92E-03	100.1	447.4	±	13.7	1.430	±	0.030
# 64	2.02E-06	1.61E-02	±	1.20E-02	1.69E-02	±	9.69E-02	-3.33E-03	±	9.01E-03	98.9	434.3	±	12.7	1.401	±	0.029
# 65	1.85E-06	3.24E-03	±	1.26E-02	2.74E-02	±	1.31E-01	-2.73E-03	±	9.00E-03	99.8	460.2	±	19.1	1.458	±	0.041
# 66	1.79E-06	-4.32E-03	±	1.30E-02	1.55E-01	±	1.09E-01	5.75E-03	±	1.07E-02	100.3	472.4	±	18.6	1.484	±	0.040
# 67	2.13E-06	1.43E-03	±	1.07E-02	2.62E-02	±	8.96E-02	-6.74E-03	±	7.57E-03	99.9	384.8	±	11.7	1.286	±	0.028
# 68	1.56E-06	3.39E-02	±	2.05E-02	-4.93E-02	±	1.18E-01	-2.56E-02	±	1.08E-02	97.9	458.7	±	21.6	1.454	±	0.047
# 69	1.78E-06	6.24E-03	±	1.76E-02	-5.63E-03	±	1.07E-01	4.37E-03	±	1.05E-02	99.6	408.5	±	17.6	1.342	±	0.041
# 70	1.58E-06	-2.07E-02	±	1.99E-02	4.06E-02	±	1.16E-01	-6.01E-03	±	1.08E-02	101.4	448.7	±	15.5	1.433	±	0.034
# 71	1.96E-06	5.53E-03	±	1.58E-02	-9.46E-02	±	9.43E-02	-6.52E-03	±	8.66E-03	99.6	368.9	±	10.6	1.248	±	0.026
# 72	1.59E-06	-1.29E-02	±	1.96E-02	1.10E-01	±	1.16E-01	-3.64E-03	±	1.13E-02	100.9	434.1	±	17.5	1.400	±	0.039
# 73	2.00E-06	-1.12E-02	±	1.54E-02	-7.57E-02	±	9.85E-02	8.32E-03	±	1.05E-02	100.8	419.3	±	14.2	1.367	±	0.033
# 74	1.75E-06	-5.67E-03	±	1.77E-02	1.23E-01	±	1.22E-01	5.24E-03	±	1.03E-02	100.4	414.8	±	16.7	1.356	±	0.038
# 75	2.02E-06	-1.32E-02	±	1.54E-02	2.85E-03	±	9.44E-02	-7.39E-03	±	8.56E-03	101.0	397.6	±	15.9	1.316	±	0.037
# 76	1.59E-06	2.08E-02	±	2.04E-02	2.37E-02	±	1.17E-01	4.66E-04	±	1.14E-02	98.4	373.8	±	20.8	1.260	±	0.050
# 77	1.49E-06	1.80E-03	±	2.10E-02	-7.69E-02	±	1.28E-01	-2.39E-03	±	1.37E-02	99.9	401.1	±	18.2	1.325	±	0.043
# 78	1.61E-06	-1.44E-02	±	1.92E-02	2.32E-02	±	1.18E-01	1.53E-02	±	1.19E-02	101.0	412.7	±	16.6	1.351	±	0.038
# 79	1.64E-06	1.79E-02	±	1.90E-02	8.23E-02	±	1.25E-01	-1.41E-02	±	1.25E-02	98.7	403.0	±	17.3	1.329	±	0.040
# 80	1.72E-06	9.29E-03	±	1.78E-02	3.15E-02	±	1.12E-01	-1.32E-02	±	9.65E-03	99.3	393.5	±	16.4	1.307	±	0.039
# 81	1.02E-06	5.06E-02	±	3.04E-02	6.75E-03	±	1.95E-01	-1.54E-02	±	1.65E-02	96.1	369.0	±	26.0	1.248	±	0.063
# 82	1.66E-06	1.16E-02	±	1.89E-02	-1.56E-02	±	1.23E-01	4.49E-03	±	1.04E-02	99.0	354.2	±	12.5	1.211	±	0.031
# 83	1.51E-06	1.43E-02	±	2.07E-02	-5.38E-03	±	1.24E-01	-3.29E-03	±	1.19E-02	98.8	360.4	±	13.1	1.227	±	0.032
# 84	1.03E-06	7.28E-03	±	3.01E-02	-9.24E-02	±	1.86E-01	-8.07E-03	±	1.62E-02	99.4	351.3	±	20.1	1.204	±	0.050
# 85	2.55E-06	6.38E-02	±	8.19E-03	-6.03E-02	±	7.38E-02	-4.09E-03	±	7.83E-03	95.3	383.0	±	9.5	1.282	±	0.023
# 86	6.18E-06	-3.32E-04	±	3.36E-03	9.03E-03	±	3.60E-02	-2.21E-03	±	2.74E-03	100.0	436.1	±	6.3	1.405	±	0.014
# 87	2.49E-06	-6.91E-05	±	8.36E-03	-4.77E-02	±	8.38E-02	3.34E-03	±	6.82E-03	100.0	474.0	±	11.8	1.488	±	0.025
# 88	2.43E-06	7.78E-03	±	8.44E-03	-8.51E-02	±	7.52E-02	-1.16E-02	±	6.67E-03	99.5	426.2	±	11.3	1.382	±	0.026
# 89	2.49E-06	3.61E-03	±	8.41E-03	-4.01E-02	±	7.50E-02	-4.09E-03	±	6.67E-03	99.7	382.7	±	10.8	1.281	±	0.026
# 90	2.64E-06	2.89E-02	±	8.12E-03	4.14E-02	±	7.36E-02	-6.70E-03	±	6.42E-03	97.9	389.6	±	12.1	1.297	±	0.029
# 91	2.77E-06	1.21E-02	±	7.44E-03	-1.04E-02	±	6.88E-02	-2.78E-03	±	5.69E-03	99.1	405.8	±	11.6	1.336	±	0.027
# 92	2.43E-06	3.86E-03	±	8.56E-03	8.98E-03	±	8.14E-02	-7.59E-04	±	6.54E-03	99.7	427.6	±	12.3	1.385	±	0.028
# 93	2.73E-06	1.68E-02	±	7.41E-03	-8.48E-02	±	6.88E-02	-2.55E-03	±	6.37E-03	98.6	342.8	±	7.7	1.183	±	0.020
# 94	2.71E-06	2.35E-03	±	7.58E-03	6.52E-02	±	6.91E-02	-1.86E-04	±	6.28E-03	99.8	366.9	±	7.7	1.243	±	0.019
# 95	2.76E-06	2.73E-03	±	7.50E-03	4.54E-03	±	6.95E-02	-2.50E-03	±	5.69E-03	99.8	417.9	±	11.6	1.363	±	0.027
# 96	8.88E-07	1.55E-01	±	2.26E-02	5.63E-02	±	2.17E-01	2.45E-03	±	2.09E-02	91.1	469.2	±	34.9	1.477	±	0.075
# 97	7.79E-07	9.19E-03	±	1.99E-02	3.79E-01	±	2.51E-01	-3.57E-03	±	2.05E-02	99.4	457.5	±	33.7	1.452	±	0.073
# 98	3.14E-06	3.09E-03	±	5.36E-03	-2.48E-02	±	5.93E-02	2.92E-04	±	6.24E-03	99.8	463.7	±	9.8	1.465	±	0.021

# 99	4.36E-06	3.67E-03	±	3.58E-03	8.81E-03	±	4.39E-02	-3.89E-04	±	3.90E-03	99.7	421.5	±	8.2	1.372	± 0.019
# 100	5.03E-06	5.06E-03	±	3.11E-03	-3.77E-02	±	3.82E-02	-2.60E-03	±	3.26E-03	99.7	481.8	±	11.1	1.504	± 0.023
# 101	5.54E-06	5.31E-03	±	2.87E-03	-2.94E-02	±	3.33E-02	2.47E-03	±	3.44E-03	99.7	474.7	±	5.2	1.489	± 0.011
# 102	1.99E-06	1.15E-02	±	8.28E-03	5.65E-03	±	1.11E-01	2.51E-03	±	8.61E-03	99.3	492.3	±	14.1	1.526	± 0.029
# 103	1.98E-06	5.97E-03	±	8.30E-03	2.94E-02	±	9.49E-02	4.22E-03	±	8.77E-03	99.6	467.8	±	16.3	1.474	± 0.035
# 104	2.11E-06	3.67E-03	±	7.77E-03	-1.50E-03	±	8.86E-02	-4.30E-03	±	8.75E-03	99.8	456.8	±	14.5	1.450	± 0.032
# 105	2.15E-06	-3.89E-03	±	8.58E-03	5.70E-03	±	8.80E-02	1.41E-03	±	7.46E-03	100.2	471.1	±	15.2	1.481	± 0.033
# 106	1.88E-06	1.77E-02	±	1.09E-02	1.31E-02	±	1.06E-01	-7.17E-03	±	8.53E-03	99.0	525.7	±	13.4	1.595	± 0.027
# 107	2.13E-06	1.09E-03	±	7.69E-03	3.26E-02	±	8.90E-02	-4.80E-04	±	7.79E-03	99.9	476.7	±	12.8	1.493	± 0.027
# 108	1.98E-06	1.00E-02	±	7.99E-03	-3.62E-02	±	9.66E-02	-8.06E-03	±	8.57E-03	99.4	496.8	±	13.3	1.536	± 0.028
# 109	2.00E-06	-7.61E-03	±	8.07E-03	2.24E-02	±	9.53E-02	1.80E-05	±	8.40E-03	100.5	475.9	±	14.3	1.492	± 0.031
# 110	1.91E-06	1.03E-02	±	8.55E-03	-4.72E-03	±	1.02E-01	5.28E-03	±	8.64E-03	99.4	517.7	±	15.3	1.578	± 0.031
# 111	2.03E-06	6.66E-03	±	8.43E-03	-3.68E-03	±	9.54E-02	-5.80E-03	±	7.96E-03	99.6	506.4	±	24.0	1.555	± 0.049
# 112	2.10E-06	9.55E-03	±	7.66E-03	5.95E-02	±	8.78E-02	-3.67E-03	±	7.97E-03	99.4	492.7	±	17.0	1.527	± 0.036
# 113	2.03E-06	3.44E-03	±	7.82E-03	9.72E-02	±	9.48E-02	1.46E-03	±	8.81E-03	99.8	521.3	±	11.6	1.586	± 0.024
# 114	2.01E-06	1.27E-02	±	8.05E-03	-2.69E-02	±	9.72E-02	-1.83E-04	±	8.66E-03	99.2	481.5	±	26.8	1.503	± 0.057
# 115	2.09E-06	9.33E-02	±	8.28E-03	-2.92E-02	±	9.01E-02	6.71E-04	±	7.80E-03	94.2	446.3	±	12.1	1.427	± 0.027
# 116	1.71E-06	-1.36E-02	±	1.24E-02	9.24E-02	±	1.15E-01	1.34E-02	±	9.20E-03	100.8	483.4	±	15.6	1.507	± 0.033
# 117	1.91E-06	3.72E-02	±	1.14E-02	-5.05E-02	±	9.98E-02	-5.60E-03	±	8.76E-03	97.8	484.7	±	16.8	1.510	± 0.035
# 118	1.82E-06	1.02E-02	±	1.18E-02	4.60E-02	±	1.13E-01	-5.02E-03	±	9.01E-03	99.4	482.3	±	16.0	1.505	± 0.034
# 119	1.62E-06	-1.56E-04	±	1.30E-02	-1.21E-01	±	1.19E-01	-8.08E-03	±	1.05E-02	100.0	488.7	±	18.7	1.519	± 0.039
# 120	1.81E-06	6.72E-03	±	1.19E-02	-7.38E-02	±	1.16E-01	-3.85E-03	±	9.30E-03	99.6	517.4	±	15.9	1.578	± 0.032
# 121	1.78E-06	7.33E-03	±	1.15E-02	-5.01E-02	±	1.04E-01	2.00E-03	±	1.13E-02	99.6	581.9	±	17.5	1.704	± 0.033
# 122	1.81E-06	2.29E-03	±	1.17E-02	6.16E-02	±	1.14E-01	4.53E-03	±	9.65E-03	99.9	464.1	±	12.3	1.466	± 0.027
# 123	2.10E-06	4.60E-03	±	1.00E-02	-1.13E-01	±	9.66E-02	8.57E-03	±	8.80E-03	99.7	474.4	±	15.5	1.488	± 0.033
# 124	2.09E-06	4.79E-04	±	1.05E-02	2.77E-02	±	8.93E-02	1.68E-03	±	7.96E-03	100.0	492.6	±	15.6	1.527	± 0.033
# 125	2.03E-06	-9.18E-03	±	1.06E-02	2.17E-02	±	9.69E-02	1.76E-03	±	8.29E-03	100.5	513.9	±	16.4	1.571	± 0.034
# 126	1.98E-06	-8.40E-03	±	1.05E-02	6.11E-03	±	9.72E-02	-6.64E-03	±	8.40E-03	100.6	439.6	±	13.1	1.412	± 0.029
# 127	1.97E-06	-8.43E-03	±	1.08E-02	-1.70E-02	±	1.00E-01	1.41E-02	±	9.64E-03	100.6	386.4	±	16.5	1.290	± 0.039
# 128	1.74E-06	-5.33E-03	±	1.22E-02	-3.20E-02	±	1.17E-01	4.63E-03	±	1.10E-02	100.3	503.7	±	18.6	1.550	± 0.038
# 129	1.64E-06	3.88E-02	±	1.29E-02	-6.44E-02	±	1.21E-01	-3.09E-03	±	1.02E-02	97.3	417.0	±	16.6	1.361	± 0.038
# 130	1.87E-06	4.25E-02	±	1.17E-02	-1.01E-01	±	9.78E-02	-1.24E-02	±	9.03E-03	97.7	535.4	±	16.6	1.614	± 0.033
												Age moyen			1.444	± 0.103

HP-13A(M18)

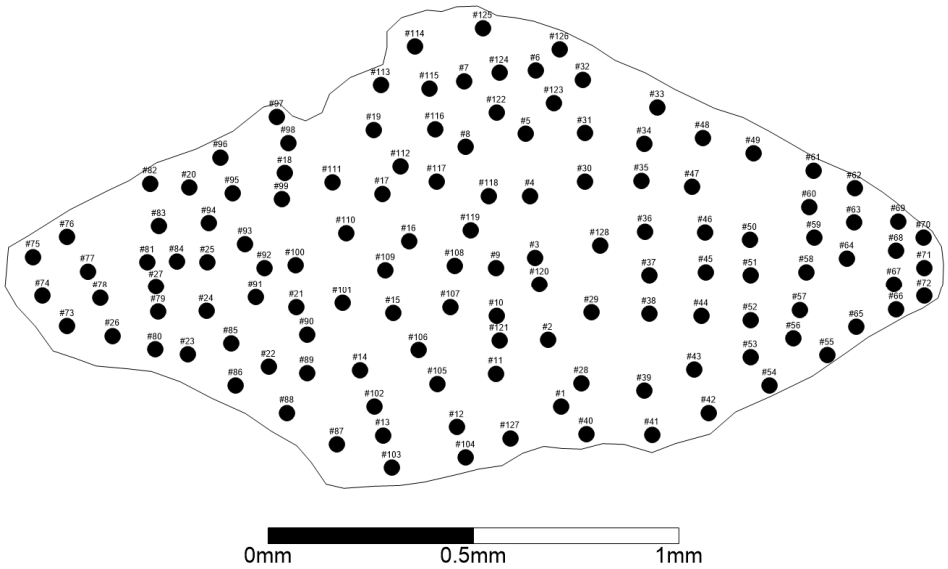


FIG. A.7 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-13A (M18).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP-13A (M18)		J = .5537E-02 ± .5631E-04			
# 1	3.22E-06	1.31E-01 ± 5.02E-03	-1.21E-02 ± 5.37E-02	-5.32E-03 ± 5.07E-03	85.3	224.6 ± 5.4	1.458 ± 0.024
# 2	2.89E-06	-6.97E-04 ± 3.76E-03	-2.84E-02 ± 6.16E-02	-4.33E-03 ± 5.12E-03	100.1	268.5 ± 7.3	1.643 ± 0.029
# 3	3.67E-06	7.05E-03 ± 2.91E-03	1.70E-02 ± 4.44E-02	-8.96E-03 ± 3.77E-03	99.2	244.4 ± 7.2	1.544 ± 0.030
# 4	3.45E-06	-2.02E-03 ± 3.15E-03	2.96E-02 ± 5.24E-02	1.18E-03 ± 4.25E-03	100.2	246.1 ± 4.9	1.551 ± 0.021
# 5	4.03E-06	2.88E-02 ± 2.92E-03	1.78E-02 ± 4.16E-02	9.62E-06 ± 4.12E-03	96.3	218.4 ± 4.3	1.430 ± 0.019
# 6	3.78E-06	3.10E-03 ± 2.85E-03	7.82E-03 ± 4.80E-02	-4.14E-03 ± 4.10E-03	99.6	229.8 ± 3.6	1.481 ± 0.016
# 7	3.68E-06	4.23E-02 ± 3.14E-03	-6.40E-02 ± 4.39E-02	-5.07E-03 ± 4.85E-03	94.6	217.0 ± 4.6	1.424 ± 0.021
# 8	4.10E-06	9.87E-04 ± 2.58E-03	2.48E-02 ± 4.32E-02	6.71E-04 ± 3.78E-03	99.9	203.3 ± 3.5	1.360 ± 0.016
# 9	8.48E-06	8.86E-04 ± 1.45E-03	-3.47E-02 ± 2.00E-02	2.01E-03 ± 2.31E-03	99.9	229.6 ± 3.8	1.480 ± 0.017
# 10	1.05E-05	2.81E-04 ± 1.15E-03	-1.26E-03 ± 1.51E-02	4.81E-04 ± 1.50E-03	100.0	240.8 ± 4.4	1.528 ± 0.019
# 11	8.17E-06	6.31E-04 ± 1.31E-03	-2.47E-02 ± 2.16E-02	-7.14E-05 ± 2.52E-03	99.9	255.3 ± 3.0	1.590 ± 0.012
# 12	1.26E-05	5.97E-05 ± 8.61E-04	-1.12E-02 ± 1.40E-02	-7.93E-04 ± 1.39E-03	100.0	235.0 ± 2.7	1.504 ± 0.012
# 13	1.43E-05	5.26E-03 ± 7.20E-04	9.80E-03 ± 1.20E-02	-1.90E-04 ± 1.44E-03	99.4	238.8 ± 1.5	1.520 ± 0.006
# 14	1.22E-05	7.39E-03 ± 9.81E-04	-1.63E-02 ± 1.30E-02	-2.74E-03 ± 1.42E-03	99.1	235.6 ± 2.2	1.506 ± 0.009
# 15	1.07E-05	6.73E-04 ± 1.02E-03	-1.91E-02 ± 1.78E-02	-1.37E-03 ± 1.49E-03	99.9	220.8 ± 2.1	1.441 ± 0.009
# 16	9.96E-06	4.00E-05 ± 1.02E-03	3.38E-03 ± 1.82E-02	-1.83E-03 ± 1.63E-03	100.0	238.3 ± 2.7	1.518 ± 0.012
# 17	1.07E-05	6.36E-04 ± 9.54E-04	-1.60E-02 ± 1.68E-02	-2.18E-03 ± 1.99E-03	99.9	248.2 ± 3.2	1.560 ± 0.013
# 18	1.73E-05	1.08E-03 ± 6.62E-04	5.41E-03 ± 1.05E-02	-9.80E-04 ± 1.00E-03	99.9	246.9 ± 2.3	1.554 ± 0.010
# 19	1.52E-05	6.72E-04 ± 7.45E-04	-2.70E-03 ± 1.16E-02	2.91E-03 ± 1.31E-03	99.9	230.4 ± 2.6	1.483 ± 0.011
# 20	1.54E-05	7.97E-04 ± 6.82E-04	-6.02E-03 ± 1.06E-02	-1.03E-03 ± 1.06E-03	99.9	232.6 ± 2.5	1.493 ± 0.011
# 21	1.45E-05	4.24E-04 ± 7.80E-04	1.92E-02 ± 1.25E-02	2.55E-03 ± 1.35E-03	100.0	249.1 ± 2.7	1.564 ± 0.011
# 22	1.33E-05	1.11E-03 ± 7.71E-04	-1.84E-03 ± 1.27E-02	-2.92E-03 ± 1.27E-03	99.9	253.0 ± 2.8	1.580 ± 0.012
# 23	1.31E-05	4.32E-03 ± 9.68E-04	1.20E-02 ± 1.24E-02	-7.26E-04 ± 1.40E-03	99.5	235.7 ± 2.1	1.506 ± 0.009
# 24	1.19E-05	1.10E-03 ± 8.72E-04	3.94E-03 ± 1.48E-02	2.01E-03 ± 1.62E-03	99.9	256.8 ± 2.0	1.596 ± 0.008
# 25	1.26E-05	1.60E-04 ± 8.21E-04	7.45E-03 ± 1.37E-02	1.18E-04 ± 2.16E-03	100.0	242.9 ± 2.7	1.538 ± 0.011
# 26	1.39E-05	6.15E-04 ± 7.32E-04	1.02E-02 ± 1.40E-02	-9.38E-04 ± 1.31E-03	99.9	228.9 ± 2.1	1.477 ± 0.009
# 27	1.63E-05	4.16E-04 ± 7.03E-04	-1.08E-02 ± 9.68E-03	-8.45E-05 ± 1.45E-03	100.0	255.7 ± 2.2	1.591 ± 0.009
# 28	1.34E-05	-7.64E-03 ± 3.49E-03	-1.99E-02 ± 1.48E-02	1.94E-03 ± 1.46E-03	100.8	280.5 ± 2.4	1.691 ± 0.010
# 29	1.50E-05	-6.97E-03 ± 3.10E-03	1.78E-01 ± 2.85E-02	1.65E-04 ± 1.79E-03	100.8	260.1 ± 2.6	1.609 ± 0.011
# 30	1.58E-05	-4.26E-03 ± 2.93E-03	-2.61E-02 ± 1.22E-02	1.38E-04 ± 9.51E-04	100.6	216.7 ± 2.0	1.422 ± 0.009
# 31	1.57E-05	3.16E-02 ± 3.05E-03	-3.20E-02 ± 1.18E-02	-1.14E-03 ± 1.27E-03	95.9	218.0 ± 2.4	1.428 ± 0.011
# 32	1.24E-05	2.07E-02 ± 3.82E-03	-3.00E-02 ± 1.50E-02	6.62E-04 ± 1.23E-03	97.2	215.9 ± 1.6	1.419 ± 0.007
# 33	1.52E-05	1.27E-03 ± 3.06E-03	2.75E-02 ± 1.91E-02	-1.23E-03 ± 1.42E-03	99.8	220.4 ± 2.0	1.439 ± 0.009
# 34	1.50E-05	6.26E-04 ± 3.09E-03	-2.42E-02 ± 1.25E-02	1.11E-03 ± 1.06E-03	99.9	256.8 ± 2.5	1.596 ± 0.010
# 35	1.52E-05	1.04E-03 ± 3.08E-03	-1.95E-02 ± 1.23E-02	1.93E-03 ± 1.24E-03	99.9	236.3 ± 2.2	1.509 ± 0.010
# 36	1.49E-05	5.45E-04 ± 3.12E-03	-1.04E-02 ± 1.26E-02	-2.35E-03 ± 1.27E-03	99.9	244.5 ± 2.2	1.544 ± 0.009
# 37	1.52E-05	9.71E-04 ± 3.05E-03	8.73E-03 ± 1.26E-02	-7.83E-04 ± 1.08E-03	99.9	256.2 ± 2.4	1.593 ± 0.010
# 38	1.50E-05	-4.62E-04 ± 3.09E-03	-1.26E-02 ± 1.24E-02	-2.44E-04 ± 1.01E-03	100.1	266.7 ± 2.2	1.636 ± 0.009
# 39	1.56E-05	2.32E-03 ± 2.96E-03	-9.31E-03 ± 1.19E-02	-1.65E-03 ± 1.09E-03	99.7	243.2 ± 2.1	1.539 ± 0.009
# 40	1.61E-05	5.83E-03 ± 2.89E-03	-7.56E-03 ± 1.16E-02	1.17E-03 ± 1.25E-03	99.2	215.4 ± 1.6	1.417 ± 0.007
# 41	1.64E-05	9.02E-03 ± 2.86E-03	-6.16E-03 ± 1.13E-02	-1.27E-03 ± 1.23E-03	98.8	216.3 ± 2.0	1.421 ± 0.009
# 42	1.68E-05	7.41E-03 ± 2.84E-03	3.35E-02 ± 1.54E-02	-5.97E-04 ± 1.22E-03	99.0	210.0 ± 1.8	1.391 ± 0.008
# 43	1.48E-05	3.73E-04 ± 3.14E-03	-3.01E-03 ± 1.28E-02	9.59E-04 ± 1.43E-03	100.0	249.6 ± 3.4	1.566 ± 0.014
# 44	1.56E-05	6.50E-05 ± 2.98E-03	-3.60E-03 ± 1.19E-02	1.88E-04 ± 1.18E-03	100.0	257.3 ± 2.9	1.598 ± 0.012
# 45	1.50E-05	6.92E-04 ± 3.10E-03	-6.82E-03 ± 1.23E-02	-2.09E-03 ± 1.47E-03	99.9	254.8 ± 2.3	1.588 ± 0.009
# 46	1.43E-05	1.12E-03 ± 3.25E-03	-5.04E-03 ± 1.30E-02	1.46E-03 ± 1.38E-03	99.9	259.0 ± 2.0	1.605 ± 0.008
# 47	1.48E-05	1.03E-03 ± 3.14E-03	-8.69E-04 ± 1.27E-02	-1.87E-04 ± 1.00E-03	99.9	262.4 ± 2.6	1.619 ± 0.011
# 48	1.49E-05	3.78E-03 ± 3.12E-03	-4.63E-03 ± 1.24E-02	5.65E-03 ± 8.33E-03	99.5	231.4 ± 2.6	1.488 ± 0.011
# 49	1.48E-05	1.87E-03 ± 4.02E-03	1.34E-03 ± 1.25E-02	-5.48E-04 ± 1.27E-03	99.8	235.9 ± 2.2	1.508 ± 0.009
# 50	1.37E-05	5.79E-03 ± 3.38E-03	1.59E-02 ± 1.37E-02	-2.45E-03 ± 1.18E-03	99.3	255.5 ± 1.8	1.590 ± 0.007
# 51	1.51E-05	1.76E-03 ± 3.09E-03	-1.13E-05 ± 1.23E-02	-1.84E-03 ± 1.51E-03	99.8	254.8 ± 2.1	1.587 ± 0.009
# 52	1.47E-05	1.65E-03 ± 3.17E-03	-6.05E-03 ± 1.26E-02	-6.42E-04 ± 1.27E-03	99.8	254.3 ± 2.7	1.585 ± 0.011
# 53	1.50E-05	-7.24E-05 ± 3.09E-03	-6.11E-03 ± 1.24E-02	-1.25E-03 ± 1.28E-03	100.0	246.1 ± 2.8	1.551 ± 0.012
# 54	1.19E-05	1.32E-02 ± 3.92E-03	-1.05E-03 ± 1.57E-02	3.12E-03 ± 1.54E-03	98.5	257.9 ± 4.5	1.600 ± 0.019
# 55	1.63E-05	5.01E-03 ± 7.90E-04	1.20E-02 ± 1.22E-02	-9.27E-04 ± 1.17E-03	99.3	201.2 ± 1.8	1.350 ± 0.009
# 56	1.46E-05	1.47E-03 ± 8.18E-04	1.48E-02 ± 1.34E-02	6.09E-05 ± 1.20E-03	99.8	240.6 ± 3.0	1.528 ± 0.013
# 57	1.63E-05	-5.73E-05 ± 6.96E-04	1.10E-02 ± 1.20E-02	1.69E-03 ± 1.34E-03	100.0	249.3 ± 2.0	1.564 ± 0.009
# 58	1.49E-05	2.96E-03 ± 8.13E-04	3.09E-03 ± 1.25E-02	-1.61E-03 ± 1.06E-03	99.7	259.6 ± 2.1	1.607 ± 0.009
# 59	1.48E-05	4.88E-03 ± 8.67E-04	9.86E-03 ± 1.39E-02	-2.09E-03 ± 1.33E-03	99.4	255.9 ± 2.2	1.592 ± 0.009
# 60	1.52E-05	2.50E-04 ± 7.89E-04	-5.57E-04 ± 1.30E-02	-1.64E-05 ± 1.00E-03	100.0	247.6 ± 1.6	1.557 ± 0.007
# 61	1.61E-05	1.15E-03 ± 7.22E-04	4.08E-03 ± 1.20E-02	-1.96E-03 ± 1.26E-03	99.8	213.3 ± 1.4	1.407 ± 0.007

# 62	1.70E-05	9.68E-04	±	6.73E-04	1.18E-02	±	1.13E-02	-2.17E-03	±	9.07E-04	99.9	203.4	±	1.2	1.361	± 0.005
# 63	1.43E-05	2.18E-03	±	8.54E-04	3.70E-03	±	1.33E-02	-2.17E-03	±	1.02E-03	99.7	251.5	±	2.0	1.574	± 0.008
# 64	1.61E-05	1.08E-03	±	7.01E-04	9.41E-03	±	1.24E-02	-2.02E-03	±	7.72E-04	99.9	255.3	±	1.4	1.590	± 0.006
# 65	1.65E-05	1.64E-03	±	7.07E-04	7.67E-03	±	1.13E-02	-1.93E-03	±	9.39E-04	99.8	205.8	±	1.4	1.372	± 0.006
# 66	1.16E-05	8.08E-04	±	1.02E-03	7.38E-03	±	1.72E-02	4.12E-04	±	1.01E-03	99.9	200.1	±	2.2	1.345	± 0.010
# 67	1.18E-05	1.40E-03	±	8.36E-04	1.36E-03	±	1.64E-02	-1.70E-03	±	1.24E-03	99.8	225.4	±	3.1	1.461	± 0.014
# 68	1.17E-05	2.82E-03	±	8.72E-04	3.21E-03	±	1.66E-02	-2.91E-03	±	1.06E-03	99.6	228.9	±	1.8	1.477	± 0.008
# 69	1.16E-05	8.02E-04	±	8.34E-04	1.45E-02	±	1.69E-02	-3.83E-03	±	1.10E-03	99.9	216.8	±	2.9	1.423	± 0.013
# 70	1.22E-05	2.50E-03	±	8.38E-04	3.79E-03	±	1.57E-02	-1.16E-03	±	1.56E-03	99.6	200.9	±	1.9	1.349	± 0.009
# 71	1.20E-05	2.55E-03	±	8.96E-04	6.73E-03	±	1.59E-02	-1.74E-04	±	1.07E-03	99.6	191.5	±	2.2	1.304	± 0.011
# 72	1.30E-05	2.06E-03	±	8.15E-04	1.05E-02	±	1.44E-02	1.51E-03	±	1.23E-03	99.7	191.9	±	2.3	1.306	± 0.011
# 73	1.19E-05	3.08E-03	±	8.66E-04	1.40E-03	±	1.63E-02	-4.66E-04	±	1.16E-03	99.6	199.2	±	1.3	1.341	± 0.006
# 74	1.17E-05	3.68E-03	±	8.19E-04	-5.61E-03	±	1.67E-02	-1.34E-03	±	1.15E-03	99.5	214.4	±	2.8	1.412	± 0.013
# 75	1.22E-05	3.15E-03	±	8.19E-04	-5.87E-03	±	1.57E-02	1.07E-04	±	1.53E-03	99.6	206.0	±	2.2	1.373	± 0.010
# 76	1.19E-05	2.62E-03	±	8.20E-04	1.51E-04	±	1.57E-02	-2.73E-03	±	1.44E-03	99.6	214.0	±	2.3	1.410	± 0.011
# 77	1.13E-05	4.29E-04	±	8.60E-04	6.87E-03	±	1.73E-02	-2.86E-03	±	1.35E-03	100.0	246.8	±	2.3	1.554	± 0.010
# 78	1.14E-05	7.54E-04	±	8.57E-04	2.37E-04	±	1.65E-02	4.22E-04	±	1.39E-03	99.9	241.5	±	3.1	1.532	± 0.013
# 79	1.15E-05	9.57E-04	±	8.94E-04	-1.34E-03	±	1.72E-02	-1.10E-03	±	1.43E-03	99.9	248.0	±	1.9	1.559	± 0.008
# 80	1.14E-05	9.92E-04	±	8.69E-04	-1.39E-02	±	1.74E-02	-1.58E-03	±	1.35E-03	99.9	221.3	±	2.2	1.443	± 0.010
# 81	1.13E-05	1.18E-04	±	8.34E-04	-6.37E-03	±	1.67E-02	-2.17E-03	±	1.06E-03	100.0	249.8	±	2.2	1.567	± 0.009
# 82	1.19E-05	5.05E-04	±	8.14E-04	4.46E-03	±	1.60E-02	-9.90E-04	±	9.81E-04	99.9	219.3	±	2.0	1.434	± 0.009
# 83	1.18E-05	4.29E-03	±	8.27E-04	-3.73E-03	±	1.57E-02	-2.50E-03	±	1.32E-03	99.5	253.2	±	2.5	1.581	± 0.011
# 84	1.43E-05	2.41E-04	±	6.82E-04	-1.96E-02	±	1.32E-02	-2.51E-03	±	1.30E-03	100.0	254.4	±	1.4	1.586	± 0.006
# 85	1.42E-05	2.20E-04	±	6.63E-04	-1.96E-02	±	1.37E-02	-2.93E-03	±	1.57E-03	100.0	262.3	±	2.6	1.618	± 0.011
# 86	1.27E-05	1.80E-03	±	8.20E-04	2.45E-03	±	1.47E-02	-4.38E-03	±	9.08E-04	99.8	227.9	±	2.9	1.472	± 0.013
# 87	1.22E-05	2.81E-03	±	8.35E-04	-7.12E-03	±	1.54E-02	-2.26E-03	±	1.26E-03	99.6	223.2	±	2.3	1.452	± 0.010
# 88	1.25E-05	7.38E-03	±	8.30E-04	-2.53E-02	±	1.50E-02	-1.46E-03	±	1.26E-03	99.0	224.3	±	2.8	1.457	± 0.013
# 89	1.20E-05	4.13E-03	±	8.61E-04	-6.20E-03	±	1.65E-02	-1.98E-03	±	9.79E-04	99.5	250.8	±	3.0	1.571	± 0.013
# 90	1.26E-05	9.21E-04	±	7.91E-04	-2.45E-03	±	1.64E-02	-1.73E-03	±	1.22E-03	99.9	225.0	±	3.3	1.460	± 0.015
# 91	8.55E-06	6.40E-01	±	1.04E-02	-1.18E-02	±	2.30E-02	-1.75E-03	±	3.75E-03	58.2	263.1	±	4.0	1.621	± 0.016
# 92	1.07E-05	6.15E-05	±	1.23E-03	1.40E-03	±	1.78E-02	-1.72E-03	±	1.35E-03	100.0	247.5	±	2.5	1.557	± 0.010
# 93	1.10E-05	-8.72E-05	±	1.24E-03	-1.60E-02	±	1.75E-02	-4.81E-04	±	1.40E-03	100.0	259.4	±	1.6	1.607	± 0.007
# 94	1.19E-05	1.06E-03	±	1.15E-03	-1.87E-03	±	1.63E-02	2.46E-03	±	1.25E-03	99.9	258.7	±	2.5	1.604	± 0.010
# 95	1.17E-05	1.76E-03	±	1.13E-03	-9.33E-03	±	1.69E-02	-8.82E-04	±	1.43E-03	99.8	253.8	±	2.0	1.583	± 0.008
# 96	1.17E-05	1.50E-03	±	1.15E-03	-1.13E-02	±	1.69E-02	-1.80E-03	±	1.13E-03	99.8	222.0	±	2.3	1.446	± 0.010
# 97	1.41E-05	1.17E-03	±	9.58E-04	-1.75E-02	±	1.38E-02	7.70E-05	±	9.80E-04	99.8	199.4	±	1.4	1.342	± 0.007
# 98	1.48E-05	6.54E-04	±	8.95E-04	-9.38E-03	±	1.30E-02	-9.09E-04	±	1.47E-03	99.9	213.9	±	1.7	1.409	± 0.008
# 99	1.43E-05	1.41E-03	±	9.48E-04	-1.52E-03	±	1.41E-02	-1.81E-03	±	1.17E-03	99.8	254.8	±	3.7	1.588	± 0.015
# 100	1.39E-05	-4.60E-04	±	9.56E-04	1.07E-02	±	1.41E-02	-1.61E-03	±	1.04E-03	100.1	257.6	±	2.4	1.599	± 0.010
# 101	1.36E-05	3.05E-04	±	9.90E-04	-2.30E-03	±	1.45E-02	-8.64E-04	±	1.09E-03	100.0	236.7	±	2.4	1.511	± 0.011
# 102	1.42E-05	1.37E-02	±	1.06E-03	-1.50E-03	±	1.43E-02	8.03E-04	±	1.50E-03	98.5	258.9	±	1.6	1.605	± 0.007
# 103	1.59E-05	6.22E-03	±	8.73E-04	-3.94E-03	±	1.19E-02	7.88E-04	±	1.07E-03	99.2	213.8	±	1.5	1.409	± 0.007
# 104	1.41E-05	7.57E-03	±	9.49E-04	6.02E-03	±	1.34E-02	-5.88E-04	±	1.28E-03	99.0	217.8	±	2.0	1.427	± 0.009
# 105	1.42E-05	3.85E-03	±	9.57E-04	1.45E-02	±	1.42E-02	1.05E-03	±	1.41E-03	99.6	256.3	±	2.0	1.594	± 0.008
# 106	1.44E-05	7.20E-04	±	6.66E-04	-3.46E-03	±	1.38E-02	-5.28E-04	±	1.11E-03	99.9	232.0	±	2.1	1.491	± 0.009
# 107	1.47E-05	9.82E-04	±	6.64E-04	-6.45E-03	±	1.28E-02	-2.23E-03	±	1.23E-03	99.9	211.5	±	1.4	1.398	± 0.006
# 108	1.48E-05	3.12E-03	±	6.67E-04	-9.08E-03	±	1.30E-02	-4.09E-04	±	1.26E-03	99.6	214.7	±	1.0	1.413	± 0.005
# 109	1.42E-05	9.21E-04	±	6.70E-04	3.32E-03	±	1.37E-02	-3.47E-03	±	1.18E-03	99.9	242.2	±	2.6	1.534	± 0.011
# 110	1.43E-05	1.00E-03	±	7.16E-04	-9.64E-04	±	1.35E-02	-2.22E-03	±	9.90E-04	99.9	256.0	±	2.2	1.592	± 0.009
# 111	1.38E-05	1.87E-03	±	7.14E-04	1.88E-03	±	1.35E-02	-2.26E-03	±	1.29E-03	99.8	253.4	±	2.4	1.582	± 0.010
# 112	1.42E-05	1.15E-03	±	6.95E-04	1.18E-02	±	1.40E-02	-2.52E-03	±	8.55E-04	99.9	240.8	±	2.5	1.529	± 0.011
# 113	1.52E-05	7.84E-04	±	6.70E-04	5.58E-03	±	1.43E-02	-1.32E-03	±	1.17E-03	99.9	202.6	±	1.5	1.357	± 0.007
# 114	1.49E-05	4.74E-04	±	6.43E-04	4.05E-03	±	1.35E-02	-1.99E-03	±	1.17E-03	99.9	211.9	±	1.8	1.401	± 0.008
# 115	1.47E-05	1.58E-03	±	6.87E-04	7.67E-03	±	1.43E-02	-5.50E-04	±	1.06E-03	99.8	212.0	±	1.1	1.401	± 0.005
# 116	1.49E-05	1.31E-03	±	6.53E-04	1.07E-02	±	1.39E-02	-2.11E-04	±	1.20E-03	99.8	210.6	±	1.4	1.394	± 0.006
# 117	1.48E-05	1.77E-04	±	7.18E-04	-4.77E-03	±	1.25E-02	-2.96E-03	±	8.42E-04	100.0	222.1	±	2.2	1.447	± 0.010
# 118	1.42E-05	4.86E-04	±	7.07E-04	2.58E-03	±	1.33E-02	-1.41E-03	±	1.05E-03	99.9	231.7	±	1.5	1.489	± 0.007
# 119	1.44E-05	6.05E-04	±	6.73E-04	-2.24E-04	±	1.29E-02	5.94E-04	±	8.84E-04	99.9	228.3	±	2.0	1.474	± 0.009
# 120	1.19E-05	1.86E-03	±	9.00E-04	1.13E-02	±	1.65E-02	-2.84E-03	±	1.45E-03	99.8	248.1	±	1.7	1.560	± 0.007
# 121	1.41E-05	4.28E-03	±	8.56E-04	5.92E-04	±	1.39E-02	-9.01E-04	±	1.04E-03	99.5	252.6	±	2.6	1.578	± 0.011
# 122	1.38E-05	3.56E-03	±	7.82E-04	3.56E-03	±	1.40E-02	-4.26E-04	±	1.29E-03	99.5	206.7	±	1.6	1.376	± 0.008
# 123	1.46E-05	1.51E-02	±	7.18E-04	-1.37E-02	±	1.28E-02	-9.79E-04	±	1.31E-03	98.0	213.3	±	2.0	1.407	± 0.009
# 124	1.44E-05	2.19E-02	±	9.16E-04	-4.37E-03	±	1.29E-02	-3.18E-03	±	9.40E-04	97.1	217.5	±	1.7	1.426	± 0.008
# 125	1.35E-05	1.66E-02	±	9.15E-04	8.02E-03	±	1.61E-02	-4.04E-03	±	1.09E-03	97.8	218.6	±	2.4	1.431	± 0.011
# 126	1.48E-05	1.96E-02	±	9.17E-04	-2.79E-03	±	1.35E-02	-3.29E-03	±	1.01E-03	97.3	204.4	±	1.9	1.365	± 0.009
# 127	1.40E-05	9.87E-03	±	8.04E-04	-8.60E-03	±	1.37E-02	-2.88E-03	±	1.11E-03	98.7	226.2	±	1.1	1.465	± 0.005

# 128	1.39E-05	1.19E-03	±	7.20E-04	-7.23E-03	±	1.40E-02	-2.96E-03	±	1.31E-03	99.9	241.1	±	2.2	1.530	±	0.009
												Age moyen			1.500	±	0.087

HP-13A(M19)-#1

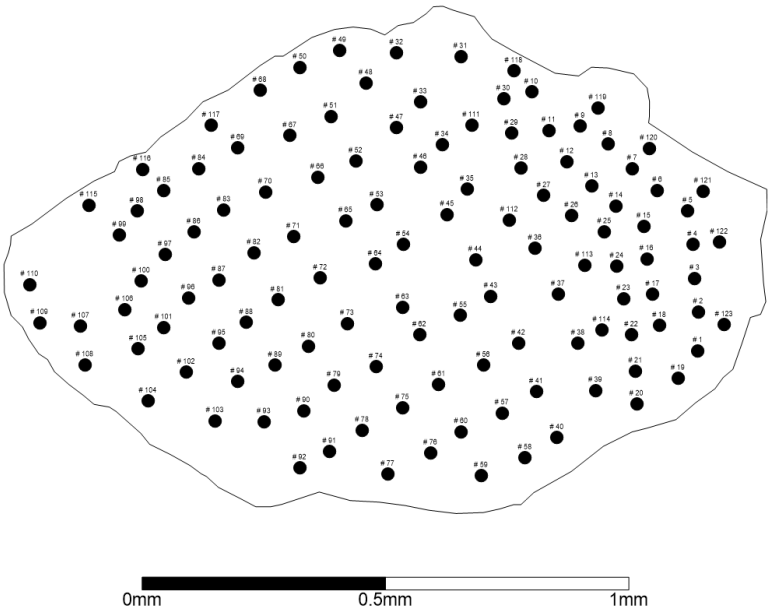


FIG. A.8 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-13A (M19)-#1.*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			%^{40}Ar*	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			Age (Ga) (± 1σ)		
	Echantillon	HP-13A (M19, split #1)									J = .5537E-02 ± .5631E-04						
# 1	7.00E-06	2.09E-03	±	1.30E-03	9.55E-03	±	2.23E-02	-2.22E-03	±	2.00E-03	99.7	216.7	±	3.2	1.422	±	0.015
# 2	6.32E-06	3.80E-03	±	1.46E-03	9.38E-04	±	2.48E-02	-6.44E-04	±	1.74E-03	99.5	226.5	±	3.6	1.466	±	0.016
# 3	6.39E-06	1.99E-03	±	1.39E-03	-2.66E-02	±	2.31E-02	-4.42E-03	±	2.09E-03	99.8	232.7	±	2.8	1.493	±	0.012
# 4	6.34E-06	2.35E-03	±	1.45E-03	1.27E-02	±	2.51E-02	-2.30E-03	±	1.52E-03	99.7	238.0	±	4.1	1.516	±	0.018
# 5	6.28E-06	2.56E-03	±	1.42E-03	-4.64E-03	±	2.37E-02	-4.91E-03	±	1.42E-03	99.7	234.9	±	3.2	1.503	±	0.014
# 6	6.09E-06	1.66E-03	±	1.47E-03	1.19E-03	±	2.50E-02	-2.97E-03	±	2.16E-03	99.8	238.7	±	2.9	1.520	±	0.012
# 7	5.92E-06	1.86E-03	±	1.49E-03	-1.23E-02	±	2.62E-02	-2.97E-03	±	2.26E-03	99.8	248.4	±	6.2	1.561	±	0.026
# 8	5.56E-06	3.92E-03	±	1.57E-03	5.88E-03	±	2.75E-02	-6.95E-04	±	1.97E-03	99.5	252.1	±	4.8	1.576	±	0.020
# 9	6.39E-06	1.37E-03	±	1.43E-03	1.95E-03	±	2.34E-02	2.68E-03	±	1.97E-03	99.8	224.9	±	3.9	1.459	±	0.017
# 10	5.81E-06	5.75E-04	±	1.53E-03	8.58E-03	±	2.72E-02	-3.47E-03	±	2.31E-03	99.9	221.7	±	4.5	1.445	±	0.020
# 11	5.97E-06	5.59E-03	±	1.53E-03	-6.34E-03	±	2.54E-02	-3.44E-04	±	1.80E-03	99.3	236.5	±	4.0	1.510	±	0.017
# 12	5.74E-06	1.99E-03	±	1.58E-03	-1.32E-02	±	2.84E-02	-4.74E-03	±	3.22E-03	99.8	244.7	±	2.7	1.545	±	0.012
# 13	5.67E-06	5.78E-04	±	1.60E-03	-1.73E-02	±	2.71E-02	-2.53E-03	±	1.96E-03	99.9	251.0	±	4.5	1.572	±	0.019
# 14	5.98E-06	1.20E-03	±	1.49E-03	1.84E-02	±	2.61E-02	-4.53E-03	±	1.66E-03	99.9	248.0	±	2.8	1.559	±	0.012
# 15	5.97E-06	1.34E-03	±	1.47E-03	-2.88E-02	±	2.46E-02	-2.81E-03	±	2.24E-03	99.8	246.3	±	3.3	1.552	±	0.014
# 16	6.10E-06	1.25E-03	±	1.52E-03	9.24E-03	±	2.67E-02	-3.50E-03	±	1.55E-03	99.9	240.3	±	3.5	1.526	±	0.015
# 17	6.13E-06	5.97E-04	±	1.49E-03	1.90E-02	±	3.11E-02	-2.48E-03	±	1.85E-03	99.9	244.1	±	3.3	1.542	±	0.014
# 18	6.06E-06	2.11E-03	±	1.44E-03	1.32E-02	±	2.68E-02	-1.37E-03	±	1.61E-03	99.8	244.2	±	4.7	1.543	±	0.020
# 19	6.55E-06	-3.50E-04	±	1.34E-03	-6.50E-04	±	2.36E-02	3.20E-03	±	2.15E-03	100.1	200.4	±	3.6	1.347	±	0.017
# 20	6.59E-06	3.42E-03	±	1.53E-03	-4.67E-03	±	2.31E-02	1.85E-03	±	3.20E-03	99.5	198.2	±	3.1	1.336	±	0.015
# 21	6.05E-06	1.72E-02	±	1.75E-03	2.07E-02	±	2.48E-02	-2.66E-03	±	2.66E-03	97.8	224.0	±	2.1	1.455	±	0.009
# 22	5.89E-06	2.18E-03	±	1.53E-03	-9.34E-03	±	2.60E-02	-4.66E-03	±	1.59E-03	99.7	239.0	±	2.8	1.521	±	0.012
# 23	5.97E-06	1.29E-03	±	1.58E-03	1.02E-02	±	3.05E-02	-1.34E-03	±	2.92E-03	99.9	251.0	±	3.3	1.572	±	0.014

# 24	5.83E-06	3.62E-04	±	1.50E-03	-1.86E-02	±	2.62E-02	-4.53E-03	±	1.84E-03	100.0	248.0	±	3.1	1.559	±	0.013
# 25	5.95E-06	1.90E-03	±	1.50E-03	-1.27E-02	±	2.67E-02	-3.34E-03	±	1.65E-03	99.8	238.7	±	3.5	1.520	±	0.015
# 26	6.02E-06	9.58E-04	±	1.47E-03	1.71E-02	±	2.74E-02	-2.27E-03	±	1.43E-03	99.9	232.9	±	3.6	1.494	±	0.016
# 27	6.03E-06	1.14E-03	±	1.57E-03	-2.29E-02	±	2.60E-02	-2.31E-03	±	1.78E-03	99.9	229.6	±	4.7	1.480	±	0.021
# 28	6.02E-06	6.79E-04	±	1.45E-03	8.22E-03	±	2.85E-02	-8.32E-04	±	1.85E-03	99.9	229.0	±	3.1	1.477	±	0.014
# 29	6.03E-06	1.60E-03	±	1.46E-03	1.87E-02	±	2.59E-02	-6.84E-04	±	2.05E-03	99.8	227.3	±	3.1	1.470	±	0.014
# 30	6.36E-06	8.32E-04	±	1.36E-03	2.45E-02	±	2.81E-02	-4.74E-04	±	2.32E-03	99.9	209.9	±	2.1	1.391	±	0.010
# 31	6.04E-06	5.74E-03	±	1.56E-03	-1.73E-02	±	2.52E-02	-6.65E-04	±	2.03E-03	99.2	201.6	±	2.2	1.352	±	0.011
# 32	5.90E-06	5.20E-03	±	1.62E-03	2.75E-02	±	2.88E-02	-1.03E-03	±	1.87E-03	99.3	210.3	±	3.1	1.393	±	0.015
# 33	6.15E-06	6.98E-05	±	1.42E-03	-4.93E-04	±	2.79E-02	-6.03E-06	±	1.86E-03	100.0	223.0	±	3.5	1.450	±	0.015
# 34	6.32E-06	2.19E-03	±	1.39E-03	6.92E-04	±	2.69E-02	-2.09E-03	±	1.33E-03	99.7	212.7	±	2.9	1.404	±	0.013
# 35	6.08E-06	9.62E-01	±	1.18E-02	-1.35E-03	±	2.50E-02	-8.61E-03	±	6.19E-03	41.5	201.7	±	2.8	1.353	±	0.013
# 36	6.35E-06	1.12E-03	±	1.37E-03	-2.70E-02	±	2.39E-02	-5.21E-03	±	1.93E-03	99.9	216.9	±	2.4	1.423	±	0.011
# 37	6.21E-06	2.94E-02	±	1.80E-03	-2.47E-02	±	2.38E-02	-4.29E-03	±	1.78E-03	96.5	237.5	±	3.6	1.514	±	0.016
# 38	6.33E-06	-3.08E-06	±	1.47E-03	-6.49E-03	±	2.56E-02	-2.48E-03	±	1.64E-03	100.0	224.3	±	4.0	1.456	±	0.018
# 39	6.49E-06	4.43E-03	±	1.57E-03	-8.52E-03	±	2.37E-02	-1.41E-03	±	1.70E-03	99.4	214.0	±	3.7	1.410	±	0.017
# 40	6.40E-06	1.16E-03	±	1.36E-03	6.71E-05	±	2.45E-02	3.82E-03	±	2.46E-03	99.8	202.2	±	2.4	1.355	±	0.011
# 41	6.50E-06	1.97E-03	±	1.43E-03	-5.26E-03	±	2.44E-02	-6.12E-03	±	1.38E-03	99.7	222.6	±	2.7	1.449	±	0.012
# 42	3.63E-06	6.24E-03	±	2.44E-03	-3.39E-02	±	4.14E-02	1.09E-05	±	2.62E-03	99.2	229.9	±	5.3	1.481	±	0.023
# 43	9.81E-06	3.12E-03	±	8.91E-04	6.20E-04	±	1.61E-02	-3.73E-03	±	1.16E-03	99.6	210.4	±	3.4	1.393	±	0.016
# 44	7.57E-06	5.03E-03	±	1.23E-03	1.10E-02	±	2.12E-02	-9.44E-05	±	2.24E-03	99.3	212.7	±	2.7	1.404	±	0.012
# 45	7.30E-06	1.18E-03	±	1.23E-03	-2.51E-02	±	2.08E-02	8.31E-04	±	1.69E-03	99.8	222.7	±	2.9	1.449	±	0.013
# 46	7.92E-06	-1.45E-04	±	1.13E-03	-6.00E-03	±	1.87E-02	2.25E-03	±	1.68E-03	100.0	208.0	±	2.5	1.382	±	0.012
# 47	7.17E-06	7.04E-04	±	1.28E-03	-6.42E-03	±	2.46E-02	1.51E-04	±	1.84E-03	99.9	232.8	±	1.9	1.494	±	0.008
# 48	7.32E-06	4.24E-03	±	1.30E-03	-2.84E-02	±	2.05E-02	-2.17E-03	±	1.93E-03	99.4	211.9	±	1.4	1.400	±	0.006
# 49	5.81E-06	4.48E-03	±	1.80E-03	1.58E-02	±	2.88E-02	-1.49E-03	±	2.13E-03	99.4	212.9	±	3.6	1.405	±	0.016
# 50	5.67E-06	4.01E-03	±	1.61E-03	-1.57E-02	±	2.72E-02	-3.84E-03	±	1.70E-03	99.4	205.2	±	4.1	1.370	±	0.019
# 51	7.45E-06	2.22E-03	±	1.18E-03	4.21E-03	±	2.30E-02	-1.42E-03	±	1.45E-03	99.7	204.1	±	2.1	1.364	±	0.010
# 52	7.88E-06	2.54E-03	±	1.16E-03	-1.09E-02	±	2.03E-02	-9.89E-04	±	1.84E-03	99.6	205.0	±	2.0	1.369	±	0.009
# 53	7.60E-06	2.36E-03	±	1.18E-03	-1.18E-02	±	2.13E-02	1.33E-03	±	1.50E-03	99.7	212.6	±	2.6	1.404	±	0.012
# 54	7.56E-06	1.08E-03	±	1.21E-03	7.95E-03	±	2.33E-02	2.86E-03	±	1.92E-03	99.9	213.3	±	2.2	1.407	±	0.010
# 55	7.88E-06	1.22E-02	±	1.33E-03	-8.83E-03	±	1.95E-02	-2.83E-03	±	1.46E-03	98.3	214.5	±	3.2	1.412	±	0.015
# 56	7.77E-06	6.77E-04	±	1.21E-03	-1.21E-03	±	2.22E-02	6.50E-04	±	1.57E-03	99.9	225.9	±	2.7	1.464	±	0.012
# 57	7.65E-06	2.27E-04	±	1.18E-03	-1.74E-02	±	2.01E-02	-1.08E-03	±	1.31E-03	100.0	229.4	±	2.4	1.479	±	0.011
# 58	8.20E-06	2.44E-03	±	1.10E-03	-1.45E-02	±	1.92E-02	-5.77E-03	±	1.48E-03	99.6	201.8	±	2.7	1.353	±	0.013
# 59	7.88E-06	5.42E-04	±	1.18E-03	-3.05E-03	±	1.92E-02	-1.65E-04	±	1.34E-03	99.9	210.4	±	1.9	1.394	±	0.009
# 60	7.51E-06	1.12E-03	±	1.18E-03	-2.27E-02	±	1.96E-02	-3.34E-03	±	1.32E-03	99.9	238.8	±	3.2	1.520	±	0.014
# 61	7.48E-06	1.23E-04	±	1.19E-03	-7.09E-03	±	2.24E-02	-4.07E-03	±	1.76E-03	100.0	247.1	±	2.4	1.555	±	0.010
# 62	7.48E-06	1.40E-03	±	1.22E-03	-2.80E-03	±	2.41E-02	-2.76E-03	±	1.39E-03	99.8	244.1	±	4.5	1.543	±	0.019
# 63	7.29E-06	7.42E-04	±	1.21E-03	-1.13E-02	±	2.20E-02	2.06E-03	±	1.82E-03	99.9	249.1	±	4.6	1.564	±	0.019
# 64	7.45E-06	1.42E-03	±	1.22E-03	-2.57E-02	±	2.02E-02	-2.56E-03	±	1.42E-03	99.8	228.5	±	2.6	1.475	±	0.011
# 65	7.75E-06	1.41E-03	±	1.13E-03	6.98E-05	±	1.92E-02	-2.51E-03	±	1.32E-03	99.8	208.6	±	2.2	1.385	±	0.010
# 66	7.28E-06	-1.08E-04	±	1.23E-03	-2.70E-02	±	2.11E-02	-3.36E-03	±	1.63E-03	100.0	212.9	±	1.7	1.405	±	0.008
# 67	7.42E-06	6.13E-03	±	1.32E-03	9.57E-03	±	2.06E-02	-2.75E-03	±	1.71E-03	99.1	200.7	±	3.3	1.348	±	0.016
# 68	5.84E-06	1.41E-02	±	1.59E-03	5.43E-03	±	2.62E-02	-4.69E-03	±	1.85E-03	98.0	204.4	±	2.5	1.366	±	0.012
# 69	7.38E-06	1.32E-03	±	1.29E-03	-1.86E-02	±	2.06E-02	-1.77E-03	±	1.55E-03	99.8	232.7	±	3.9	1.493	±	0.017
# 70	7.39E-06	2.22E-03	±	1.20E-03	-3.89E-02	±	2.04E-02	-7.13E-04	±	2.44E-03	99.7	236.4	±	2.1	1.510	±	0.009
# 71	7.12E-06	-8.18E-05	±	1.28E-03	-1.00E-02	±	2.29E-02	-2.74E-03	±	1.57E-03	100.0	223.1	±	3.4	1.451	±	0.015
# 72	7.48E-06	1.49E-03	±	1.24E-03	1.83E-02	±	2.02E-02	-8.37E-04	±	1.56E-03	99.8	220.0	±	3.2	1.437	±	0.014
# 73	7.17E-06	2.10E-03	±	1.23E-03	3.69E-03	±	2.34E-02	-1.49E-03	±	1.46E-03	99.8	254.5	±	3.6	1.586	±	0.015
# 74	7.27E-06	-7.94E-04	±	1.35E-03	-1.46E-02	±	2.24E-02	-2.74E-03	±	1.60E-03	100.1	259.2	±	2.7	1.606	±	0.011
# 75	7.45E-06	8.62E-04	±	1.18E-03	1.53E-02	±	2.00E-02	1.65E-04	±	1.96E-03	99.9	247.9	±	2.9	1.559	±	0.012
# 76	7.82E-06	3.12E-04	±	1.18E-03	-1.14E-02	±	1.99E-02	2.61E-04	±	1.91E-03	100.0	224.5	±	2.7	1.458	±	0.012
# 77	8.12E-06	1.61E-03	±	1.11E-03	-1.98E-02	±	1.88E-02	-2.13E-03	±	1.68E-03	99.8	209.9	±	1.9	1.391	±	0.009
# 78	7.57E-06	9.22E-04	±	1.19E-03	2.00E-03	±	2.29E-02	-1.17E-03	±	1.64E-03	99.9	234.7	±	1.9	1.502	±	0.008
# 79	7.48E-06	7.35E-05	±	1.16E-03	-9.74E-03	±	2.22E-02	1.86E-04	±	2.22E-03	100.0	250.6	±	2.5	1.570	±	0.010
# 80	7.56E-06	-3.06E-04	±	1.16E-03	-7.03E-03	±	2.09E-02	-2.33E-03	±	1.32E-03	100.0	236.7	±	3.3	1.511	±	0.014
# 81	7.70E-06	1.24E-03	±	1.16E-03	-5.47E-03	±	2.01E-02	-4.13E-03	±	1.49E-03	99.8	209.2	±	3.7	1.388	±	0.017
# 82	7.70E-06	1.42E-03	±	1.16E-03	2.75E-03	±	2.03E-02	-1.38E-03	±	1.64E-03	99.8	221.9	±	2.9	1.446	±	0.013
# 83	7.25E-06	8.66E-04	±	1.22E-03	7.18E-04	±	2.23E-02	1.46E-03	±	1.53E-03	99.9	258.9	±	3.2	1.604	±	0.013
# 84	7.50E-06	2.46E-03	±	1.19E-03	-1.57E-02	±	2.08E-02	-2.82E-03	±	1.32E-03	99.7	233.8	±	4.1	1.498	±	0.018
# 85	7.13E-06	4.37E-03	±	1.32E-03	1.20E-03	±	2.10E-02	1.48E-03	±	2.24E-03	99.5	236.4	±	4.3	1.509	±	0.018
# 86	7.21E-06	1.84E-03	±	1.23E-03	-7.58E-03	±	2.22E-02	9.07E-04	±	1.62E-03	99.8	246.4	±	2.7	1.552	±	0.011
# 87	7.58E-06	5.19E-01	±	7.15E-03	-1.11E-02	±	1.98E-02	7.84E-04	±	3.45E-03	60.7	236.7	±	2.6	1.511	±	0.011
# 88	7.69E-06	1.09E-03	±	1.18E-03	5.11E-03	±	2.08E-02	-1.78E-03	±	1.82E-03	99.9	212.0	±	2.7	1.401	±	0.012
# 89	7.47E-06	-2.73E-04	±	1.18E-03	-3.32E-03	±	2.11E-02	-1.67E-03	±	1.49E-03	100.0	224.1	±	2.2	1.456	±	0.010

# 90	7.53E-06	1.21E-03	±	1.21E-03	-3.84E-03	±	1.98E-02	-3.00E-03	±	1.31E-03	99.9	239.1	±	3.1	1.521	± 0.013
# 91	7.40E-06	7.14E-04	±	1.22E-03	-1.50E-02	±	2.13E-02	-2.62E-03	±	1.53E-03	99.9	226.7	±	2.8	1.467	± 0.013
# 92	8.38E-06	1.25E-03	±	1.13E-03	2.44E-02	±	2.22E-02	-9.35E-04	±	1.55E-03	99.8	200.9	±	2.7	1.349	± 0.013
# 93	1.12E-06	3.09E-03	±	7.96E-03	-7.35E-02	±	1.37E-01	-9.88E-03	±	7.45E-03	99.6	233.8	±	10.7	1.498	± 0.047
# 94	3.69E-06	-2.71E-03	±	2.46E-03	2.71E-02	±	4.35E-02	-1.76E-03	±	2.50E-03	100.3	238.1	±	5.5	1.517	± 0.024
# 95	7.77E-06	1.21E-03	±	1.21E-03	-5.30E-03	±	1.96E-02	-1.23E-03	±	1.71E-03	99.8	212.4	±	2.4	1.403	± 0.011
# 96	7.55E-06	4.46E-04	±	1.21E-03	-1.09E-03	±	2.04E-02	-3.30E-03	±	1.50E-03	100.0	244.5	±	3.7	1.544	± 0.016
# 97	7.96E-06	2.89E-04	±	1.15E-03	-2.46E-03	±	1.84E-02	-3.03E-03	±	1.40E-03	100.0	240.9	±	3.9	1.529	± 0.017
# 98	9.33E-06	3.96E-03	±	9.39E-04	2.62E-02	±	1.73E-02	-3.26E-03	±	1.37E-03	99.5	222.4	±	2.4	1.448	± 0.011
# 99	9.59E-06	1.08E-02	±	1.08E-03	2.18E-02	±	1.79E-02	-1.30E-03	±	1.86E-03	98.6	228.8	±	3.1	1.477	± 0.014
# 100	9.60E-06	3.31E-02	±	1.40E-03	9.36E-03	±	1.61E-02	1.60E-03	±	1.98E-03	96.0	236.3	±	1.9	1.509	± 0.008
# 101	1.09E-05	8.67E-04	±	8.57E-04	-4.00E-03	±	1.40E-02	-2.01E-03	±	1.20E-03	99.9	209.5	±	1.9	1.389	± 0.009
# 102	1.08E-05	3.15E-03	±	8.68E-04	1.18E-02	±	1.66E-02	-2.86E-03	±	1.54E-03	99.6	214.5	±	1.6	1.412	± 0.007
# 103	1.08E-05	1.27E-03	±	8.08E-04	1.59E-02	±	1.40E-02	7.67E-04	±	1.40E-03	99.8	207.3	±	2.4	1.379	± 0.011
# 104	1.17E-05	1.38E-02	±	9.07E-04	1.13E-02	±	1.44E-02	-7.27E-03	±	1.49E-03	97.9	190.7	±	1.9	1.300	± 0.009
# 105	1.22E-05	5.17E-04	±	7.07E-04	5.06E-04	±	1.32E-02	9.74E-04	±	1.30E-03	99.9	218.0	±	3.1	1.428	± 0.014
# 106	4.59E-06	-1.00E-03	±	1.92E-03	-2.15E-02	±	3.23E-02	-1.36E-03	±	1.92E-03	100.1	223.1	±	4.3	1.451	± 0.019
# 107	3.85E-06	4.64E-03	±	2.32E-03	1.11E-02	±	4.18E-02	-6.58E-03	±	2.22E-03	99.4	229.3	±	4.6	1.478	± 0.020
# 108	6.15E-06	-2.21E-04	±	1.48E-03	-1.57E-02	±	2.44E-02	-6.17E-04	±	2.73E-03	100.0	208.7	±	1.8	1.386	± 0.008
# 109	8.82E-06	2.23E-03	±	1.03E-03	1.25E-02	±	2.00E-02	-2.76E-03	±	2.18E-03	99.7	197.6	±	2.0	1.334	± 0.009
# 110	9.00E-06	6.19E-03	±	1.03E-03	-1.48E-03	±	1.77E-02	-2.94E-03	±	1.47E-03	99.2	213.4	±	2.6	1.407	± 0.012
# 111	9.07E-06	7.12E-04	±	9.57E-04	-1.07E-02	±	1.73E-02	-3.14E-05	±	1.89E-03	99.9	221.8	±	2.3	1.445	± 0.010
# 112	9.47E-06	-8.93E-04	±	9.42E-04	4.99E-03	±	1.69E-02	-2.37E-03	±	1.42E-03	100.1	214.9	±	2.0	1.414	± 0.009
# 113	9.04E-06	-7.81E-04	±	1.18E-03	-7.26E-03	±	1.70E-02	-2.24E-03	±	1.58E-03	100.1	244.8	±	3.7	1.546	± 0.016
# 114	9.50E-06	-6.39E-04	±	9.41E-04	-6.71E-03	±	1.67E-02	-2.78E-03	±	1.58E-03	100.1	235.2	±	1.7	1.505	± 0.007
# 115	7.62E-06	9.12E-04	±	9.67E-04	-1.48E-02	±	2.08E-02	-8.49E-05	±	1.42E-03	99.9	210.2	±	2.4	1.393	± 0.011
# 116	9.09E-06	5.38E-03	±	8.29E-04	-7.36E-04	±	1.98E-02	-4.46E-03	±	1.00E-03	99.2	205.6	±	2.2	1.371	± 0.010
# 117	9.13E-06	1.47E-03	±	6.65E-04	1.43E-02	±	1.91E-02	-1.62E-03	±	1.53E-03	99.8	203.8	±	2.5	1.363	± 0.012
# 118	1.14E-05	1.88E-03	±	6.33E-04	3.23E-03	±	1.39E-02	-4.22E-03	±	1.25E-03	99.7	198.7	±	2.2	1.339	± 0.011
# 119	1.08E-05	2.59E-03	±	6.73E-04	-1.35E-02	±	1.37E-02	-1.37E-03	±	1.00E-03	99.6	211.8	±	2.1	1.400	± 0.009
# 120	1.14E-05	1.21E-03	±	5.91E-04	2.23E-03	±	1.36E-02	-3.05E-05	±	1.44E-03	99.8	211.5	±	2.2	1.399	± 0.010
# 121	1.13E-05	1.63E-03	±	6.55E-04	-9.53E-03	±	1.39E-02	-2.65E-03	±	9.93E-04	99.8	213.3	±	2.1	1.407	± 0.009
# 122	1.16E-05	2.01E-03	±	6.03E-04	-2.38E-03	±	1.55E-02	1.57E-03	±	1.23E-03	99.7	223.5	±	2.2	1.453	± 0.010
# 123	1.14E-05	1.67E-03	±	6.63E-04	6.02E-03	±	1.43E-02	-1.13E-03	±	1.40E-03	99.8	208.7	±	1.6	1.386	± 0.007
												Age moyen			1.452	± 0.010

HP-13A(M19)-#2

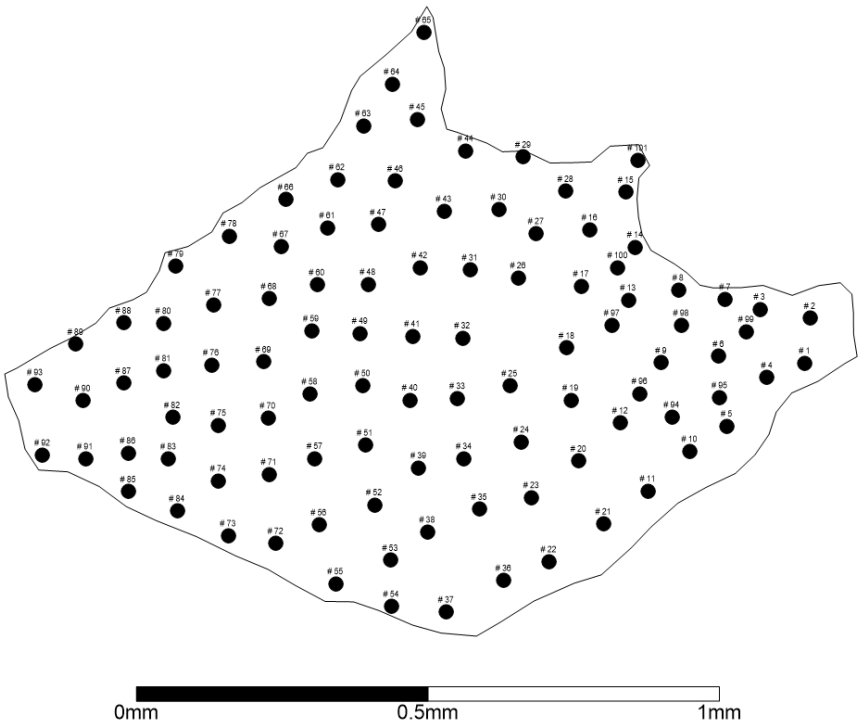


FIG. A.9 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-13A (M19)-#2.*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP-13A (M19, split #2)		J = .5537E-02 ± .9616E-04			
# 1	6.89E-06	3.62E-03 ± 1.38E-03	-1.35E-02 ± 2.31E-02	-4.93E-03 ± 1.37E-03	99.5	202.4 ± 1.9	1.356 ± 0.009
# 2	6.74E-06	2.75E-03 ± 1.44E-03	1.05E-02 ± 2.60E-02	-3.04E-03 ± 1.46E-03	99.6	216.7 ± 2.4	1.422 ± 0.011
# 3	6.66E-06	7.59E-03 ± 1.53E-03	-1.06E-02 ± 2.43E-02	-1.65E-03 ± 1.58E-03	98.9	209.0 ± 2.4	1.387 ± 0.011
# 4	6.26E-06	-6.36E-05 ± 1.42E-03	3.05E-04 ± 2.61E-02	-3.03E-03 ± 1.79E-03	100.0	225.9 ± 2.3	1.463 ± 0.010
# 5	6.24E-06	1.43E-03 ± 1.44E-03	-7.42E-03 ± 2.70E-02	-2.67E-03 ± 1.74E-03	99.8	222.7 ± 3.7	1.449 ± 0.016
# 6	6.09E-06	3.05E-02 ± 1.80E-03	-1.48E-03 ± 2.72E-02	-4.19E-03 ± 2.15E-03	96.5	247.7 ± 4.2	1.558 ± 0.018
# 7	6.72E-06	1.82E-02 ± 1.61E-03	4.46E-03 ± 2.38E-02	3.09E-03 ± 1.94E-03	97.5	206.2 ± 2.1	1.374 ± 0.010
# 8	6.70E-06	1.00E-02 ± 1.41E-03	-7.34E-03 ± 2.56E-02	9.30E-04 ± 2.93E-03	98.6	209.1 ± 2.9	1.387 ± 0.013
# 9	6.37E-06	2.07E-03 ± 1.47E-03	-5.00E-04 ± 2.63E-02	2.23E-04 ± 2.86E-03	99.8	240.5 ± 2.9	1.527 ± 0.013
# 10	5.97E-06	1.93E-03 ± 1.53E-03	1.04E-02 ± 2.86E-02	4.27E-03 ± 2.02E-03	99.8	229.5 ± 2.9	1.480 ± 0.013
# 11	6.50E-06	5.66E-03 ± 1.45E-03	-4.54E-03 ± 2.42E-02	-2.21E-03 ± 2.22E-03	99.2	206.9 ± 3.6	1.377 ± 0.017
# 12	6.29E-06	2.76E-03 ± 1.43E-03	6.57E-03 ± 2.70E-02	-8.76E-04 ± 1.47E-03	99.7	239.3 ± 3.6	1.522 ± 0.016
# 13	6.15E-06	9.98E-03 ± 1.55E-03	1.93E-02 ± 2.56E-02	-4.57E-03 ± 1.66E-03	98.8	241.3 ± 3.4	1.530 ± 0.015
# 14	6.43E-06	1.83E-03 ± 1.44E-03	-5.12E-03 ± 2.52E-02	-3.96E-04 ± 2.03E-03	99.7	211.6 ± 2.9	1.399 ± 0.013
# 15	6.10E-06	1.42E-03 ± 1.52E-03	1.15E-02 ± 2.70E-02	-5.44E-03 ± 1.73E-03	99.8	194.0 ± 3.1	1.316 ± 0.015
# 16	6.17E-06	7.89E-04 ± 1.46E-03	-1.47E-02 ± 2.63E-02	-6.14E-04 ± 1.92E-03	99.9	232.2 ± 3.9	1.491 ± 0.017
# 17	6.11E-06	7.69E-04 ± 1.51E-03	-1.20E-02 ± 2.80E-02	-3.16E-03 ± 1.71E-03	99.9	234.1 ± 3.1	1.500 ± 0.014
# 18	6.21E-06	1.54E-03 ± 1.49E-03	-5.09E-03 ± 2.68E-02	-2.47E-03 ± 1.79E-03	99.8	241.2 ± 5.4	1.530 ± 0.023
# 19	5.69E-06	2.09E-03 ± 1.72E-03	1.89E-02 ± 2.82E-02	-2.69E-03 ± 1.55E-03	99.8	261.3 ± 5.3	1.614 ± 0.022
# 20	6.12E-06	3.57E-02 ± 2.18E-03	2.38E-02 ± 2.59E-02	5.53E-04 ± 2.30E-03	95.9	243.1 ± 3.2	1.538 ± 0.014
# 21	6.32E-06	1.80E-02 ± 1.69E-03	4.15E-03 ± 2.66E-02	-5.85E-04 ± 1.73E-03	97.6	211.7 ± 3.7	1.400 ± 0.017
# 22	9.72E-06	4.98E-03 ± 1.03E-03	-4.85E-03 ± 1.70E-02	4.54E-04 ± 1.41E-03	99.3	212.6 ± 3.0	1.404 ± 0.014
# 23	9.79E-06	2.13E-03 ± 9.38E-04	-1.00E-02 ± 1.62E-02	-5.97E-04 ± 1.39E-03	99.7	229.7 ± 2.3	1.480 ± 0.010
# 24	9.74E-06	8.53E-04 ± 9.97E-04	1.19E-02 ± 1.73E-02	-5.48E-04 ± 1.31E-03	99.9	237.8 ± 2.9	1.516 ± 0.013
# 25	9.56E-06	8.31E-04 ± 9.83E-04	3.97E-03 ± 1.84E-02	-1.60E-03 ± 1.60E-03	99.9	248.6 ± 3.3	1.562 ± 0.014
# 26	9.88E-06	2.70E-02 ± 1.32E-03	-3.39E-04 ± 1.59E-02	-1.06E-03 ± 1.46E-03	96.5	222.3 ± 3.0	1.448 ± 0.014
# 27	9.82E-06	2.80E-03 ± 9.24E-04	-6.26E-03 ± 1.60E-02	-1.85E-03 ± 1.33E-03	99.6	223.8 ± 2.6	1.454 ± 0.012
# 28	1.02E-05	3.51E-03 ± 9.03E-04	1.74E-02 ± 1.84E-02	-1.82E-03 ± 1.66E-03	99.5	213.0 ± 1.6	1.405 ± 0.007

# 29	9.85E-06	3.90E-03	±	9.35E-04	1.98E-03	±	1.75E-02	-3.49E-03	±	1.27E-03	99.4	188.5	±	1.6	1.289	± 0.008
# 30	1.00E-05	1.64E-03	±	9.23E-04	-1.13E-03	±	1.68E-02	5.27E-03	±	2.67E-03	99.8	217.3	±	2.4	1.425	± 0.011
# 31	1.02E-05	3.32E-03	±	9.23E-04	-3.07E-03	±	1.60E-02	8.55E-04	±	1.90E-03	99.6	220.7	±	2.1	1.440	± 0.010
# 32	1.00E-05	1.22E-03	±	8.90E-04	4.62E-03	±	1.65E-02	-3.04E-03	±	8.97E-04	99.8	230.4	±	2.8	1.484	± 0.012
# 33	9.58E-06	9.13E-04	±	9.80E-04	-1.21E-02	±	1.82E-02	-8.88E-04	±	1.25E-03	99.9	238.6	±	3.3	1.519	± 0.014
# 34	9.56E-06	1.83E-03	±	9.56E-04	-1.03E-02	±	1.70E-02	5.52E-04	±	1.88E-03	99.8	236.0	±	3.1	1.508	± 0.013
# 35	9.73E-06	2.24E-03	±	9.47E-04	5.91E-03	±	1.74E-02	1.91E-04	±	1.35E-03	99.7	216.7	±	2.4	1.422	± 0.011
# 36	9.92E-06	3.41E-03	±	9.19E-04	6.87E-03	±	1.66E-02	-2.21E-04	±	1.24E-03	99.5	210.0	±	2.4	1.391	± 0.011
# 37	8.13E-06	6.38E-03	±	1.14E-03	2.45E-03	±	2.03E-02	-2.08E-03	±	1.32E-03	99.1	199.4	±	3.3	1.342	± 0.016
# 38	7.93E-06	4.25E-04	±	1.14E-03	5.68E-03	±	2.17E-02	-1.48E-05	±	1.62E-03	99.9	210.9	±	3.1	1.396	± 0.014
# 39	7.99E-06	6.13E-04	±	1.11E-03	4.43E-03	±	2.05E-02	-9.51E-04	±	1.26E-03	99.9	234.3	±	2.4	1.500	± 0.010
# 40	8.63E-06	7.52E-04	±	1.06E-03	-1.08E-02	±	1.92E-02	-5.87E-05	±	1.26E-03	99.9	212.7	±	2.8	1.404	± 0.013
# 41	8.30E-06	1.67E-03	±	1.09E-03	-5.37E-03	±	1.89E-02	1.71E-03	±	1.43E-03	99.8	233.1	±	1.8	1.495	± 0.008
# 42	8.87E-06	4.45E-04	±	1.03E-03	1.60E-02	±	2.02E-02	-5.04E-03	±	1.55E-03	99.9	223.7	±	3.1	1.454	± 0.014
# 43	8.42E-06	3.63E-03	±	1.20E-03	-1.03E-02	±	1.91E-02	2.31E-03	±	2.16E-03	99.5	232.4	±	1.8	1.492	± 0.008
# 44	9.42E-06	2.78E-03	±	9.73E-04	6.75E-03	±	1.80E-02	-2.12E-03	±	1.33E-03	99.6	197.4	±	2.3	1.332	± 0.011
# 45	7.87E-06	3.70E-03	±	1.24E-03	-9.92E-03	±	2.12E-02	-3.82E-03	±	1.38E-03	99.5	207.0	±	2.2	1.378	± 0.010
# 46	8.94E-06	2.16E-03	±	1.11E-03	1.67E-02	±	2.08E-02	-2.60E-03	±	1.75E-03	99.7	211.6	±	2.4	1.399	± 0.011
# 47	9.01E-06	1.23E-03	±	1.06E-03	-2.28E-03	±	1.87E-02	-4.35E-03	±	1.24E-03	99.8	202.6	±	2.8	1.357	± 0.013
# 48	8.62E-06	1.97E-04	±	1.08E-03	5.38E-03	±	1.92E-02	1.30E-04	±	1.81E-03	100.0	220.7	±	2.4	1.440	± 0.011
# 49	8.39E-06	1.08E-03	±	1.23E-03	-1.49E-02	±	1.94E-02	-4.11E-03	±	1.66E-03	99.9	239.7	±	3.2	1.524	± 0.014
# 50	8.40E-06	1.47E-03	±	1.16E-03	1.49E-02	±	1.89E-02	-2.14E-03	±	1.74E-03	99.8	242.9	±	3.7	1.537	± 0.016
# 51	7.92E-06	9.19E-04	±	1.14E-03	2.36E-02	±	2.07E-02	6.74E-04	±	1.46E-03	99.9	236.9	±	4.2	1.512	± 0.018
# 52	7.97E-06	-1.28E-04	±	1.11E-03	2.73E-02	±	2.33E-02	-4.62E-03	±	1.12E-03	100.0	231.9	±	2.5	1.490	± 0.011
# 53	8.32E-06	1.44E-03	±	1.08E-03	-3.57E-03	±	1.93E-02	8.60E-04	±	1.67E-03	99.8	211.2	±	2.2	1.397	± 0.010
# 54	8.00E-06	6.42E-03	±	1.25E-03	-2.67E-03	±	2.09E-02	-4.04E-03	±	1.60E-03	99.0	196.2	±	2.6	1.327	± 0.013
# 55	8.22E-06	3.77E-04	±	1.16E-03	3.01E-02	±	2.24E-02	-1.32E-03	±	1.64E-03	100.0	205.0	±	2.2	1.369	± 0.010
# 56	7.89E-06	-8.52E-04	±	1.20E-03	-1.34E-03	±	2.21E-02	-1.50E-03	±	1.31E-03	100.1	236.3	±	3.4	1.509	± 0.015
# 57	7.94E-06	1.37E-03	±	1.14E-03	1.03E-02	±	2.10E-02	-4.67E-04	±	1.27E-03	99.8	249.1	±	2.8	1.564	± 0.012
# 58	8.11E-06	-2.02E-04	±	1.17E-03	-5.53E-03	±	2.13E-02	-2.28E-03	±	1.39E-03	100.0	252.6	±	2.6	1.578	± 0.011
# 59	8.24E-06	1.56E-03	±	1.11E-03	5.73E-03	±	2.06E-02	-3.89E-03	±	1.36E-03	99.8	239.8	±	2.9	1.524	± 0.012
# 60	8.81E-06	1.28E-03	±	1.06E-03	8.57E-04	±	1.98E-02	1.56E-03	±	3.82E-03	99.8	200.2	±	3.0	1.346	± 0.014
# 61	8.82E-06	1.06E-03	±	1.03E-03	-1.96E-02	±	1.76E-02	1.26E-03	±	1.45E-03	99.8	199.3	±	3.0	1.342	± 0.014
# 62	8.55E-06	1.41E-03	±	1.07E-03	-2.85E-04	±	1.94E-02	-1.99E-03	±	1.13E-03	99.8	209.6	±	3.3	1.390	± 0.015
# 63	8.45E-06	4.95E-03	±	1.24E-03	-2.03E-02	±	1.98E-02	-1.82E-03	±	1.43E-03	99.3	216.8	±	2.6	1.423	± 0.012
# 64	7.91E-06	2.28E-03	±	1.15E-03	-3.05E-03	±	2.07E-02	-2.79E-03	±	1.47E-03	99.7	208.0	±	2.3	1.382	± 0.011
# 65	9.09E-06	6.34E-04	±	1.00E-03	7.66E-04	±	1.85E-02	-5.45E-03	±	1.32E-03	99.9	185.4	±	2.1	1.274	± 0.010
# 66	8.43E-06	1.38E-03	±	1.10E-03	-1.10E-02	±	2.29E-02	-2.78E-03	±	1.21E-03	99.8	213.8	±	1.9	1.409	± 0.009
# 67	8.55E-06	2.18E-03	±	1.08E-03	-1.88E-02	±	1.86E-02	-1.87E-04	±	1.38E-03	99.7	213.0	±	3.3	1.405	± 0.015
# 68	8.66E-06	2.76E-03	±	1.03E-03	5.51E-03	±	1.87E-02	-1.29E-03	±	1.76E-03	99.6	212.3	±	3.6	1.402	± 0.017
# 69	8.48E-06	2.97E-03	±	1.19E-03	6.91E-03	±	1.92E-02	-3.70E-03	±	1.72E-03	99.6	243.8	±	3.2	1.541	± 0.014
# 70	8.04E-06	2.63E-03	±	1.12E-03	-2.85E-03	±	2.11E-02	-2.50E-03	±	1.65E-03	99.7	257.8	±	3.1	1.600	± 0.013
# 71	8.33E-06	9.23E-04	±	1.07E-03	-1.25E-02	±	1.91E-02	-2.36E-03	±	1.97E-03	99.9	240.6	±	3.1	1.528	± 0.013
# 72	8.82E-06	1.80E-02	±	1.37E-03	2.01E-02	±	1.85E-02	1.55E-05	±	1.38E-03	97.5	209.1	±	2.6	1.388	± 0.012
# 73	8.54E-06	4.86E-03	±	1.08E-03	5.24E-03	±	1.86E-02	-1.76E-03	±	1.18E-03	99.3	206.3	±	2.1	1.374	± 0.010
# 74	8.53E-06	8.55E-03	±	1.14E-03	1.32E-02	±	2.04E-02	-1.61E-03	±	1.41E-03	98.9	227.0	±	3.1	1.469	± 0.014
# 75	8.45E-06	2.96E-03	±	1.15E-03	-6.12E-03	±	1.94E-02	-6.25E-04	±	1.39E-03	99.6	242.5	±	2.7	1.536	± 0.012
# 76	8.07E-06	1.35E-03	±	1.18E-03	-8.01E-03	±	2.07E-02	-2.57E-03	±	1.63E-03	99.8	254.6	±	2.8	1.587	± 0.012
# 77	8.56E-06	1.88E-03	±	1.21E-03	5.52E-03	±	1.96E-02	7.19E-05	±	1.49E-03	99.8	221.2	±	2.8	1.443	± 0.012
# 78	9.14E-06	1.80E-03	±	9.89E-04	-1.31E-02	±	1.84E-02	-1.11E-03	±	1.39E-03	99.7	201.6	±	2.2	1.352	± 0.010
# 79	9.54E-06	1.18E-03	±	9.64E-04	1.68E-02	±	1.87E-02	-3.29E-03	±	1.05E-03	99.8	194.2	±	1.4	1.317	± 0.007
# 80	8.49E-06	1.00E-03	±	1.08E-03	-9.99E-03	±	1.95E-02	-7.68E-04	±	1.19E-03	99.9	237.1	±	3.1	1.513	± 0.014
# 81	1.48E-06	1.45E-03	±	6.25E-03	9.50E-03	±	1.13E-01	-6.93E-03	±	5.93E-03	99.8	252.6	±	7.9	1.579	± 0.033
# 82	3.00E-06	3.29E-03	±	3.10E-03	-2.15E-02	±	5.56E-02	1.68E-03	±	3.48E-03	99.6	256.3	±	6.2	1.594	± 0.025
# 83	7.01E-06	3.03E-03	±	1.37E-03	-1.52E-02	±	2.37E-02	-4.33E-03	±	2.00E-03	99.6	225.6	±	2.5	1.462	± 0.011
# 84	8.11E-06	4.40E-03	±	1.16E-03	-7.27E-03	±	2.10E-02	-1.77E-03	±	1.45E-03	99.4	203.4	±	2.8	1.361	± 0.013
# 85	8.59E-06	5.63E-03	±	1.11E-03	3.51E-03	±	1.97E-02	-9.71E-04	±	1.35E-03	99.2	205.9	±	2.5	1.373	± 0.011
# 86	8.39E-06	1.60E-03	±	1.11E-03	1.23E-02	±	2.01E-02	1.22E-03	±	1.38E-03	99.8	236.5	±	1.9	1.510	± 0.008
# 87	8.29E-06	8.88E-03	±	1.17E-03	-1.59E-02	±	2.05E-02	-4.75E-04	±	1.27E-03	98.9	245.4	±	2.2	1.548	± 0.010
# 88	8.21E-06	3.70E-03	±	1.08E-03	-1.15E-02	±	2.02E-02	-5.35E-03	±	1.06E-03	99.5	232.5	±	1.3	1.493	± 0.005
# 89	9.31E-06	8.65E-03	±	1.13E-03	2.14E-02	±	1.79E-02	-2.76E-03	±	1.16E-03	98.8	201.6	±	2.4	1.353	± 0.011
# 90	8.82E-06	2.16E-02	±	1.34E-03	-2.05E-02	±	1.82E-02	-2.27E-03	±	1.77E-03	97.3	229.4	±	2.4	1.479	± 0.011
# 91	8.57E-06	8.80E-03	±	1.15E-03	3.98E-03	±	1.91E-02	-1.82E-03	±	1.02E-03	98.8	206.9	±	3.0	1.377	± 0.014
# 92	9.49E-06	5.85E-03	±	1.09E-03	2.75E-03	±	1.81E-02	-1.21E-03	±	1.68E-03	99.1	191.4	±	1.5	1.303	± 0.007
# 93	9.61E-06	7.64E-03	±	9.58E-04	7.15E-03	±	1.77E-02	-1.80E-03	±	1.58E-03	98.9	201.6	±	2.7	1.353	± 0.013
# 94	8.19E-06	1.44E-02	±	1.25E-03	-2.01E-02	±	1.96E-02	-1.47E-03	±	1.55E-03	98.3	248.1	±	3.0	1.560	± 0.013

# 95	8.51E-06	1.22E-03	±	1.07E-03	3.44E-03	±	1.95E-02	-3.79E-03	±	1.25E-03	99.9	239.6	±	2.5	1.523	±	0.011
# 96	8.02E-06	1.51E-03	±	1.14E-03	4.07E-03	±	2.49E-02	-1.72E-03	±	2.21E-03	99.8	247.2	±	4.0	1.556	±	0.017
# 97	8.11E-06	2.89E-03	±	1.17E-03	-1.23E-02	±	2.00E-02	-8.95E-04	±	1.58E-03	99.7	245.4	±	3.1	1.548	±	0.013
# 98	8.20E-06	9.42E-03	±	1.15E-03	1.54E-02	±	2.07E-02	-5.68E-04	±	1.48E-03	98.9	240.5	±	3.9	1.527	±	0.017
# 99	8.35E-06	2.17E-03	±	1.19E-03	-3.28E-03	±	2.01E-02	-3.45E-03	±	1.80E-03	99.7	234.5	±	3.9	1.501	±	0.017
# 100	8.06E-06	4.93E-03	±	1.17E-03	-4.63E-03	±	2.02E-02	-1.06E-03	±	1.56E-03	99.4	239.4	±	3.6	1.522	±	0.015
# 101	8.39E-06	3.72E-03	±	1.12E-03	1.13E-02	±	2.19E-02	4.05E-03	±	2.20E-03	99.4	187.9	±	1.6	1.287	±	0.008
												Age moyen			1.451	±	0.083

HP-13A(M21)-#1

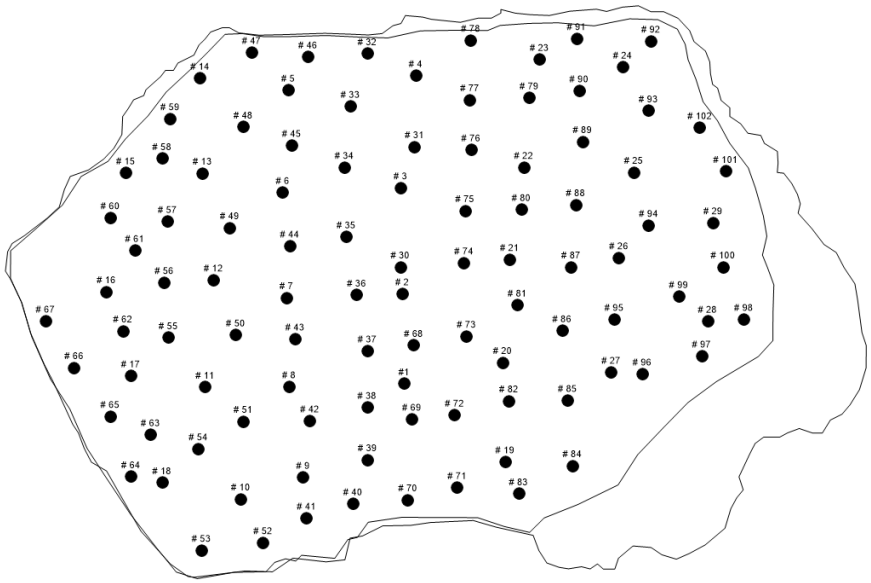


FIG. A.10 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-13A (M21)-#1.*

	$^{39}Ar_K$	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$			$\%^{40}Ar*$	$^{40}Ar*/^{39}Ar_K$			Age (Ga)		
Spot #	(V)	(± 1σ)			(± 1σ)			(± 1σ)				(± 1σ)			(± 1σ)		
	Echantillon	HP-13A (M21, split #1)						J = .5547E-02 ± .5641E-04									
# 1	1.03E-06	-2.11E-03	±	1.63E-02	-2.20E-01	±	2.07E-01	-1.39E-02	±	1.41E-02	100.2	259.2	±	8.6	1.607	±	0.035
# 2	2.23E-06	6.90E-03	±	7.71E-03	-6.72E-02	±	9.09E-02	-5.06E-03	±	6.53E-03	99.2	244.8	±	5.4	1.547	±	0.023
# 3	3.15E-06	1.26E-02	±	5.43E-03	5.69E-03	±	6.78E-02	-9.68E-03	±	4.39E-03	98.4	228.2	±	3.7	1.476	±	0.017
# 4	4.04E-06	6.09E-03	±	4.44E-03	-1.91E-02	±	5.28E-02	-1.29E-03	±	3.90E-03	99.2	220.1	±	6.0	1.440	±	0.027
# 5	4.01E-06	7.94E-03	±	4.84E-03	-1.58E-02	±	5.15E-02	-4.37E-03	±	3.72E-03	99.0	225.3	±	3.6	1.462	±	0.016
# 6	3.86E-06	9.94E-03	±	4.44E-03	-3.25E-02	±	5.40E-02	-8.87E-03	±	3.69E-03	98.9	270.6	±	3.5	1.654	±	0.014
# 7	3.82E-06	3.33E-03	±	4.84E-03	1.94E-03	±	5.70E-02	2.15E-03	±	4.01E-03	99.6	276.0	±	6.7	1.675	±	0.027
# 8	3.87E-06	7.04E-03	±	5.02E-03	4.26E-02	±	5.97E-02	-4.49E-03	±	3.64E-03	99.2	263.6	±	5.8	1.626	±	0.024
# 9	4.52E-06	8.70E-03	±	4.09E-03	-6.08E-02	±	4.65E-02	-7.27E-03	±	3.80E-03	98.9	227.2	±	4.6	1.471	±	0.020
# 10	4.46E-06	4.49E-03	±	4.16E-03	-2.07E-02	±	4.79E-02	4.79E-03	±	3.88E-03	99.4	237.0	±	6.7	1.514	±	0.029
# 11	4.40E-06	5.99E-03	±	4.02E-03	-2.93E-03	±	4.94E-02	-1.42E-03	±	3.37E-03	99.4	273.9	±	3.7	1.667	±	0.015
# 12	5.04E-06	2.98E-03	±	3.89E-03	3.27E-02	±	4.17E-02	-2.08E-05	±	3.29E-03	99.7	279.7	±	4.3	1.690	±	0.017
# 13	5.31E-06	2.79E-04	±	3.52E-03	3.85E-02	±	3.83E-02	1.99E-03	±	3.06E-03	100.0	256.4	±	3.4	1.596	±	0.014
# 14	5.78E-06	8.17E-03	±	3.44E-03	2.85E-02	±	3.88E-02	-2.18E-04	±	2.63E-03	98.8	196.0	±	2.8	1.328	±	0.014
# 15	2.15E-06	1.38E-02	±	8.02E-03	2.15E-02	±	1.03E-01	-2.09E-03	±	7.06E-03	98.1	212.4	±	5.9	1.404	±	0.027
# 16	3.60E-06	9.56E-04	±	4.75E-03	7.31E-03	±	6.36E-02	-4.25E-03	±	4.08E-03	99.9	257.3	±	5.4	1.600	±	0.022
# 17	4.72E-06	2.82E-03	±	3.60E-03	1.26E-02	±	4.55E-02	8.30E-04	±	3.39E-03	99.7	257.1	±	4.5	1.599	±	0.019
# 18	4.85E-06	1.08E-03	±	3.59E-03	2.75E-02	±	4.26E-02	-6.32E-03	±	3.05E-03	99.9	232.4	±	4.0	1.494	±	0.017
# 19	5.32E-06	2.75E-03	±	3.25E-03	2.43E-02	±	4.02E-02	-4.51E-04	±	4.05E-03	99.7	240.7	±	4.5	1.530	±	0.019
# 20	5.65E-06	4.85E-03	±	3.06E-03	5.58E-03	±	3.94E-02	-4.24E-03	±	2.76E-03	99.4	255.1	±	5.6	1.591	±	0.023
# 21	4.89E-06	9.30E-02	±	4.80E-03	-2.98E-03	±	4.52E-02	-2.56E-03	±	3.52E-03	90.5	261.7	±	4.5	1.618	±	0.018
# 22	5.57E-06	4.03E-02	±	3.12E-03	-1.73E-02	±	3.78E-02	-6.94E-03	±	3.46E-03	95.1	230.4	±	3.7	1.485	±	0.016

# 23	5.35E-06	2.46E-03	±	3.20E-03	-8.22E-03	±	3.86E-02	-5.14E-03	±	3.29E-03	99.7	208.8	±	2.9	1.388	± 0.014
# 24	5.06E-06	3.56E-04	±	3.44E-03	-5.00E-02	±	4.25E-02	-5.03E-03	±	3.21E-03	100.0	211.8	±	4.1	1.402	± 0.019
# 25	4.61E-06	-1.14E-03	±	3.78E-03	4.36E-02	±	4.49E-02	-5.81E-03	±	3.65E-03	100.1	244.2	±	3.8	1.545	± 0.016
# 26	4.44E-06	1.50E-03	±	3.89E-03	-6.29E-03	±	4.75E-02	-2.75E-03	±	3.14E-03	99.8	263.3	±	7.7	1.624	± 0.031
# 27	2.95E-06	-1.06E-04	±	6.03E-03	-1.20E-01	±	7.01E-02	-2.97E-03	±	4.77E-03	100.0	261.6	±	6.3	1.617	± 0.026
# 28	2.90E-06	1.23E-02	±	5.91E-03	4.75E-02	±	7.30E-02	1.47E-03	±	5.27E-03	98.7	282.0	±	7.6	1.699	± 0.030
# 29	3.50E-06	8.61E-02	±	5.80E-03	3.28E-02	±	6.01E-02	-9.77E-04	±	4.39E-03	90.2	234.9	±	5.3	1.505	± 0.023
# 30	6.12E-06	1.99E-03	±	1.05E-03	-4.38E-02	±	2.64E-02	-4.34E-03	±	2.27E-03	99.8	250.7	±	3.2	1.572	± 0.013
# 31	2.46E-06	1.02E-02	±	2.37E-03	-8.95E-02	±	6.42E-02	-8.06E-03	±	4.58E-03	98.8	252.1	±	6.4	1.578	± 0.027
# 32	2.98E-06	3.22E-04	±	2.14E-03	-9.04E-02	±	5.20E-02	-6.33E-03	±	3.03E-03	100.0	205.4	±	4.3	1.372	± 0.020
# 33	2.56E-06	2.18E-03	±	2.42E-03	1.17E-02	±	6.69E-02	-4.43E-03	±	3.33E-03	99.8	263.0	±	6.5	1.623	± 0.027
# 34	2.45E-06	4.12E-03	±	2.36E-03	-4.73E-02	±	6.49E-02	4.07E-03	±	3.77E-03	99.5	260.0	±	5.2	1.611	± 0.022
# 35	2.25E-06	9.81E-04	±	2.58E-03	-8.49E-02	±	7.29E-02	-7.47E-03	±	3.97E-03	99.9	283.1	±	9.1	1.703	± 0.035
# 36	2.35E-06	-1.51E-03	±	4.12E-03	2.73E-02	±	7.22E-02	-7.84E-03	±	4.16E-03	100.2	260.9	±	8.2	1.615	± 0.034
# 37	2.02E-06	4.43E-03	±	5.27E-03	-1.54E-02	±	8.29E-02	8.87E-04	±	4.72E-03	99.5	251.9	±	8.0	1.578	± 0.033
# 38	2.23E-06	2.15E-02	±	4.36E-03	-1.44E-02	±	7.07E-02	-5.92E-03	±	5.16E-03	97.2	223.6	±	5.7	1.455	± 0.026
# 39	2.34E-06	1.16E-03	±	4.04E-03	1.17E-02	±	6.80E-02	-1.22E-02	±	3.94E-03	99.9	230.0	±	5.6	1.483	± 0.025
# 40	2.38E-06	4.55E-01	±	1.35E-02	-5.52E-02	±	7.11E-02	-1.15E-02	±	8.98E-03	62.3	221.5	±	5.6	1.446	± 0.025
# 41	2.01E-06	2.74E-03	±	4.85E-03	-3.65E-02	±	7.86E-02	-7.18E-03	±	4.90E-03	99.7	227.0	±	10.0	1.470	± 0.044
# 42	2.27E-06	7.59E-03	±	4.54E-03	-5.48E-02	±	6.96E-02	-2.80E-03	±	4.44E-03	99.0	231.3	±	6.9	1.489	± 0.030
# 43	2.30E-06	2.56E-03	±	4.05E-03	-3.75E-02	±	7.38E-02	-3.59E-03	±	3.93E-03	99.7	261.1	±	5.2	1.615	± 0.021
# 44	2.33E-06	4.40E-03	±	4.07E-03	1.96E-03	±	6.93E-02	-3.58E-03	±	4.31E-03	99.5	271.6	±	8.7	1.658	± 0.035
# 45	2.52E-06	5.05E-03	±	3.82E-03	-2.08E-02	±	6.51E-02	-7.05E-03	±	4.10E-03	99.4	257.3	±	7.1	1.600	± 0.029
# 46	2.55E-06	5.06E-03	±	3.65E-03	-5.56E-02	±	6.25E-02	-4.29E-03	±	3.61E-03	99.3	215.9	±	5.1	1.421	± 0.023
# 47	2.77E-06	-1.03E-04	±	3.43E-03	1.45E-02	±	6.01E-02	-4.76E-04	±	3.70E-03	100.0	202.3	±	4.8	1.358	± 0.023
# 48	2.42E-06	1.13E-03	±	3.98E-03	-1.96E-02	±	6.31E-02	-4.33E-03	±	4.08E-03	99.9	262.0	±	7.7	1.619	± 0.031
# 49	2.50E-06	4.65E-04	±	3.73E-03	2.44E-05	±	7.40E-02	-4.79E-03	±	3.56E-03	100.0	267.3	±	5.8	1.641	± 0.023
# 50	2.22E-06	3.06E-03	±	4.45E-03	-4.29E-02	±	6.96E-02	-5.71E-03	±	3.80E-03	99.7	286.0	±	8.0	1.714	± 0.031
# 51	4.77E-06	1.33E-03	±	2.04E-03	1.24E-02	±	3.71E-02	3.03E-03	±	2.73E-03	99.9	267.2	±	5.6	1.640	± 0.023
# 52	3.40E-06	5.41E-04	±	2.78E-03	3.78E-02	±	4.58E-02	-5.72E-03	±	3.10E-03	99.9	199.0	±	4.2	1.342	± 0.020
# 53	1.93E-06	5.84E-03	±	4.95E-03	-8.95E-03	±	7.94E-02	-3.32E-03	±	5.33E-03	99.1	191.4	±	5.7	1.305	± 0.028
# 54	2.49E-06	1.21E-03	±	3.76E-03	1.49E-04	±	6.12E-02	-6.24E-03	±	3.70E-03	99.9	261.6	±	6.0	1.617	± 0.024
# 55	2.46E-06	2.74E-03	±	3.99E-03	-1.38E-02	±	6.58E-02	6.07E-04	±	4.22E-03	99.7	261.7	±	6.1	1.618	± 0.025
# 56	2.33E-06	2.18E-03	±	4.22E-03	-2.23E-02	±	6.88E-02	-4.25E-03	±	4.09E-03	99.8	271.4	±	8.9	1.657	± 0.036
# 57	2.34E-06	5.54E-03	±	4.14E-03	8.44E-02	±	7.55E-02	2.88E-04	±	3.75E-03	99.4	282.7	±	7.0	1.702	± 0.027
# 58	2.47E-06	6.68E-03	±	3.94E-03	2.79E-02	±	7.09E-02	-3.60E-04	±	4.12E-03	99.2	243.2	±	6.1	1.541	± 0.026
# 59	3.11E-06	5.11E-03	±	3.07E-03	2.19E-02	±	5.11E-02	1.89E-04	±	3.23E-03	99.3	218.9	±	7.5	1.434	± 0.034
# 60	2.63E-06	3.74E-03	±	3.66E-03	8.89E-03	±	5.76E-02	-5.21E-03	±	3.32E-03	99.5	239.4	±	5.9	1.524	± 0.025
# 61	2.23E-06	3.23E-03	±	4.26E-03	-3.88E-03	±	6.96E-02	-5.77E-05	±	3.83E-03	99.7	273.1	±	8.1	1.664	± 0.032
# 62	2.32E-06	-6.18E-04	±	4.22E-03	-4.92E-02	±	6.69E-02	-2.96E-03	±	3.86E-03	100.1	257.7	±	6.7	1.601	± 0.028
# 63	1.10E-06	8.38E-03	±	9.12E-03	-1.53E-01	±	1.51E-01	-1.84E-04	±	7.81E-03	99.1	264.5	±	12.1	1.629	± 0.049
# 64	1.93E-06	2.45E-03	±	5.48E-03	4.83E-02	±	8.80E-02	8.41E-03	±	6.46E-03	99.7	207.1	±	6.9	1.380	± 0.032
# 65	2.72E-06	1.22E-02	±	3.99E-03	6.59E-02	±	6.07E-02	4.58E-03	±	4.11E-03	98.5	242.1	±	6.5	1.536	± 0.028
# 66	3.92E-06	1.95E-02	±	2.59E-03	2.42E-02	±	4.02E-02	-2.57E-03	±	3.00E-03	97.3	208.9	±	4.7	1.388	± 0.022
# 67	3.55E-06	2.10E-02	±	2.77E-03	-9.22E-03	±	4.54E-02	-4.42E-03	±	2.53E-03	97.0	200.6	±	2.6	1.349	± 0.012
# 68	3.51E-06	4.93E-03	±	2.77E-03	-1.20E-02	±	4.81E-02	1.15E-03	±	3.39E-03	99.4	255.6	±	6.6	1.593	± 0.027
# 69	3.70E-06	8.18E-05	±	2.73E-03	-7.35E-03	±	4.34E-02	5.28E-03	±	2.68E-03	100.0	256.7	±	5.2	1.597	± 0.022
# 70	4.27E-06	5.44E-03	±	2.23E-03	-8.62E-03	±	4.23E-02	7.39E-04	±	2.61E-03	99.3	212.9	±	5.1	1.406	± 0.023
# 71	4.37E-06	2.06E-03	±	2.31E-03	-1.26E-02	±	3.72E-02	-1.05E-03	±	2.93E-03	99.7	224.1	±	4.5	1.457	± 0.020
# 72	4.37E-06	2.34E-04	±	2.17E-03	-3.88E-02	±	3.66E-02	-4.51E-03	±	2.14E-03	100.0	253.1	±	4.3	1.582	± 0.018
# 73	3.87E-06	-1.02E-03	±	2.52E-03	2.24E-02	±	4.42E-02	-4.70E-03	±	3.43E-03	100.1	285.4	±	6.7	1.712	± 0.026
# 74	4.48E-06	1.80E-03	±	2.29E-03	4.45E-02	±	3.62E-02	-5.01E-03	±	2.31E-03	99.8	255.9	±	5.7	1.594	± 0.024
# 75	4.58E-06	-3.55E-03	±	2.09E-03	-8.19E-03	±	3.45E-02	1.46E-03	±	2.09E-03	100.4	245.8	±	5.4	1.552	± 0.023
# 76	4.58E-06	7.97E-06	±	2.23E-03	-1.30E-02	±	3.50E-02	-5.15E-03	±	1.99E-03	100.0	253.0	±	3.6	1.582	± 0.015
# 77	4.63E-06	2.05E-03	±	2.23E-03	-3.65E-02	±	3.29E-02	3.35E-03	±	2.63E-03	99.8	243.6	±	3.9	1.542	± 0.017
# 78	5.17E-06	-2.05E-03	±	1.91E-03	-7.62E-03	±	3.20E-02	-2.37E-03	±	1.90E-03	100.3	201.6	±	3.4	1.354	± 0.016
# 79	4.50E-06	-5.78E-04	±	2.21E-03	1.07E-02	±	3.90E-02	-5.09E-05	±	2.51E-03	100.1	240.2	±	5.1	1.528	± 0.022
# 80	4.43E-06	-4.00E-04	±	2.23E-03	1.81E-02	±	3.78E-02	-1.35E-03	±	3.16E-03	100.0	251.3	±	4.5	1.575	± 0.019
# 81	4.44E-06	8.27E-04	±	2.36E-03	3.55E-03	±	3.69E-02	-1.45E-03	±	2.36E-03	99.9	271.4	±	4.2	1.657	± 0.017
# 82	4.39E-06	3.95E-04	±	2.33E-03	-2.64E-02	±	3.70E-02	-3.89E-03	±	2.83E-03	100.0	262.1	±	5.0	1.619	± 0.020
# 83	4.73E-06	2.11E-01	±	4.19E-03	8.17E-03	±	3.39E-02	3.39E-04	±	4.28E-03	78.0	220.5	±	3.4	1.441	± 0.015
# 84	4.50E-06	5.82E-04	±	2.16E-03	1.20E-03	±	3.62E-02	-5.34E-03	±	2.50E-03	99.9	248.1	±	4.1	1.561	± 0.017
# 85	4.46E-06	3.41E-03	±	2.27E-03	1.40E-03	±	3.52E-02	2.82E-03	±	2.97E-03	99.6	269.7	±	4.5	1.650	± 0.018
# 86	4.13E-06	3.11E-04	±	2.37E-03	-7.36E-05	±	3.99E-02	-5.50E-03	±	2.82E-03	100.0	277.7	±	3.6	1.682	± 0.014
# 87	4.30E-06	5.31E-04	±	2.35E-03	2.42E-02	±	3.95E-02	-1.88E-03	±	2.24E-03	99.9	263.4	±	5.7	1.625	± 0.023
# 88	4.63E-06	9.85E-04	±	2.17E-03	-5.05E-03	±	3.74E-02	-4.65E-03	±	2.14E-03	99.9	237.0	±	5.0	1.514	± 0.022

# 89	4.63E-06	1.14E-03	±	2.11E-03	-1.64E-02	±	3.39E-02	-3.77E-03	±	1.92E-03	99.9	234.5	±	4.0	1.503	± 0.018
# 90	4.71E-06	8.88E-03	±	2.20E-03	9.25E-03	±	3.24E-02	-1.23E-03	±	2.21E-03	98.9	225.7	±	3.4	1.465	± 0.015
# 91	5.07E-06	3.16E-03	±	2.01E-03	-1.24E-02	±	3.14E-02	-2.21E-03	±	2.47E-03	99.5	195.6	±	3.1	1.326	± 0.015
# 92	5.06E-06	1.09E-03	±	1.92E-03	2.02E-02	±	3.23E-02	-3.25E-03	±	2.26E-03	99.8	196.4	±	2.8	1.329	± 0.014
# 93	4.52E-06	-4.26E-04	±	2.26E-03	3.98E-02	±	3.64E-02	7.04E-06	±	2.14E-03	100.1	232.7	±	5.6	1.495	± 0.024
# 94	4.51E-06	9.62E-03	±	2.24E-03	3.10E-02	±	3.64E-02	-7.15E-03	±	1.90E-03	98.9	253.9	±	3.8	1.586	± 0.016
# 95	4.24E-06	4.95E-04	±	2.33E-03	1.82E-02	±	3.78E-02	-2.81E-03	±	2.56E-03	100.0	277.5	±	3.8	1.681	± 0.015
# 96	4.33E-06	2.31E-03	±	2.28E-03	-1.39E-02	±	3.66E-02	-1.42E-03	±	2.32E-03	99.8	278.7	±	6.1	1.686	± 0.024
# 97	4.54E-06	1.19E-03	±	2.24E-03	-3.21E-02	±	3.40E-02	1.65E-03	±	2.39E-03	99.9	271.9	±	5.2	1.659	± 0.021
# 98	4.72E-06	3.79E-03	±	2.06E-03	9.93E-03	±	3.63E-02	-1.23E-03	±	2.06E-03	99.6	249.5	±	4.3	1.567	± 0.018
# 99	4.61E-06	-5.07E-04	±	2.23E-03	2.61E-02	±	3.80E-02	-4.16E-03	±	2.27E-03	100.1	274.4	±	4.6	1.669	± 0.018
# 100	4.68E-06	9.28E-03	±	2.13E-03	-2.80E-02	±	3.35E-02	-6.02E-03	±	2.13E-03	98.9	242.5	±	6.1	1.537	± 0.026
# 101	4.67E-06	3.42E-03	±	2.15E-03	3.14E-02	±	3.79E-02	-3.85E-03	±	2.35E-03	99.5	193.2	±	2.8	1.314	± 0.014
# 102	4.80E-06	9.12E-03	±	2.14E-03	-1.19E-03	±	3.21E-02	2.90E-04	±	2.65E-03	98.7	207.2	±	4.3	1.380	± 0.020
												Age moyen			1.543	± 0.109

HP-13A(M21)-#2

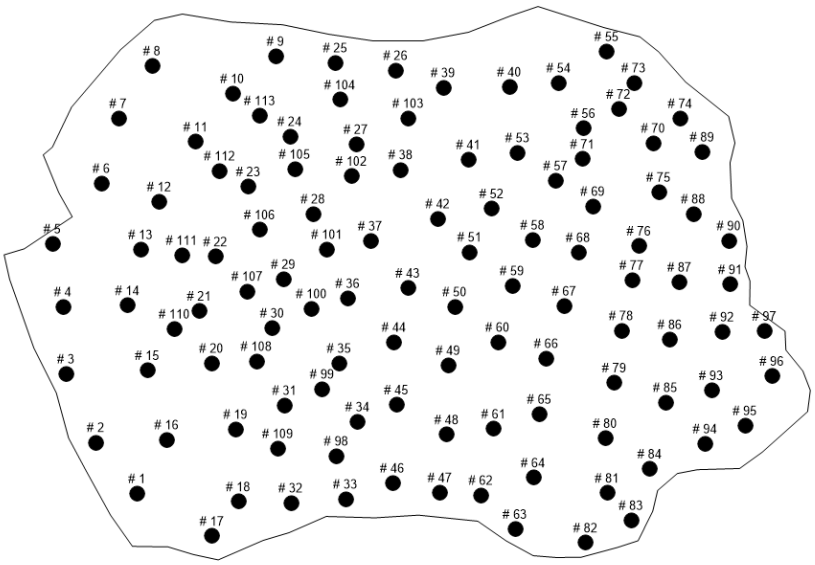


FIG. A.11 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-13A (M21)-#2.*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			Age (Ga) (± 1σ)	
	Echantillon	HP-13A (M21, split #2)						J = .5537E-02 ± .5631E-04								
# 1	2.33E-06	-3.82E-03	±	4.03E-03	-2.90E-02	±	5.90E-02	-4.80E-03	±	4.99E-03	100.5	221.4	±	5.6	1.443	± 0.025
# 2	3.53E-06	3.13E-03	±	2.98E-03	-4.12E-03	±	4.11E-02	-7.55E-03	±	2.27E-03	99.6	217.9	±	4.7	1.428	± 0.021
# 3	3.36E-06	4.62E-03	±	2.77E-03	-3.73E-03	±	3.92E-02	-2.98E-03	±	3.21E-03	99.4	215.9	±	4.3	1.419	± 0.020
# 4	4.07E-06	3.66E-03	±	2.19E-03	-2.16E-02	±	3.33E-02	-4.98E-03	±	2.49E-03	99.5	218.5	±	3.4	1.430	± 0.016
# 5	7.78E-06	1.10E-03	±	1.28E-03	-1.32E-02	±	1.75E-02	-1.14E-03	±	1.67E-03	99.9	212.9	±	1.6	1.405	± 0.007
# 6	6.60E-06	4.23E-03	±	1.48E-03	2.19E-02	±	2.28E-02	-5.71E-03	±	1.77E-03	99.4	211.0	±	4.4	1.396	± 0.020
# 7	4.93E-06	3.08E-03	±	1.91E-03	2.94E-02	±	3.22E-02	-4.30E-03	±	1.83E-03	99.6	215.9	±	3.1	1.419	± 0.014
# 8	4.84E-06	1.49E-03	±	1.92E-03	-1.76E-02	±	2.81E-02	-2.41E-03	±	2.04E-03	99.8	212.3	±	2.6	1.402	± 0.012
# 9	2.75E-06	-5.09E-04	±	3.30E-03	-6.42E-02	±	5.16E-02	-6.26E-03	±	2.77E-03	100.1	210.1	±	5.2	1.392	± 0.024
# 10	2.87E-06	-7.46E-04	±	3.28E-03	5.39E-03	±	5.27E-02	-4.84E-03	±	3.05E-03	100.1	223.4	±	5.4	1.452	± 0.024
# 11	2.72E-06	1.93E-03	±	3.30E-03	-7.61E-02	±	4.67E-02	-2.87E-03	±	3.45E-03	99.8	241.0	±	7.4	1.530	± 0.032
# 12	2.72E-06	-2.10E-03	±	3.53E-03	6.21E-02	±	6.43E-02	2.68E-03	±	3.53E-03	100.2	251.5	±	8.6	1.574	± 0.036
# 13	2.66E-06	9.07E-04	±	3.51E-03	6.32E-02	±	5.46E-02	-7.50E-03	±	3.01E-03	99.9	241.4	±	8.2	1.531	± 0.035
# 14	2.83E-06	1.31E-03	±	3.31E-03	7.23E-02	±	4.99E-02	7.16E-04	±	2.87E-03	99.8	225.8	±	4.6	1.463	± 0.021
# 15	2.64E-06	7.55E-03	±	3.60E-03	-2.99E-02	±	5.43E-02	-7.63E-03	±	3.46E-03	99.1	243.8	±	6.9	1.541	± 0.029
# 16	2.72E-06	-4.13E-04	±	3.21E-03	-4.03E-02	±	4.78E-02	-9.36E-03	±	2.96E-03	100.0	253.4	±	5.8	1.582	± 0.024

# 17	2.94E-06	-1.38E-03	±	2.91E-03	1.02E-02	±	4.93E-02	1.24E-03	±	2.81E-03	100.2	211.5	±	6.0	1.398	±	0.027
# 18	2.59E-06	1.18E-03	±	3.45E-03	-2.79E-02	±	5.62E-02	-2.71E-03	±	3.41E-03	99.9	257.6	±	6.6	1.599	±	0.027
# 19	2.63E-06	3.11E-03	±	3.34E-03	-1.37E-02	±	5.75E-02	-2.38E-03	±	3.86E-03	99.7	270.8	±	6.8	1.652	±	0.027
# 20	2.57E-06	6.65E-04	±	3.53E-03	-2.75E-02	±	5.83E-02	5.44E-03	±	3.66E-03	99.9	246.7	±	9.0	1.553	±	0.038
# 21	2.79E-06	8.77E-04	±	2.96E-03	-4.66E-02	±	4.76E-02	-4.70E-03	±	3.24E-03	99.9	209.6	±	4.7	1.390	±	0.022
# 22	2.75E-06	9.63E-03	±	3.16E-03	-2.35E-02	±	4.99E-02	2.81E-03	±	5.46E-03	98.8	233.1	±	5.2	1.495	±	0.023
# 23	2.63E-06	3.79E-03	±	3.29E-03	-7.08E-02	±	5.07E-02	-7.43E-03	±	2.94E-03	99.6	261.2	±	5.9	1.614	±	0.024
# 24	2.79E-06	2.42E-03	±	2.94E-03	-4.31E-03	±	5.00E-02	1.95E-03	±	3.15E-03	99.7	242.3	±	4.5	1.535	±	0.019
# 25	2.89E-06	1.76E-03	±	2.87E-03	2.43E-03	±	5.01E-02	-6.25E-03	±	3.06E-03	99.8	211.4	±	4.6	1.398	±	0.021
# 26	2.75E-06	6.87E-04	±	3.01E-03	6.70E-03	±	5.04E-02	-6.07E-03	±	2.77E-03	99.9	226.4	±	5.6	1.466	±	0.025
# 27	2.59E-06	1.78E-03	±	3.20E-03	-4.79E-03	±	5.07E-02	2.06E-03	±	6.83E-03	99.8	258.2	±	8.5	1.601	±	0.035
# 28	2.76E-06	-1.07E-03	±	2.98E-03	3.38E-02	±	5.25E-02	-1.96E-03	±	3.25E-03	100.1	221.0	±	6.4	1.442	±	0.029
# 29	2.79E-06	4.15E-03	±	3.03E-03	2.52E-03	±	5.36E-02	-3.61E-03	±	2.85E-03	99.4	209.2	±	5.3	1.388	±	0.025
# 30	2.29E-06	1.16E-03	±	4.02E-03	5.89E-02	±	6.80E-02	2.58E-03	±	3.75E-03	99.9	227.6	±	6.6	1.471	±	0.029
# 31	2.56E-06	1.65E-03	±	3.84E-03	-3.22E-03	±	5.19E-02	-3.97E-03	±	3.79E-03	99.8	260.5	±	4.9	1.611	±	0.020
# 32	2.55E-06	1.29E-03	±	3.40E-03	-1.67E-02	±	5.21E-02	-5.27E-03	±	3.03E-03	99.8	222.5	±	5.9	1.448	±	0.027
# 33	2.83E-06	3.75E-03	±	2.94E-03	-1.89E-02	±	5.27E-02	-6.83E-03	±	2.74E-03	99.5	209.6	±	5.4	1.390	±	0.025
# 34	2.55E-06	2.57E-03	±	3.48E-03	3.25E-02	±	5.85E-02	-5.86E-03	±	3.26E-03	99.7	252.4	±	5.6	1.577	±	0.023
# 35	2.52E-06	5.96E-03	±	3.43E-03	-7.35E-02	±	5.45E-02	-1.56E-03	±	4.09E-03	99.3	242.1	±	6.1	1.534	±	0.026
# 36	2.91E-06	7.51E-03	±	3.00E-03	1.32E-04	±	5.06E-02	-2.19E-03	±	3.49E-03	98.9	200.8	±	5.8	1.349	±	0.028
# 37	2.68E-06	4.52E-03	±	3.31E-03	-2.23E-02	±	5.25E-02	-2.48E-04	±	3.25E-03	99.4	216.4	±	5.0	1.421	±	0.023
# 38	2.50E-06	2.66E-03	±	3.44E-03	5.78E-02	±	5.64E-02	-1.80E-03	±	3.54E-03	99.7	250.5	±	5.8	1.570	±	0.024
# 39	2.64E-06	9.31E-03	±	3.47E-03	9.11E-03	±	5.95E-02	-3.07E-03	±	4.34E-03	98.9	237.1	±	5.3	1.513	±	0.023
# 40	2.59E-06	6.55E-03	±	3.64E-03	5.89E-02	±	6.40E-02	-4.90E-03	±	3.50E-03	99.2	248.3	±	7.4	1.560	±	0.031
# 41	2.56E-06	1.54E-03	±	3.34E-03	5.27E-02	±	5.92E-02	5.72E-03	±	5.01E-03	99.8	264.4	±	7.6	1.627	±	0.031
# 42	2.56E-06	3.74E-03	±	3.54E-03	-3.47E-02	±	5.03E-02	-2.20E-03	±	3.26E-03	99.6	245.4	±	4.9	1.548	±	0.021
# 43	2.77E-06	7.00E-03	±	3.10E-03	6.36E-02	±	4.95E-02	-2.84E-04	±	4.94E-03	99.1	223.6	±	5.7	1.453	±	0.026
# 44	2.62E-06	1.00E-03	±	3.18E-03	-5.03E-02	±	5.65E-02	4.63E-03	±	3.67E-03	99.9	247.9	±	4.5	1.559	±	0.019
# 45	2.65E-06	1.51E-04	±	2.17E-03	-3.19E-02	±	5.80E-02	-6.42E-03	±	3.03E-03	100.0	252.0	±	7.2	1.576	±	0.030
# 46	2.83E-06	-7.02E-05	±	2.10E-03	-2.01E-02	±	5.40E-02	2.13E-03	±	2.93E-03	100.0	223.3	±	4.7	1.452	±	0.021
# 47	2.92E-06	1.83E-03	±	2.09E-03	1.69E-03	±	5.10E-02	-5.47E-03	±	3.09E-03	99.8	218.0	±	5.1	1.428	±	0.023
# 48	2.56E-06	4.75E-03	±	2.26E-03	-4.35E-02	±	5.74E-02	-8.66E-03	±	2.95E-03	99.5	257.4	±	5.9	1.598	±	0.024
# 49	2.59E-06	2.87E-03	±	2.30E-03	-2.78E-02	±	4.98E-02	-4.51E-03	±	3.46E-03	99.7	253.4	±	5.1	1.582	±	0.021
# 50	2.74E-06	5.21E-03	±	2.16E-03	-5.20E-02	±	4.95E-02	-4.63E-03	±	3.43E-03	99.3	225.2	±	7.0	1.461	±	0.031
# 51	2.77E-06	6.78E-03	±	2.35E-03	-5.78E-02	±	4.90E-02	-5.61E-03	±	4.15E-03	99.1	216.3	±	5.0	1.420	±	0.023
# 52	2.39E-06	1.53E-03	±	2.28E-03	-4.13E-02	±	5.99E-02	-1.03E-02	±	3.32E-03	99.8	270.8	±	6.3	1.653	±	0.025
# 53	2.46E-06	2.23E-03	±	2.78E-03	-8.22E-02	±	5.76E-02	-4.21E-03	±	3.85E-03	99.8	271.0	±	8.5	1.653	±	0.034
# 54	2.69E-06	1.71E-02	±	2.09E-03	-8.10E-03	±	5.50E-02	-6.01E-03	±	3.12E-03	97.8	223.0	±	4.9	1.451	±	0.022
# 55	2.63E-06	1.19E-01	±	3.53E-03	-5.89E-02	±	4.98E-02	-2.28E-02	±	3.73E-03	85.9	214.7	±	4.7	1.413	±	0.021
# 56	2.47E-06	3.66E-03	±	2.45E-03	-5.72E-02	±	5.59E-02	-1.63E-03	±	4.17E-03	99.6	255.9	±	6.1	1.592	±	0.025
# 57	2.55E-06	3.58E-03	±	2.35E-03	-1.87E-02	±	6.22E-02	-5.89E-03	±	2.89E-03	99.6	269.6	±	7.0	1.648	±	0.028
# 58	4.26E-06	2.64E-03	±	1.41E-03	-3.16E-02	±	3.21E-02	-1.86E-03	±	1.90E-03	99.7	246.6	±	6.1	1.553	±	0.026
# 59	4.33E-06	3.65E-03	±	1.39E-03	-7.28E-03	±	3.23E-02	-1.90E-03	±	3.02E-03	99.5	224.6	±	4.8	1.458	±	0.021
# 60	3.93E-06	1.00E-03	±	1.36E-03	-4.39E-02	±	3.59E-02	-1.59E-04	±	2.35E-03	99.9	260.0	±	5.8	1.609	±	0.024
# 61	4.09E-06	2.77E-03	±	1.42E-03	1.42E-03	±	3.22E-02	-4.03E-03	±	2.60E-03	99.7	269.1	±	6.2	1.646	±	0.025
# 62	4.50E-06	2.88E-03	±	1.20E-03	-1.74E-02	±	2.94E-02	-4.27E-03	±	2.11E-03	99.6	223.3	±	4.2	1.452	±	0.019
# 63	4.46E-06	3.10E-03	±	1.30E-03	-2.59E-03	±	3.12E-02	-1.52E-03	±	1.75E-03	99.6	214.0	±	3.6	1.410	±	0.017
# 64	4.50E-06	2.57E-03	±	1.76E-03	1.67E-02	±	4.25E-02	-9.21E-04	±	2.53E-03	99.7	239.3	±	5.6	1.522	±	0.024
# 65	4.10E-06	-9.66E-04	±	1.53E-03	-4.29E-02	±	3.39E-02	-2.25E-03	±	2.62E-03	100.1	255.9	±	5.1	1.592	±	0.021
# 66	3.96E-06	2.70E-03	±	1.47E-03	-1.94E-02	±	3.50E-02	-5.66E-03	±	2.57E-03	99.7	258.3	±	4.3	1.602	±	0.018
# 67	4.20E-06	2.07E-03	±	1.34E-03	-6.43E-03	±	3.55E-02	-3.70E-03	±	1.97E-03	99.7	230.6	±	3.5	1.484	±	0.015
# 68	4.23E-06	1.01E-03	±	1.29E-03	-1.39E-02	±	3.29E-02	-5.52E-03	±	1.93E-03	99.9	242.8	±	6.3	1.537	±	0.027
# 69	4.09E-06	3.44E-03	±	1.38E-03	6.76E-03	±	3.34E-02	-1.30E-03	±	2.30E-03	99.6	267.1	±	4.0	1.638	±	0.016
# 70	4.19E-06	-5.09E-03	±	1.41E-03	2.47E-03	±	3.29E-02	8.19E-04	±	2.61E-03	100.6	237.3	±	4.3	1.513	±	0.019
# 71	3.41E-06	3.54E-03	±	1.98E-03	2.54E-03	±	4.71E-02	-5.23E-04	±	2.96E-03	99.6	259.2	±	8.2	1.606	±	0.034
# 72	3.39E-06	1.14E-02	±	2.26E-03	1.20E-02	±	4.81E-02	-5.73E-03	±	2.16E-03	98.6	238.8	±	4.9	1.520	±	0.021
# 73	1.09E-05	3.46E-03	±	7.31E-04	1.62E-02	±	1.42E-02	-3.85E-03	±	1.67E-03	99.6	233.8	±	1.9	1.498	±	0.008
# 74	1.32E-05	2.19E-03	±	4.19E-04	-7.68E-03	±	1.02E-02	-1.52E-03	±	1.08E-03	99.7	220.6	±	2.8	1.440	±	0.013
# 75	1.43E-05	3.15E-05	±	3.56E-04	5.28E-03	±	9.95E-03	8.80E-04	±	1.29E-03	100.0	247.3	±	1.7	1.556	±	0.007
# 76	1.29E-05	-4.38E-05	±	5.25E-04	1.28E-02	±	1.21E-02	-1.50E-03	±	9.57E-04	100.0	250.7	±	2.4	1.571	±	0.010
# 77	5.50E-06	1.67E-03	±	9.68E-04	1.65E-02	±	2.91E-02	-3.16E-03	±	1.80E-03	99.8	247.9	±	3.9	1.559	±	0.016
# 78	5.60E-06	7.89E-03	±	1.34E-03	3.77E-03	±	2.61E-02	-8.40E-04	±	2.16E-03	99.1	243.3	±	4.4	1.539	±	0.019
# 79	5.32E-06	3.66E-02	±	2.60E-03	-1.56E-02	±	2.70E-02	-1.63E-03	±	2.83E-03	96.1	266.8	±	5.9	1.636	±	0.024
# 80	5.21E-06	1.78E-02	±	1.56E-03	3.24E-02	±	2.99E-02	-3.03E-03	±	1.52E-03	98.1	269.9	±	4.5	1.649	±	0.018
# 81	5.77E-06	1.95E-03	±	1.61E-03	1.35E-02	±	2.44E-02	4.39E-04	±	1.70E-03	99.8	230.0	±	3.5	1.482	±	0.016
# 82	6.76E-06	1.30E-03	±	1.18E-03	1.05E-02	±	2.13E-02	-3.86E-03	±	1.34E-03	99.8	188.8	±	2.4	1.291	±	0.011

# 83	7.06E-06	2.92E-03	±	1.27E-03	1.41E-02	±	1.89E-02	-2.27E-03	±	1.71E-03	99.6	192.5	±	2.3	1.309	± 0.011
# 84	5.70E-06	-5.19E-04	±	1.67E-03	1.10E-02	±	2.56E-02	-2.96E-03	±	1.42E-03	100.1	229.9	±	4.6	1.481	± 0.020
# 85	5.75E-06	8.73E-03	±	1.55E-03	2.83E-02	±	2.54E-02	-5.03E-03	±	2.03E-03	98.9	237.0	±	3.4	1.512	± 0.015
# 86	5.51E-06	8.33E-03	±	1.82E-03	2.27E-02	±	2.75E-02	-3.16E-04	±	2.75E-03	99.0	242.6	±	3.1	1.536	± 0.013
# 87	5.54E-06	5.63E-03	±	1.59E-03	-2.15E-02	±	2.37E-02	-2.36E-03	±	1.64E-03	99.3	244.3	±	2.4	1.544	± 0.010
# 88	5.68E-06	4.17E-03	±	1.58E-03	-1.35E-02	±	2.39E-02	-4.50E-03	±	2.11E-03	99.5	229.3	±	3.5	1.479	± 0.015
# 89	5.83E-06	3.47E-03	±	1.56E-03	4.25E-03	±	2.31E-02	-3.09E-03	±	1.64E-03	99.5	207.2	±	3.6	1.379	± 0.017
# 90	6.25E-06	6.54E-03	±	1.49E-03	-4.23E-04	±	2.41E-02	-4.82E-03	±	1.79E-03	99.0	199.7	±	4.6	1.343	± 0.022
# 91	5.60E-06	4.43E-03	±	1.94E-03	2.22E-02	±	2.76E-02	1.82E-03	±	1.55E-03	99.4	227.5	±	5.1	1.471	± 0.023
# 92	5.92E-06	4.51E-03	±	1.32E-03	-1.17E-02	±	2.52E-02	-2.72E-03	±	2.23E-03	99.4	232.6	±	2.7	1.493	± 0.012
# 93	5.54E-06	2.82E-02	±	1.60E-03	6.77E-03	±	2.66E-02	-4.80E-03	±	1.70E-03	96.7	243.7	±	3.0	1.541	± 0.013
# 94	6.69E-06	2.76E-03	±	1.11E-03	-1.54E-02	±	2.08E-02	-2.51E-03	±	1.60E-03	99.6	208.8	±	2.7	1.386	± 0.013
# 95	6.87E-06	7.74E-04	±	1.11E-03	3.02E-02	±	2.13E-02	-3.41E-03	±	1.85E-03	99.9	208.4	±	3.2	1.384	± 0.015
# 96	7.16E-06	1.09E-03	±	1.12E-03	7.82E-03	±	2.05E-02	9.74E-05	±	1.42E-03	99.9	213.0	±	3.3	1.406	± 0.015
# 97	7.25E-06	-8.98E-04	±	1.07E-03	-2.36E-02	±	1.92E-02	1.87E-03	±	1.79E-03	100.1	211.0	±	2.9	1.396	± 0.013
# 98	4.38E-06	3.01E-03	±	1.19E-03	2.85E-02	±	3.27E-02	-1.52E-03	±	2.29E-03	99.7	255.4	±	3.7	1.590	± 0.015
# 99	3.82E-06	1.32E-03	±	1.23E-03	4.60E-03	±	3.58E-02	-1.87E-03	±	2.22E-03	99.8	245.7	±	6.5	1.549	± 0.027
# 100	4.16E-06	1.85E-03	±	1.54E-03	2.85E-02	±	3.58E-02	-4.84E-03	±	1.96E-03	99.7	213.4	±	4.4	1.407	± 0.020
# 101	3.80E-06	-4.30E-05	±	1.21E-03	-9.48E-03	±	3.84E-02	-3.56E-04	±	2.81E-03	100.0	219.3	±	5.6	1.434	± 0.025
# 102	3.80E-06	4.96E-03	±	1.27E-03	3.45E-03	±	3.52E-02	-5.77E-03	±	2.31E-03	99.4	248.9	±	4.8	1.563	± 0.020
# 103	3.71E-06	4.11E-03	±	1.36E-03	-8.98E-03	±	3.90E-02	-5.39E-03	±	2.79E-03	99.5	260.9	±	6.0	1.613	± 0.024
# 104	4.01E-06	1.67E-03	±	1.36E-03	1.88E-02	±	3.79E-02	-4.42E-03	±	2.07E-03	99.8	236.0	±	3.4	1.508	± 0.015
# 105	3.81E-06	4.42E-03	±	1.35E-03	1.93E-02	±	3.55E-02	-6.78E-04	±	2.64E-03	99.5	261.3	±	5.8	1.614	± 0.024
# 106	4.04E-06	1.31E-02	±	1.80E-03	-1.90E-02	±	3.62E-02	-5.42E-03	±	2.15E-03	98.3	227.8	±	3.5	1.472	± 0.015
# 107	4.14E-06	1.66E-03	±	1.16E-03	3.98E-02	±	3.51E-02	-8.82E-03	±	2.06E-03	99.8	202.6	±	3.1	1.357	± 0.014
# 108	3.90E-06	3.14E-04	±	1.42E-03	6.81E-03	±	3.88E-02	-4.76E-03	±	2.31E-03	100.0	248.8	±	4.3	1.562	± 0.018
# 109	3.92E-06	1.73E-03	±	1.39E-03	3.17E-02	±	3.87E-02	-2.17E-03	±	2.01E-03	99.8	248.5	±	6.9	1.561	± 0.029
# 110	4.34E-06	2.07E-03	±	9.76E-04	-4.89E-03	±	3.07E-02	-3.46E-03	±	2.19E-03	99.7	202.1	±	2.7	1.355	± 0.013
# 111	4.27E-06	2.56E-03	±	1.16E-03	-3.00E-02	±	3.21E-02	-3.08E-03	±	2.51E-03	99.7	227.2	±	3.7	1.469	± 0.016
# 112	3.98E-06	9.10E-05	±	1.33E-03	-5.25E-02	±	3.61E-02	-3.66E-03	±	2.14E-03	100.0	246.6	±	6.2	1.553	± 0.026
# 113	3.93E-06	7.14E-03	±	1.24E-03	-1.15E-03	±	3.53E-02	-3.88E-03	±	2.42E-03	99.1	242.6	±	5.4	1.536	± 0.023
												Age moyen			1.501	± 0.087

HP-34C(M1)

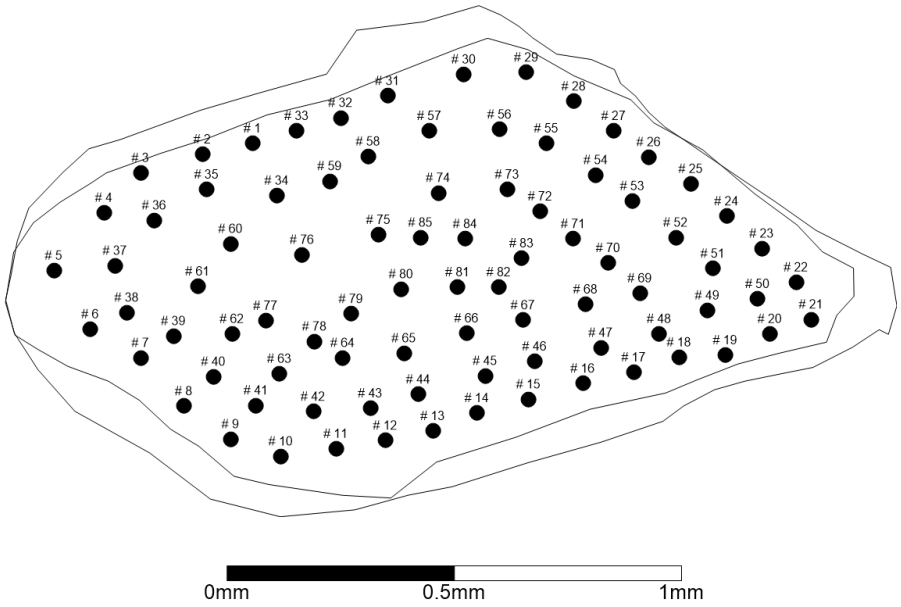


FIG. A.12 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-34C(M1).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	%$^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP-34C (M1)		J = .2794E-02 ± .2899E-04			
# 1	1.86E-06	8.71E-03 ± 8.73E-03	-4.25E-02 ± 5.78E-02	-1.80E-04 ± 9.99E-03	99.5	506.4 ± 21.4	1.590 ± 0.045
# 2	1.17E-06	6.04E-04 ± 1.40E-02	-2.66E-02 ± 8.97E-02	6.56E-04 ± 1.50E-02	100.0	580.1 ± 23.6	1.738 ± 0.045
# 3	1.48E-06	7.86E-03 ± 1.08E-02	7.13E-02 ± 7.48E-02	7.19E-04 ± 1.26E-02	99.6	543.9 ± 20.8	1.667 ± 0.042
# 4	1.63E-06	3.62E-03 ± 9.24E-03	-7.43E-02 ± 6.42E-02	1.08E-02 ± 1.20E-02	99.8	558.8 ± 21.4	1.697 ± 0.042
# 5	1.71E-06	-2.35E-04 ± 8.98E-03	9.59E-03 ± 6.63E-02	1.05E-03 ± 1.10E-02	100.0	535.2 ± 19.3	1.649 ± 0.039
# 6	1.47E-06	-9.61E-03 ± 1.10E-02	5.51E-02 ± 7.63E-02	-6.70E-03 ± 1.14E-02	100.5	548.4 ± 23.6	1.676 ± 0.047
# 7	1.32E-06	1.60E-02 ± 1.16E-02	-1.02E-01 ± 7.83E-02	1.15E-02 ± 1.37E-02	99.2	590.5 ± 32.4	1.758 ± 0.062
# 8	1.80E-06	3.92E-02 ± 8.94E-03	-2.65E-03 ± 6.36E-02	-6.81E-03 ± 9.75E-03	97.9	526.4 ± 15.2	1.632 ± 0.031
# 9	1.72E-06	-2.78E-03 ± 9.13E-03	3.20E-02 ± 7.31E-02	-5.31E-03 ± 9.53E-03	100.2	533.2 ± 20.0	1.646 ± 0.041
# 10	1.76E-06	1.17E-02 ± 9.54E-03	-3.97E-02 ± 5.76E-02	-1.12E-02 ± 9.62E-03	99.4	537.6 ± 17.6	1.654 ± 0.036
# 11	2.01E-06	6.10E-03 ± 8.54E-03	-8.21E-02 ± 5.03E-02	-5.61E-03 ± 9.30E-03	99.6	473.3 ± 11.3	1.520 ± 0.024
# 12	1.80E-06	1.42E-02 ± 9.09E-03	8.54E-02 ± 6.57E-02	5.60E-03 ± 1.04E-02	99.2	543.7 ± 19.8	1.667 ± 0.040
# 13	2.80E-06	2.60E-03 ± 5.83E-03	-2.09E-02 ± 3.66E-02	-3.47E-03 ± 6.39E-03	99.9	546.2 ± 16.0	1.672 ± 0.032
# 14	3.07E-06	1.70E-03 ± 5.12E-03	-4.43E-02 ± 3.41E-02	1.56E-03 ± 5.56E-03	99.9	562.8 ± 15.0	1.704 ± 0.029
# 15	3.36E-06	1.30E-04 ± 4.53E-03	-4.44E-02 ± 3.09E-02	-1.26E-03 ± 5.49E-03	100.0	535.0 ± 14.0	1.649 ± 0.028
# 16	3.28E-06	-1.33E-03 ± 4.70E-03	-2.41E-02 ± 3.80E-02	-3.87E-03 ± 5.76E-03	100.1	573.2 ± 9.0	1.725 ± 0.017
# 17	5.34E-06	5.88E-03 ± 3.24E-03	-5.00E-03 ± 2.26E-02	-6.97E-04 ± 3.82E-03	99.7	524.3 ± 10.8	1.627 ± 0.022
# 18	8.25E-06	4.46E-04 ± 2.12E-03	1.06E-03 ± 1.28E-02	-3.21E-03 ± 2.35E-03	100.0	524.6 ± 8.2	1.628 ± 0.017
# 19	2.49E-06	2.12E-01 ± 1.01E-02	-1.91E-02 ± 4.07E-02	1.78E-03 ± 9.60E-03	89.7	543.9 ± 17.0	1.667 ± 0.034
# 20	2.99E-06	-6.90E-03 ± 5.94E-03	1.46E-02 ± 4.14E-02	1.26E-02 ± 8.52E-03	100.4	542.1 ± 20.8	1.664 ± 0.042
# 21	2.98E-06	-3.24E-03 ± 6.50E-03	6.18E-03 ± 3.93E-02	4.85E-03 ± 6.60E-03	100.2	478.0 ± 16.7	1.530 ± 0.036
# 22	2.95E-06	2.10E-03 ± 5.99E-03	-4.26E-02 ± 3.56E-02	-4.66E-03 ± 7.19E-03	99.9	479.5 ± 13.6	1.533 ± 0.029
# 23	5.01E-06	2.82E-03 ± 3.79E-03	2.70E-03 ± 2.12E-02	2.62E-03 ± 4.59E-03	99.8	487.5 ± 11.1	1.551 ± 0.024
# 24	1.64E-06	-5.45E-03 ± 1.09E-02	1.86E-02 ± 7.08E-02	2.27E-02 ± 1.13E-02	100.3	520.2 ± 29.9	1.619 ± 0.061
# 25	2.72E-06	1.43E-03 ± 6.73E-03	-3.61E-02 ± 3.76E-02	-3.07E-03 ± 7.39E-03	99.9	438.5 ± 14.8	1.443 ± 0.034
# 26	2.69E-06	7.54E-03 ± 6.66E-03	-1.47E-02 ± 3.76E-02	-2.19E-03 ± 7.21E-03	99.6	619.4 ± 22.9	1.812 ± 0.042
# 27	3.11E-06	7.38E-04 ± 5.60E-03	-1.05E-02 ± 3.44E-02	5.51E-03 ± 5.51E-03	100.0	537.5 ± 15.7	1.654 ± 0.032
# 28	3.78E-06	5.44E-03 ± 4.55E-03	-4.03E-02 ± 2.78E-02	-2.17E-03 ± 4.67E-03	99.7	496.9 ± 15.0	1.570 ± 0.032
# 29	3.45E-06	-4.78E-03 ± 5.14E-03	-1.23E-02 ± 2.96E-02	-6.51E-03 ± 4.84E-03	100.3	465.6 ± 13.3	1.503 ± 0.029
# 30	3.16E-06	-1.57E-03 ± 5.91E-03	-1.34E-02 ± 3.32E-02	-8.48E-03 ± 5.31E-03	100.1	517.4 ± 15.8	1.613 ± 0.033
# 31	3.36E-06	1.93E-03 ± 5.57E-03	-3.92E-02 ± 3.06E-02	-5.37E-03 ± 5.08E-03	99.9	529.9 ± 14.9	1.639 ± 0.030
# 32	3.17E-06	-3.23E-03 ± 5.57E-03	4.77E-03 ± 3.28E-02	-5.47E-03 ± 5.54E-03	100.2	528.8 ± 15.3	1.637 ± 0.031
# 33	3.18E-06	-3.74E-03 ± 5.46E-03	-4.11E-02 ± 3.32E-02	-2.44E-03 ± 5.51E-03	100.2	555.4 ± 19.0	1.690 ± 0.037
# 34	3.24E-06	2.10E-03 ± 5.61E-03	-4.23E-02 ± 3.21E-02	-5.34E-03 ± 5.28E-03	99.9	551.7 ± 17.1	1.683 ± 0.034
# 35	3.07E-06	6.57E-03 ± 5.09E-03	1.07E-02 ± 3.74E-02	-3.91E-03 ± 6.32E-03	99.7	577.6 ± 22.0	1.733 ± 0.042
# 36	4.52E-06	5.76E-03 ± 3.81E-03	-7.18E-04 ± 2.48E-02	-1.83E-03 ± 4.24E-03	99.6	468.4 ± 13.5	1.509 ± 0.029
# 37	5.08E-06	5.36E-03 ± 3.35E-03	-5.36E-03 ± 2.22E-02	-6.46E-03 ± 3.61E-03	99.7	528.6 ± 9.9	1.636 ± 0.020
# 38	5.22E-06	4.41E-03 ± 2.99E-03	-2.19E-02 ± 1.98E-02	-6.04E-03 ± 3.87E-03	99.8	532.4 ± 10.5	1.644 ± 0.021
# 39	5.26E-06	-6.38E-04 ± 3.20E-03	-1.49E-02 ± 1.95E-02	-1.10E-03 ± 3.82E-03	100.0	524.4 ± 11.6	1.628 ± 0.024
# 40	4.80E-06	3.98E-03 ± 3.24E-03	-2.32E-03 ± 2.31E-02	5.44E-04 ± 3.90E-03	99.8	581.2 ± 10.7	1.740 ± 0.020
# 41	4.89E-06	5.13E-03 ± 3.28E-03	3.06E-02 ± 2.22E-02	-2.56E-03 ± 3.60E-03	99.7	534.3 ± 11.9	1.648 ± 0.024
# 42	5.16E-06	2.76E-03 ± 3.36E-03	-1.61E-02 ± 1.99E-02	-2.20E-03 ± 3.53E-03	99.9	542.6 ± 10.0	1.664 ± 0.020
# 43	4.92E-06	-9.32E-04 ± 3.20E-03	8.49E-03 ± 2.28E-02	2.86E-03 ± 3.62E-03	100.0	558.3 ± 13.4	1.696 ± 0.026
# 44	4.76E-06	-2.48E-04 ± 3.49E-03	-1.01E-02 ± 2.20E-02	-7.94E-03 ± 4.11E-03	100.0	577.8 ± 15.4	1.734 ± 0.030
# 45	5.35E-06	-1.22E-03 ± 3.10E-03	-8.14E-03 ± 1.99E-02	8.03E-04 ± 4.66E-03	100.1	539.7 ± 11.2	1.659 ± 0.023
# 46	6.11E-06	1.22E-03 ± 2.79E-03	1.09E-04 ± 1.71E-02	-9.24E-03 ± 3.12E-03	99.9	554.2 ± 11.4	1.687 ± 0.022
# 47	6.97E-06	3.34E-03 ± 2.31E-03	-3.62E-03 ± 1.46E-02	-3.74E-03 ± 2.60E-03	99.8	530.6 ± 9.5	1.640 ± 0.019
# 48	7.17E-06	3.60E-03 ± 2.43E-03	1.34E-02 ± 1.68E-02	-1.56E-04 ± 2.90E-03	99.8	531.6 ± 9.5	1.642 ± 0.019
# 49	6.76E-06	2.41E-03 ± 2.29E-03	1.97E-02 ± 1.67E-02	5.89E-03 ± 3.31E-03	99.9	537.1 ± 8.2	1.653 ± 0.017
# 50	6.04E-06	-5.04E-05 ± 2.83E-03	3.50E-03 ± 1.74E-02	-2.65E-03 ± 3.23E-03	100.0	534.1 ± 11.5	1.647 ± 0.023
# 51	7.86E-06	5.82E-04 ± 2.02E-03	-2.43E-03 ± 1.30E-02	1.77E-04 ± 2.49E-03	100.0	516.1 ± 9.0	1.611 ± 0.019
# 52	6.42E-06	1.42E-03 ± 2.47E-03	-5.56E-04 ± 1.67E-02	1.12E-03 ± 2.92E-03	99.9	517.9 ± 9.8	1.614 ± 0.020
# 53	5.84E-06	1.87E-03 ± 2.79E-03	6.95E-03 ± 1.84E-02	4.43E-04 ± 3.27E-03	99.9	540.5 ± 11.7	1.660 ± 0.024
# 54	2.89E-06	9.59E-03 ± 5.59E-03	-8.91E-04 ± 3.62E-02	-3.49E-03 ± 7.19E-03	99.5	583.0 ± 18.1	1.744 ± 0.035
# 55	2.79E-06	-4.18E-03 ± 5.83E-03	1.14E-02 ± 3.89E-02	4.71E-03 ± 6.34E-03	100.2	528.7 ± 21.2	1.636 ± 0.043
# 56	2.55E-06	5.01E-02 ± 6.85E-03	-2.51E-02 ± 4.11E-02	4.59E-03 ± 8.16E-03	97.5	572.2 ± 24.1	1.723 ± 0.047
# 57	3.13E-06	-3.21E-03 ± 4.05E-03	-7.98E-03 ± 3.54E-02	-3.91E-03 ± 5.53E-03	100.2	512.2 ± 14.0	1.602 ± 0.029
# 58	6.36E-06	3.63E-02 ± 2.22E-03	1.44E-03 ± 1.75E-02	-4.68E-03 ± 3.49E-03	97.8	474.6 ± 7.1	1.523 ± 0.015
# 59	5.31E-06	6.72E-04 ± 2.30E-03	6.26E-03 ± 2.09E-02	4.10E-03 ± 3.98E-03	100.0	600.5 ± 11.6	1.777 ± 0.022
# 60	5.66E-06	1.46E-03 ± 2.20E-03	1.84E-03 ± 1.80E-02	-3.32E-03 ± 3.45E-03	99.9	558.0 ± 7.8	1.695 ± 0.015
# 61	7.25E-06	1.83E-03 ± 1.55E-03	-1.13E-02 ± 1.48E-02	-3.86E-03 ± 2.31E-03	99.9	533.8 ± 7.0	1.647 ± 0.014

# 62	6.54E-06	7.69E-05	±	1.75E-03	-3.30E-03	±	1.65E-02	1.56E-03	±	3.14E-03	100.0	593.0	±	10.4	1.763	± 0.020
# 63	5.43E-06	4.14E-03	±	2.09E-03	6.66E-03	±	1.90E-02	-3.47E-03	±	3.71E-03	99.8	527.9	±	10.2	1.635	± 0.021
# 64	3.90E-06	-7.39E-04	±	2.85E-03	-2.26E-03	±	2.63E-02	9.26E-03	±	5.54E-03	100.0	559.0	±	12.5	1.697	± 0.025
# 65	4.16E-06	-5.99E-04	±	2.89E-03	2.90E-03	±	2.52E-02	3.56E-04	±	4.53E-03	100.0	515.5	±	9.8	1.609	± 0.020
# 66	3.15E-06	2.05E-03	±	3.62E-03	6.64E-03	±	3.40E-02	3.86E-03	±	7.35E-03	99.9	744.3	±	17.2	2.029	± 0.028
# 67	3.73E-06	-4.57E-03	±	2.99E-03	1.10E-02	±	2.88E-02	-5.42E-03	±	4.67E-03	100.2	630.3	±	11.5	1.832	± 0.021
# 68	4.51E-06	-1.88E-03	±	2.78E-03	1.94E-03	±	2.33E-02	-1.55E-03	±	4.05E-03	100.1	577.7	±	14.1	1.733	± 0.027
# 69	4.60E-06	-1.44E-03	±	2.37E-03	-2.72E-02	±	2.21E-02	-3.96E-03	±	3.83E-03	100.1	562.0	±	13.4	1.703	± 0.026
# 70	4.24E-06	-2.85E-03	±	2.91E-03	2.09E-02	±	2.69E-02	-1.64E-03	±	4.26E-03	100.2	558.2	±	9.6	1.695	± 0.019
# 71	4.35E-06	-5.26E-03	±	2.61E-03	-1.39E-02	±	2.45E-02	-4.62E-04	±	4.02E-03	100.3	525.4	±	9.2	1.630	± 0.019
# 72	3.57E-06	-1.90E-03	±	3.40E-03	-5.12E-03	±	3.02E-02	9.26E-03	±	5.69E-03	100.1	544.4	±	16.4	1.668	± 0.033
# 73	1.60E-06	-7.49E-03	±	9.77E-03	2.75E-02	±	6.83E-02	-1.63E-03	±	1.05E-02	100.4	535.3	±	50.9	1.650	± 0.103
# 74	1.26E-06	1.90E-02	±	1.30E-02	2.29E-02	±	8.67E-02	-3.97E-03	±	1.60E-02	99.4	859.4	±	96.6	2.208	± 0.143
# 75	2.27E-06	-3.51E-03	±	7.91E-03	1.77E-02	±	4.70E-02	-6.06E-03	±	7.44E-03	100.2	589.7	±	38.1	1.756	± 0.073
# 76	3.07E-06	-8.17E-03	±	5.00E-03	-2.49E-02	±	3.33E-02	2.07E-03	±	5.51E-03	100.5	532.5	±	26.2	1.644	± 0.053
# 77	3.17E-06	-3.17E-03	±	4.90E-03	-1.36E-02	±	3.26E-02	2.37E-04	±	5.76E-03	100.2	559.5	±	28.0	1.698	± 0.055
# 78	3.99E-06	-2.94E-03	±	3.95E-03	-2.95E-03	±	2.57E-02	6.19E-04	±	4.24E-03	100.2	538.2	±	22.5	1.656	± 0.045
# 79	4.40E-06	-8.70E-03	±	3.57E-03	-3.02E-02	±	2.34E-02	4.08E-03	±	4.38E-03	100.5	556.7	±	22.2	1.692	± 0.044
# 80	4.54E-06	-4.60E-03	±	3.73E-03	6.06E-03	±	2.36E-02	-4.62E-03	±	4.25E-03	100.3	540.3	±	19.7	1.660	± 0.040
# 81	4.41E-06	-1.80E-03	±	3.89E-03	-6.51E-03	±	2.33E-02	-6.69E-03	±	4.43E-03	100.1	554.3	±	19.8	1.688	± 0.039
# 82	5.05E-06	5.32E-03	±	3.20E-03	-6.62E-03	±	2.16E-02	-8.16E-03	±	3.71E-03	99.7	536.7	±	17.9	1.653	± 0.036
# 83	4.26E-06	3.23E-03	±	3.92E-03	-1.41E-02	±	2.52E-02	1.32E-03	±	4.20E-03	99.8	600.5	±	22.8	1.777	± 0.043
# 84	4.59E-06	-1.25E-04	±	3.41E-03	-2.03E-02	±	2.23E-02	-7.37E-03	±	4.17E-03	100.0	549.6	±	20.6	1.678	± 0.041
# 85	3.98E-06	1.61E-03	±	4.06E-03	-2.31E-02	±	2.67E-02	3.33E-03	±	4.62E-03	99.9	569.3	±	21.9	1.717	± 0.043
												Age moyen			1.670	± 0.099

HP-34C(M3)

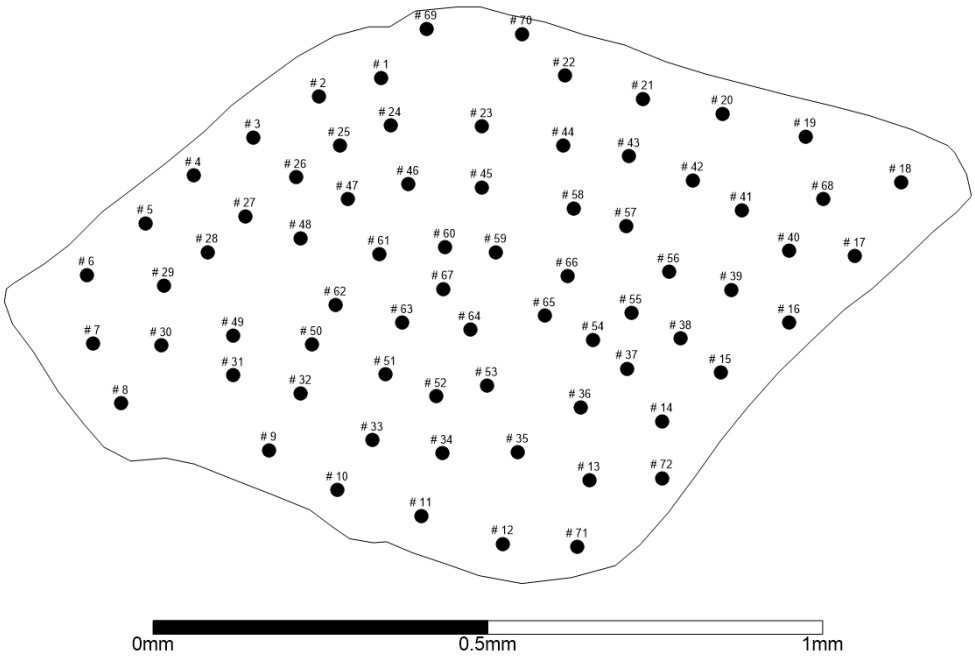


FIG. A.13 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-34C(M3).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP-34C (M3)		J = .2794E-02 ± .2899E-04			
# 1	3.55E-06	2.86E-03 ± 4.69E-03	4.87E-01 ± 4.46E-01	2.71E-03 ± 6.16E-03	99.8	472.4 ± 14.9	1.518 ± 0.032
# 2	3.74E-06	1.19E-03 ± 4.44E-03	3.10E-01 ± 4.82E-01	3.37E-03 ± 5.33E-03	99.9	497.3 ± 9.9	1.571 ± 0.021
# 3	3.15E-06	1.28E-02 ± 5.77E-03	6.83E-01 ± 6.08E-01	-2.41E-03 ± 5.68E-03	99.4	608.3 ± 15.4	1.791 ± 0.029
# 4	4.07E-06	4.94E-03 ± 4.24E-03	-3.98E-01 ± 3.73E-01	-2.92E-03 ± 4.52E-03	99.7	494.7 ± 13.0	1.566 ± 0.027
# 5	4.18E-06	2.22E-03 ± 4.27E-03	2.50E-01 ± 3.79E-01	4.25E-03 ± 4.20E-03	99.9	518.5 ± 11.9	1.616 ± 0.024
# 6	4.31E-06	4.24E-03 ± 4.15E-03	-3.55E-02 ± 3.41E-01	3.38E-03 ± 4.23E-03	99.8	525.1 ± 12.6	1.629 ± 0.026
# 7	1.22E-06	-1.84E-02 ± 1.39E-02	4.26E+00 ± 1.97E+00	6.84E-03 ± 1.54E-02	100.8	685.4 ± 42.5	1.930 ± 0.073
# 8	1.58E-06	-1.41E-02 ± 1.06E-02	-5.51E-01 ± 1.11E+00	-1.01E-02 ± 1.06E-02	100.8	540.6 ± 31.1	1.660 ± 0.062
# 9	2.24E-06	-5.31E-03 ± 7.99E-03	-2.06E-01 ± 7.97E-01	2.63E-03 ± 8.66E-03	100.3	577.2 ± 20.7	1.732 ± 0.040
# 10	6.04E-06	-1.92E-04 ± 2.85E-03	2.24E-01 ± 3.43E-01	4.42E-04 ± 2.88E-03	100.0	507.9 ± 9.3	1.593 ± 0.019
# 11	5.28E-06	1.21E-04 ± 3.19E-03	-1.68E-01 ± 3.47E-01	1.79E-03 ± 3.46E-03	100.0	523.0 ± 10.4	1.625 ± 0.021
# 12	4.88E-06	1.72E-02 ± 3.53E-03	-3.47E-01 ± 3.49E-01	8.22E-04 ± 3.52E-03	99.0	519.0 ± 8.1	1.617 ± 0.017
# 13	4.49E-06	5.58E-03 ± 3.76E-03	-1.07E-01 ± 3.79E-01	-1.28E-03 ± 3.98E-03	99.7	573.5 ± 14.2	1.725 ± 0.027
# 14	4.71E-06	-8.68E-04 ± 3.45E-03	3.25E-01 ± 4.11E-01	4.89E-03 ± 4.34E-03	100.0	550.0 ± 9.7	1.679 ± 0.019
# 15	6.14E-06	-1.39E-03 ± 2.83E-03	-2.12E-01 ± 2.88E-01	-2.58E-03 ± 3.28E-03	100.1	543.6 ± 6.6	1.666 ± 0.013
# 16	2.73E-06	5.08E-03 ± 6.14E-03	6.31E-01 ± 7.11E-01	6.95E-03 ± 6.81E-03	99.7	552.5 ± 17.8	1.684 ± 0.035
# 17	3.09E-06	1.50E-03 ± 5.68E-03	2.80E-01 ± 7.24E-01	-2.29E-03 ± 5.58E-03	99.9	529.8 ± 14.6	1.639 ± 0.030
# 18	2.55E-06	4.28E-03 ± 6.46E-03	-2.34E-01 ± 7.11E-01	5.05E-03 ± 7.49E-03	99.8	518.6 ± 14.7	1.616 ± 0.030
# 19	2.56E-06	1.59E-02 ± 6.24E-03	6.40E-01 ± 7.10E-01	-3.61E-04 ± 7.47E-03	99.2	601.2 ± 19.2	1.778 ± 0.036
# 20	2.94E-06	3.05E-03 ± 5.50E-03	5.91E-01 ± 6.88E-01	2.91E-03 ± 6.72E-03	99.8	567.2 ± 16.7	1.713 ± 0.032
# 21	3.57E-06	6.16E-03 ± 4.97E-03	5.20E-01 ± 5.24E-01	-7.07E-03 ± 5.12E-03	99.6	501.3 ± 14.2	1.580 ± 0.030
# 22	2.83E-06	2.13E-03 ± 5.84E-03	3.28E-01 ± 6.67E-01	6.17E-03 ± 6.71E-03	99.9	518.2 ± 16.3	1.615 ± 0.034
# 23	3.12E-06	8.26E-03 ± 5.33E-03	-1.41E-01 ± 5.61E-01	2.90E-04 ± 6.00E-03	99.6	552.4 ± 16.5	1.684 ± 0.033
# 24	3.37E-06	2.80E-03 ± 4.94E-03	-4.32E-01 ± 5.56E-01	3.95E-03 ± 5.25E-03	99.9	568.3 ± 16.7	1.715 ± 0.033
# 25	2.95E-06	-6.22E-03 ± 5.62E-03	-1.01E-01 ± 6.52E-01	-7.76E-05 ± 5.88E-03	100.3	531.0 ± 14.8	1.641 ± 0.030
# 26	2.20E-06	5.30E-03 ± 7.32E-03	9.97E-01 ± 8.38E-01	3.17E-04 ± 9.49E-03	99.7	553.1 ± 17.8	1.685 ± 0.035
# 27	2.18E-06	7.36E-02 ± 8.33E-03	4.43E-01 ± 8.97E-01	-1.20E-02 ± 8.25E-03	96.2	556.4 ± 21.9	1.692 ± 0.043
# 28	2.51E-06	1.14E-02 ± 6.69E-03	-4.11E-02 ± 7.17E-01	1.47E-03 ± 7.14E-03	99.4	558.8 ± 24.0	1.697 ± 0.047
# 29	3.02E-06	3.28E-02 ± 5.88E-03	3.84E-01 ± 6.60E-01	-9.92E-03 ± 6.31E-03	98.2	533.0 ± 14.2	1.645 ± 0.029
# 30	2.59E-06	2.04E-02 ± 6.71E-03	1.11E+00 ± 7.20E-01	-6.47E-03 ± 7.31E-03	99.0	569.8 ± 19.9	1.718 ± 0.039
# 31	1.69E-06	1.98E-02 ± 9.85E-03	-1.37E-01 ± 1.04E+00	3.81E-03 ± 1.07E-02	98.9	520.3 ± 21.2	1.619 ± 0.044
# 32	2.61E-06	1.09E-02 ± 6.48E-03	-2.47E-01 ± 7.15E-01	2.51E-03 ± 8.97E-03	99.4	547.8 ± 20.9	1.675 ± 0.042
# 33	2.99E-06	1.36E-02 ± 5.85E-03	-8.58E-02 ± 5.92E-01	-9.11E-03 ± 5.82E-03	99.3	537.4 ± 16.3	1.654 ± 0.033
# 34	1.87E-06	1.71E-02 ± 9.06E-03	-9.59E-02 ± 9.63E-01	-1.05E-02 ± 9.04E-03	99.1	573.1 ± 24.5	1.725 ± 0.048
# 35	6.13E-06	2.68E-03 ± 2.71E-03	3.43E-01 ± 3.65E-01	-3.07E-03 ± 2.99E-03	99.9	543.8 ± 9.6	1.667 ± 0.019
# 36	4.04E-06	1.35E-03 ± 4.14E-03	-5.36E-01 ± 4.48E-01	-4.76E-03 ± 4.49E-03	99.9	549.1 ± 14.4	1.677 ± 0.029
# 37	6.45E-06	1.62E-03 ± 2.64E-03	-4.73E-02 ± 2.91E-01	-7.06E-04 ± 2.82E-03	99.9	559.6 ± 11.4	1.698 ± 0.022
# 38	6.26E-06	3.71E-03 ± 2.61E-03	9.85E-02 ± 3.31E-01	-2.59E-03 ± 2.87E-03	99.8	538.8 ± 9.7	1.657 ± 0.019
# 39	6.10E-06	1.33E-03 ± 2.78E-03	1.80E-02 ± 3.00E-01	1.65E-03 ± 3.69E-03	99.9	569.0 ± 9.6	1.716 ± 0.019
# 40	7.40E-06	4.27E-03 ± 2.32E-03	4.43E-01 ± 2.88E-01	-3.59E-03 ± 2.53E-03	99.8	542.5 ± 8.3	1.664 ± 0.017
# 41	4.33E-06	4.25E-03 ± 3.82E-03	7.56E-02 ± 4.23E-01	-1.85E-03 ± 4.45E-03	99.8	575.1 ± 11.2	1.728 ± 0.022
# 42	3.66E-06	-4.04E-04 ± 4.52E-03	1.50E+00 ± 6.24E-01	8.21E-04 ± 5.60E-03	100.0	547.3 ± 11.5	1.674 ± 0.023
# 43	3.63E-06	2.15E-01 ± 9.83E-03	-1.26E-01 ± 4.97E-01	-6.83E-03 ± 6.04E-03	89.6	548.6 ± 20.5	1.677 ± 0.041
# 44	3.18E-06	-3.15E-03 ± 5.27E-03	-2.60E-01 ± 5.74E-01	6.94E-03 ± 5.71E-03	100.2	549.5 ± 18.1	1.678 ± 0.036
# 45	3.47E-06	5.91E-03 ± 4.81E-03	2.08E-01 ± 5.77E-01	-2.19E-03 ± 5.20E-03	99.7	576.3 ± 15.0	1.731 ± 0.029
# 46	3.86E-06	2.47E-03 ± 4.25E-03	3.07E-01 ± 4.96E-01	-6.64E-04 ± 4.88E-03	99.9	577.0 ± 13.7	1.732 ± 0.027
# 47	3.83E-06	-1.17E-03 ± 4.56E-03	9.42E-03 ± 5.27E-01	-3.69E-04 ± 5.08E-03	100.1	553.9 ± 14.7	1.687 ± 0.029
# 48	4.16E-06	-2.26E-03 ± 4.06E-03	-2.94E-02 ± 4.40E-01	-9.49E-04 ± 5.16E-03	100.1	537.3 ± 14.0	1.654 ± 0.028
# 49	3.88E-06	-2.03E-03 ± 4.34E-03	3.05E-01 ± 5.62E-01	6.74E-03 ± 6.26E-03	100.1	681.5 ± 14.7	1.923 ± 0.026
# 50	6.19E-06	-3.32E-03 ± 2.77E-03	1.56E-01 ± 3.52E-01	-7.06E-04 ± 3.05E-03	100.2	616.4 ± 10.2	1.807 ± 0.019
# 51	6.01E-06	-2.39E-03 ± 2.69E-03	1.37E-01 ± 3.52E-01	7.74E-04 ± 2.98E-03	100.1	634.7 ± 8.8	1.840 ± 0.016
# 52	6.44E-06	-1.69E-03 ± 2.47E-03	-8.37E-02 ± 3.34E-01	2.34E-03 ± 2.91E-03	100.1	581.5 ± 10.1	1.741 ± 0.019
# 53	5.71E-06	1.28E-04 ± 2.96E-03	4.11E-02 ± 3.79E-01	1.87E-03 ± 3.81E-03	100.0	577.2 ± 8.5	1.732 ± 0.016
# 54	4.28E-06	5.66E-03 ± 4.25E-03	4.90E-02 ± 5.00E-01	-4.52E-03 ± 4.12E-03	99.7	514.9 ± 11.4	1.608 ± 0.024
# 55	5.62E-06	1.47E-03 ± 3.18E-03	7.32E-02 ± 3.62E-01	-2.84E-03 ± 3.46E-03	99.9	553.3 ± 11.8	1.686 ± 0.023
# 56	7.09E-06	9.50E-04 ± 2.41E-03	6.69E-02 ± 2.79E-01	-2.76E-03 ± 2.46E-03	100.0	532.4 ± 7.3	1.644 ± 0.015
# 57	7.13E-06	-5.24E-04 ± 2.36E-03	2.90E-02 ± 2.97E-01	2.01E-03 ± 2.56E-03	100.0	523.2 ± 8.5	1.625 ± 0.017
# 58	4.51E-06	2.57E-03 ± 3.71E-03	1.02E+00 ± 5.44E-01	-3.61E-03 ± 4.45E-03	99.9	558.5 ± 13.5	1.696 ± 0.027
# 59	7.40E-06	3.64E-03 ± 2.29E-03	1.46E-01 ± 3.29E-01	-2.19E-03 ± 2.60E-03	99.8	537.5 ± 9.6	1.654 ± 0.019
# 60	7.71E-06	1.51E-03 ± 2.20E-03	1.23E-01 ± 2.64E-01	-2.57E-03 ± 2.26E-03	99.9	535.5 ± 8.4	1.650 ± 0.017
# 61	8.08E-06	6.02E-04 ± 2.10E-03	2.30E-01 ± 2.75E-01	-8.83E-04 ± 2.29E-03	100.0	544.1 ± 8.4	1.667 ± 0.017
# 62	7.75E-06	-2.86E-04 ± 2.11E-03	3.44E-01 ± 3.02E-01	-1.38E-03 ± 2.51E-03	100.0	522.1 ± 7.8	1.623 ± 0.016
# 63	7.79E-06	2.82E-03 ± 2.23E-03	1.81E-02 ± 2.81E-01	-3.75E-04 ± 2.71E-03	99.8	536.3 ± 7.5	1.652 ± 0.015

# 64	7.93E-06	2.22E-03	±	2.05E-03	1.45E-01	±	2.71E-01	-4.13E-03	±	2.63E-03	99.9	535.5	±	5.7	1.650	± 0.012
# 65	7.82E-06	8.86E-04	±	2.23E-03	1.60E-02	±	2.53E-01	-3.35E-03	±	2.47E-03	100.0	535.2	±	8.3	1.649	± 0.017
# 66	7.37E-06	1.90E-03	±	2.22E-03	3.02E-01	±	3.07E-01	-2.16E-03	±	2.96E-03	99.9	555.0	±	9.1	1.689	± 0.018
# 67	7.77E-06	1.46E-04	±	2.09E-03	2.19E-01	±	2.72E-01	-3.79E-03	±	2.41E-03	100.0	549.0	±	5.7	1.677	± 0.011
# 68	7.08E-06	3.22E-03	±	2.35E-03	3.67E-01	±	2.88E-01	-1.99E-03	±	2.57E-03	99.8	544.1	±	9.0	1.668	± 0.018
# 69	7.48E-06	2.28E-03	±	2.17E-03	5.07E-01	±	3.11E-01	-4.50E-03	±	2.42E-03	99.9	461.8	±	8.8	1.495	± 0.019
# 70	7.82E-06	8.91E-03	±	2.13E-03	6.09E-02	±	2.57E-01	-8.70E-04	±	2.65E-03	99.5	510.1	±	10.5	1.598	± 0.022
# 71	5.30E-06	3.82E-03	±	3.13E-03	4.52E-02	±	3.92E-01	-1.28E-03	±	3.63E-03	99.8	488.2	±	10.8	1.552	± 0.023
# 72	5.72E-06	3.03E-03	±	2.99E-03	3.72E-01	±	3.58E-01	-7.17E-03	±	3.24E-03	99.8	488.1	±	9.0	1.552	± 0.019
												Age moyen			1.675	± 0.075

HP-34C(M4)

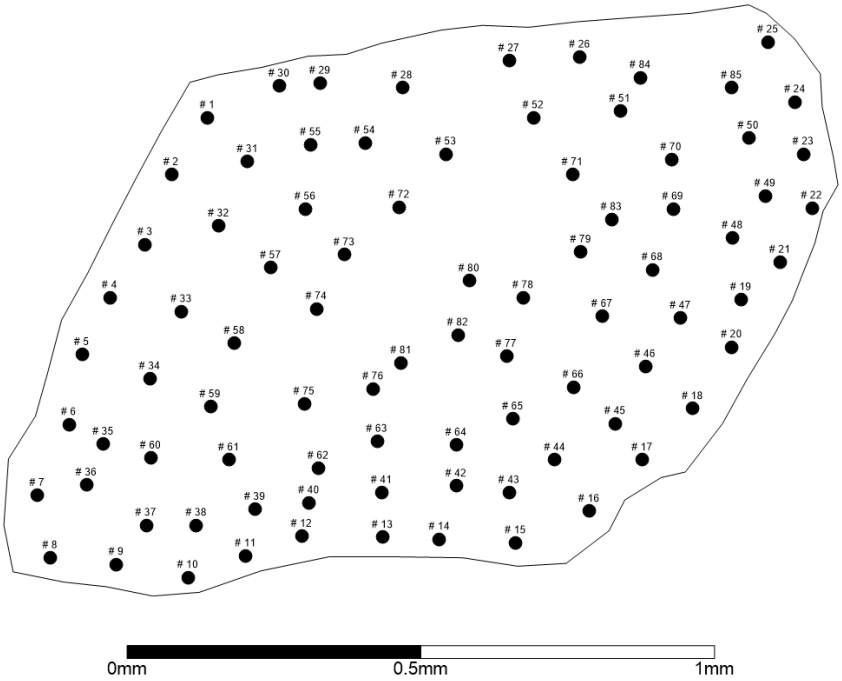


FIG. A.14 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-34C(M4).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			Age (Ga) (± 1σ)	
	Echantillon	HP-34C (M4)						J = .2794E-02 ± .2899E-04								
# 1	8.76E-07	1.26E-02	±	9.90E-03	7.36E-02	±	1.30E-01	-4.76E-03	±	2.03E-02	99.3	503.1	±	43.5	1.584	± 0.091
# 2	9.77E-07	-4.37E-03	±	1.03E-02	-1.89E-02	±	9.42E-02	-1.50E-02	±	1.67E-02	100.3	506.8	±	44.2	1.591	± 0.092
# 3	1.02E-06	3.18E-02	±	9.34E-03	-6.48E-02	±	9.43E-02	-2.19E-02	±	1.81E-02	98.2	511.0	±	41.3	1.600	± 0.086
# 4	2.01E-07	1.24E-01	±	1.46E-01	-2.90E-02	±	5.09E-01	-9.98E-02	±	9.69E-02	92.6	455.5	±	169.3	1.481	± 0.376
# 5	3.01E-07	9.07E-02	±	9.83E-02	-3.29E-01	±	3.19E-01	-9.94E-02	±	6.23E-02	95.4	549.8	±	129.1	1.679	± 0.257
# 6	5.37E-07	1.68E-02	±	5.35E-02	1.09E-01	±	1.95E-01	2.05E-02	±	3.34E-02	99.1	554.5	±	86.4	1.688	± 0.171
# 7	6.25E-07	-4.43E-03	±	4.42E-02	-9.75E-02	±	1.44E-01	1.73E-02	±	3.31E-02	100.2	625.0	±	73.4	1.822	± 0.135
# 8	5.97E-07	-8.85E-03	±	4.68E-02	5.22E-02	±	1.62E-01	-1.96E-02	±	3.03E-02	100.5	572.8	±	72.2	1.724	± 0.140
# 9	9.22E-07	3.13E-03	±	3.01E-02	-5.54E-04	±	9.79E-02	2.08E-03	±	1.99E-02	99.8	515.7	±	39.8	1.610	± 0.082
# 10	9.70E-07	-1.87E-02	±	2.91E-02	-2.31E-02	±	9.44E-02	-1.49E-02	±	1.79E-02	101.3	441.5	±	40.2	1.450	± 0.091
# 11	9.77E-07	2.55E-02	±	3.10E-02	-1.04E-01	±	9.74E-02	4.20E-02	±	1.92E-02	98.5	496.6	±	38.5	1.570	± 0.081
# 12	9.90E-07	-1.40E-02	±	2.92E-02	-6.25E-02	±	9.15E-02	-9.68E-03	±	1.89E-02	100.8	524.4	±	43.0	1.628	± 0.088
# 13	7.53E-07	-4.97E-02	±	3.88E-02	-4.25E-02	±	1.29E-01	7.95E-03	±	2.34E-02	102.2	679.0	±	69.1	1.919	± 0.120

# 14	1.46E-06	-1.44E-02	±	1.91E-02	-4.72E-02	±	6.44E-02	2.81E-03	±	1.24E-02	100.9	454.2	±	28.5	1.478	±	0.063
# 15	1.05E-06	-3.29E-02	±	2.79E-02	-1.00E-01	±	9.14E-02	3.36E-02	±	1.78E-02	101.6	600.8	±	46.2	1.777	±	0.087
# 16	1.26E-06	-2.21E-02	±	2.36E-02	-9.73E-02	±	7.21E-02	4.10E-04	±	1.45E-02	101.4	471.7	±	29.3	1.516	±	0.064
# 17	1.26E-06	-3.71E-03	±	2.24E-02	-3.74E-02	±	7.35E-02	8.65E-03	±	1.56E-02	100.2	473.8	±	29.6	1.521	±	0.064
# 18	1.08E-06	-1.48E-02	±	2.67E-02	-3.60E-02	±	8.40E-02	3.01E-02	±	1.95E-02	100.7	591.8	±	48.6	1.760	±	0.092
# 19	3.07E-07	-6.50E-02	±	6.22E-02	3.08E-01	±	3.33E-01	-3.77E-02	±	5.73E-02	103.4	582.7	±	135.2	1.743	±	0.259
# 20	3.83E-07	5.43E-02	±	5.04E-02	-2.25E-01	±	2.47E-01	-3.53E-02	±	4.76E-02	97.0	511.7	±	102.8	1.602	±	0.213
# 21	3.85E-07	-6.91E-03	±	5.16E-02	-1.99E-01	±	2.55E-01	1.01E-02	±	4.71E-02	100.4	527.0	±	105.3	1.633	±	0.215
# 22	5.76E-07	1.49E-02	±	3.31E-02	-6.00E-02	±	1.59E-01	-1.62E-02	±	2.92E-02	99.2	524.1	±	67.7	1.627	±	0.139
# 23	6.94E-07	3.04E-02	±	2.81E-02	-1.83E-03	±	1.53E-01	-1.29E-02	±	2.50E-02	98.3	529.2	±	67.3	1.637	±	0.137
# 24	9.06E-07	-1.32E-03	±	2.20E-02	5.83E-03	±	1.07E-01	1.47E-02	±	2.02E-02	100.1	481.6	±	43.5	1.538	±	0.094
# 25	6.65E-07	-2.79E-02	±	2.97E-02	-5.64E-02	±	1.48E-01	-2.83E-03	±	2.65E-02	101.6	524.8	±	60.2	1.628	±	0.123
# 26	6.54E-07	3.79E-02	±	3.29E-02	-3.77E-02	±	1.40E-01	-2.27E-02	±	2.93E-02	98.4	697.2	±	77.1	1.950	±	0.132
# 27	5.83E-07	-1.07E-02	±	3.38E-02	-9.02E-02	±	1.65E-01	-4.16E-03	±	3.12E-02	100.5	697.8	±	92.6	1.951	±	0.158
# 28	9.55E-07	-1.71E-02	±	2.22E-02	-1.33E-01	±	1.00E-01	-3.02E-02	±	1.95E-02	100.9	549.2	±	49.2	1.678	±	0.098
# 29	9.70E-07	2.79E-02	±	1.98E-02	-9.19E-02	±	9.47E-02	-1.90E-03	±	2.31E-02	98.4	501.4	±	44.0	1.580	±	0.092
# 30	8.76E-07	3.33E-02	±	2.21E-02	6.06E-02	±	1.23E-01	-2.52E-03	±	1.96E-02	98.1	503.0	±	51.5	1.583	±	0.108
# 31	9.75E-07	-9.27E-03	±	1.91E-02	-2.58E-02	±	1.05E-01	-1.81E-02	±	1.75E-02	100.5	554.2	±	43.3	1.688	±	0.086
# 32	9.37E-07	1.76E-02	±	2.18E-02	-5.28E-02	±	1.03E-01	6.06E-03	±	2.07E-02	99.0	536.7	±	39.0	1.653	±	0.079
# 33	1.01E-06	-1.57E-02	±	1.86E-02	-5.98E-02	±	9.74E-02	1.66E-02	±	1.92E-02	100.8	552.3	±	44.3	1.684	±	0.088
# 34	9.43E-07	-2.69E-02	±	2.16E-02	8.69E-02	±	1.13E-01	3.91E-04	±	1.92E-02	101.4	596.4	±	53.3	1.769	±	0.101
# 35	1.59E-07	-2.38E-02	±	1.14E-01	-4.05E-02	±	5.70E-01	-7.33E-02	±	1.11E-01	101.4	516.8	±	236.0	1.612	±	0.487
# 36	2.89E-07	3.00E-02	±	6.47E-02	-3.04E-01	±	3.34E-01	-3.69E-02	±	6.10E-02	98.6	615.8	±	153.6	1.805	±	0.285
# 37	4.68E-07	-6.36E-03	±	3.97E-02	-3.04E-02	±	2.11E-01	-3.06E-02	±	3.61E-02	100.3	553.4	±	88.7	1.686	±	0.176
# 38	6.50E-07	-1.64E-02	±	2.89E-02	-1.51E-02	±	1.47E-01	4.58E-02	±	3.78E-02	100.9	531.9	±	59.5	1.643	±	0.121
# 39	8.42E-07	-1.20E-02	±	2.19E-02	-9.00E-02	±	1.09E-01	-8.28E-03	±	2.09E-02	100.8	453.7	±	38.8	1.477	±	0.086
# 40	7.55E-07	1.08E-02	±	2.59E-02	-9.64E-02	±	1.21E-01	-2.48E-02	±	2.34E-02	99.4	571.7	±	60.5	1.722	±	0.117
# 41	7.96E-07	-8.50E-03	±	2.54E-02	4.24E-03	±	1.26E-01	2.71E-02	±	2.90E-02	100.5	554.1	±	60.3	1.687	±	0.119
# 42	7.78E-07	3.18E-02	±	2.35E-02	-1.69E-02	±	1.60E-01	-6.69E-03	±	2.27E-02	98.5	595.8	±	61.0	1.768	±	0.115
# 43	7.74E-07	1.64E-03	±	2.34E-02	1.23E-01	±	1.33E-01	-2.41E-02	±	2.20E-02	99.9	660.2	±	61.9	1.886	±	0.110
# 44	8.17E-07	3.33E-03	±	2.34E-02	-1.59E-01	±	1.11E-01	2.43E-02	±	2.32E-02	99.9	648.3	±	64.2	1.865	±	0.115
# 45	9.53E-07	4.38E-03	±	2.03E-02	-1.13E-02	±	9.46E-02	-4.31E-04	±	1.84E-02	99.8	572.1	±	46.1	1.722	±	0.089
# 46	9.32E-07	1.09E-02	±	2.06E-02	9.96E-02	±	1.09E-01	-3.45E-04	±	1.86E-02	99.5	584.8	±	47.7	1.747	±	0.091
# 47	9.94E-07	-2.25E-04	±	1.83E-02	9.15E-02	±	1.00E-01	-5.00E-03	±	1.80E-02	100.0	546.3	±	45.8	1.672	±	0.091
# 48	1.05E-06	-5.42E-03	±	1.72E-02	9.84E-02	±	8.94E-02	1.93E-02	±	1.80E-02	100.3	518.7	±	37.8	1.616	±	0.078
# 49	7.54E-07	2.72E-04	±	2.58E-02	-2.89E-02	±	1.27E-01	-4.07E-03	±	2.32E-02	100.0	710.5	±	81.1	1.973	±	0.137
# 50	1.94E-07	3.91E-01	±	1.69E-01	1.16E-01	±	4.68E-01	-1.01E-01	±	9.55E-02	83.0	564.3	±	203.4	1.707	±	0.398
# 51	4.71E-07	2.20E-02	±	3.99E-02	-2.12E-01	±	2.00E-01	-4.55E-02	±	3.62E-02	98.7	494.9	±	82.4	1.566	±	0.174
# 52	4.55E-07	4.35E-02	±	4.15E-02	2.74E-02	±	2.16E-01	-4.31E-02	±	3.95E-02	97.8	582.1	±	92.6	1.742	±	0.178
# 53	5.35E-07	3.90E-02	±	3.57E-02	1.21E-02	±	1.87E-01	-2.26E-02	±	3.19E-02	98.2	611.3	±	93.0	1.797	±	0.173
# 54	8.50E-07	8.19E-03	±	2.17E-02	-1.98E-02	±	1.14E-01	-1.01E-02	±	2.00E-02	99.5	468.3	±	41.7	1.509	±	0.091
# 55	7.87E-07	-6.32E-03	±	2.31E-02	4.16E-03	±	1.20E-01	-3.70E-02	±	2.19E-02	100.3	552.5	±	54.2	1.684	±	0.107
# 56	7.99E-07	1.14E-02	±	2.27E-02	4.47E-02	±	1.31E-01	-1.51E-02	±	2.23E-02	99.4	594.7	±	53.2	1.766	±	0.101
# 57	9.85E-07	3.06E-02	±	2.00E-02	1.37E-02	±	1.02E-01	2.93E-02	±	1.70E-02	98.3	514.1	±	46.8	1.606	±	0.097
# 58	9.53E-07	7.19E-03	±	1.85E-02	2.77E-02	±	1.10E-01	3.40E-02	±	1.87E-02	99.6	562.2	±	53.4	1.703	±	0.105
# 59	9.73E-07	7.47E-03	±	1.87E-02	-8.06E-03	±	1.01E-01	-1.02E-02	±	1.77E-02	99.6	555.3	±	47.6	1.690	±	0.094
# 60	7.11E-07	-5.16E-02	±	1.74E-02	-1.65E-03	±	1.27E-01	-2.51E-02	±	2.35E-02	102.4	653.4	±	65.5	1.874	±	0.117
# 61	1.14E-06	-1.89E-02	±	1.05E-02	4.02E-02	±	8.93E-02	1.19E-02	±	1.58E-02	101.0	592.2	±	39.5	1.761	±	0.075
# 62	1.06E-06	-2.02E-02	±	1.15E-02	-4.66E-02	±	9.05E-02	-1.30E-02	±	1.62E-02	101.1	552.3	±	41.9	1.684	±	0.083
# 63	1.02E-06	-2.95E-02	±	1.26E-02	-2.41E-02	±	9.30E-02	4.79E-03	±	1.68E-02	101.6	567.5	±	41.5	1.714	±	0.081
# 64	1.05E-06	-5.11E-03	±	1.48E-02	1.49E-02	±	9.05E-02	7.64E-03	±	1.58E-02	100.3	536.3	±	39.9	1.652	±	0.080
# 65	1.05E-06	-3.60E-03	±	1.36E-02	1.79E-02	±	9.38E-02	-1.52E-02	±	1.73E-02	100.2	532.5	±	37.9	1.644	±	0.077
# 66	1.24E-06	5.44E-03	±	1.01E-02	4.95E-02	±	8.44E-02	3.01E-03	±	1.33E-02	99.6	437.4	±	30.2	1.440	±	0.068
# 67	9.28E-07	1.39E-02	±	1.37E-02	2.66E-02	±	1.11E-01	-2.03E-03	±	1.80E-02	99.3	576.5	±	47.1	1.731	±	0.091
# 68	9.89E-07	-6.41E-03	±	1.25E-02	-1.10E-01	±	9.77E-02	1.19E-02	±	1.75E-02	100.3	549.3	±	46.4	1.678	±	0.092
# 69	1.04E-06	2.88E-04	±	1.22E-02	-5.29E-03	±	9.09E-02	2.31E-02	±	1.74E-02	100.0	515.7	±	36.5	1.610	±	0.075
# 70	9.76E-07	5.01E-03	±	1.30E-02	-5.55E-02	±	9.50E-02	2.18E-02	±	1.82E-02	99.8	584.0	±	43.6	1.745	±	0.083
# 71	8.66E-07	-2.00E-02	±	1.55E-02	-8.33E-02	±	1.11E-01	-1.63E-02	±	1.98E-02	100.9	628.6	±	59.2	1.829	±	0.108
# 72	9.04E-07	2.96E-02	±	1.61E-02	-5.17E-03	±	1.01E-01	-5.35E-03	±	1.91E-02	98.6	606.4	±	49.3	1.788	±	0.092
# 73	1.08E-06	-1.07E-02	±	1.18E-02	-6.94E-02	±	8.93E-02	4.77E-03	±	1.71E-02	100.6	529.8	±	34.5	1.639	±	0.070
# 74	3.24E-06	9.62E-03	±	5.98E-03	-4.83E-02	±	2.83E-02	1.78E-04	±	6.17E-03	99.5	529.1	±	13.3	1.637	±	0.027
# 75	5.02E-07	-4.00E-02	±	3.53E-02	-9.89E-02	±	1.88E-01	6.50E-03	±	3.36E-02	101.9	618.3	±	93.5	1.810	±	0.173
# 76	6.70E-07	-3.25E-03	±	2.61E-02	-4.60E-02	±	1.43E-01	-4.41E-03	±	2.54E-02	100.2	560.0	±	64.1	1.699	±	0.126
# 77	9.03E-07	-1.16E-02	±	1.89E-02	5.58E-02	±	1.12E-01	-4.42E-03	±	1.98E-02	100.6	569.1	±	51.4	1.717	±	0.100
# 78	7.43E-07	3.27E-02	±	2.39E-02	-3.96E-02	±	1.25E-01	3.84E-02	±	2.65E-02	98.6	673.5	±	64.4	1.909	±	0.113
# 79	9.96E-07	2.05E-02	±	1.79E-02	-7.34E-04	±	9.79E-02	-1.17E-02	±	1.75E-02	98.8	517.0	±	38.4	1.612	±	0.079

# 80	8.97E-07	3.56E-02	±	1.98E-02	1.83E-02	±	1.07E-01	2.50E-04	±	1.89E-02	98.1	543.9	±	46.4	1.667	± 0.093
# 81	8.57E-07	1.00E-02	±	2.08E-02	-1.08E-01	±	1.07E-01	-3.02E-03	±	2.13E-02	99.5	610.1	±	58.8	1.795	± 0.110
# 82	1.00E-06	-3.15E-03	±	1.88E-02	-1.10E-01	±	9.54E-02	4.40E-03	±	1.67E-02	100.2	554.4	±	42.1	1.688	± 0.083
# 83	7.18E-07	1.29E-02	±	2.41E-02	5.76E-02	±	1.50E-01	2.92E-02	±	2.73E-02	99.4	606.1	±	62.5	1.787	± 0.117
# 84	8.84E-07	-2.64E-02	±	2.22E-02	-8.50E-03	±	1.21E-01	9.47E-03	±	1.88E-02	101.3	621.1	±	53.8	1.815	± 0.099
# 85	1.05E-06	-1.47E-02	±	1.72E-02	-9.18E-02	±	8.90E-02	2.39E-02	±	1.58E-02	100.8	541.9	±	37.9	1.663	± 0.076
												Age moyen			1.689	± 0.116

HP-34C(M5)

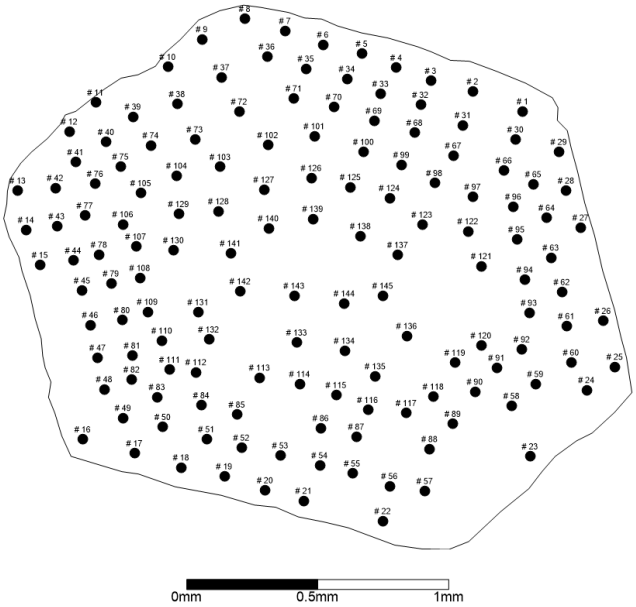


FIG. A.15 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-34C(M5).*

	$^{39}Ar_K$	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$			$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$			Age (Ga)	
Spot #	(V)	($\pm 1\sigma$)			($\pm 1\sigma$)			($\pm 1\sigma$)				($\pm 1\sigma$)			($\pm 1\sigma$)	
	Echantillon	HP-34C (M5)						J = .2792E-02 ± .2897E-04								
# 1	4.96E-06	6.47E-02	±	4.04E-03	1.15E-01	±	4.80E-01	4.25E-03	±	5.65E-03	96.5	527.6	±	10.6	1.634	± 0.022
# 2	6.68E-06	2.80E-03	±	2.46E-03	4.34E-02	±	3.22E-01	-4.35E-04	±	2.76E-03	99.8	518.0	±	8.8	1.614	± 0.018
# 3	6.65E-06	3.34E-03	±	2.42E-03	-6.69E-02	±	4.01E-01	-9.43E-04	±	2.84E-03	99.8	522.4	±	8.6	1.623	± 0.018
# 4	6.73E-06	7.75E-03	±	2.50E-03	-3.35E-01	±	3.09E-01	-4.26E-03	±	2.92E-03	99.6	519.4	±	7.6	1.617	± 0.016
# 5	7.36E-06	3.78E-03	±	2.21E-03	7.63E-03	±	3.11E-01	5.72E-04	±	2.46E-03	99.8	500.9	±	8.0	1.578	± 0.017
# 6	7.26E-06	4.14E-03	±	2.10E-03	-4.02E-01	±	2.83E-01	4.77E-04	±	2.69E-03	99.8	506.2	±	10.4	1.589	± 0.022
# 7	7.65E-06	4.08E-03	±	2.26E-03	-5.35E-01	±	2.61E-01	-1.24E-03	±	2.59E-03	99.8	473.1	±	5.8	1.519	± 0.013
# 8	7.78E-06	2.69E-03	±	2.24E-03	-2.18E-01	±	2.71E-01	6.26E-04	±	3.14E-03	99.8	454.1	±	7.6	1.477	± 0.017
# 9	7.74E-06	4.38E-03	±	2.02E-03	-1.36E-01	±	2.97E-01	7.01E-04	±	2.75E-03	99.7	477.4	±	6.3	1.528	± 0.014
# 10	8.09E-06	4.11E-03	±	1.93E-03	-2.73E-01	±	2.85E-01	-1.38E-03	±	2.24E-03	99.7	463.0	±	9.7	1.497	± 0.021
# 11	6.87E-06	8.14E-03	±	2.37E-03	-2.39E-01	±	3.10E-01	-5.22E-03	±	2.69E-03	99.4	409.3	±	6.6	1.375	± 0.016
# 12	5.15E-06	4.27E-03	±	3.08E-03	-1.38E-01	±	4.11E-01	-7.95E-03	±	3.48E-03	99.7	489.8	±	9.9	1.555	± 0.021
# 13	5.83E-06	2.41E-03	±	2.62E-03	-9.93E-02	±	3.84E-01	5.89E-03	±	5.77E-03	99.8	426.2	±	11.1	1.414	± 0.026
# 14	4.93E-06	2.21E-03	±	3.25E-03	-4.87E-01	±	4.39E-01	-3.69E-03	±	3.83E-03	99.9	542.6	±	11.0	1.664	± 0.022
# 15	5.08E-06	1.17E-03	±	3.13E-03	-4.22E-01	±	4.05E-01	-2.63E-03	±	3.70E-03	99.9	536.4	±	9.6	1.651	± 0.019
# 16	7.06E-06	1.37E-03	±	2.56E-03	-3.29E-01	±	3.32E-01	-1.44E-03	±	2.72E-03	99.9	529.2	±	7.4	1.637	± 0.015
# 17	7.16E-06	6.36E-03	±	2.45E-03	-2.66E-02	±	3.06E-01	2.55E-03	±	2.40E-03	99.7	542.7	±	7.8	1.664	± 0.016
# 18	6.67E-06	-6.55E-04	±	2.60E-03	-6.19E-02	±	3.90E-01	1.37E-03	±	2.91E-03	100.0	608.3	±	10.6	1.791	± 0.020
# 19	4.49E-06	1.14E-02	±	3.90E-03	-6.77E-01	±	5.08E-01	-3.26E-04	±	4.04E-03	99.4	527.9	±	10.9	1.634	± 0.022

# 20	5.92E-06	8.25E-04	±	2.92E-03	-7.05E-02	±	3.88E-01	1.40E-03	±	3.24E-03	100.0	511.7	±	6.5	1.601	± 0.013
# 21	5.06E-06	1.93E-03	±	3.33E-03	-1.07E-01	±	4.63E-01	-2.23E-03	±	4.24E-03	99.9	560.1	±	10.9	1.698	± 0.021
# 22	5.14E-06	2.41E-03	±	3.20E-03	1.57E-02	±	4.93E-01	-7.80E-03	±	3.30E-03	99.9	554.1	±	17.1	1.687	± 0.034
# 23	4.69E-06	2.28E-03	±	3.52E-03	1.17E-01	±	4.94E-01	-2.85E-03	±	4.11E-03	99.8	433.8	±	11.3	1.432	± 0.026
# 24	1.09E-05	1.23E-02	±	1.72E-03	7.90E-03	±	2.19E-01	-4.63E-04	±	2.08E-03	99.2	474.8	±	5.0	1.523	± 0.011
# 25	7.80E-06	2.43E-03	±	2.26E-03	-1.76E-02	±	3.96E-01	8.15E-04	±	3.07E-03	99.8	458.7	±	6.5	1.488	± 0.014
# 26	3.96E-06	6.22E-03	±	4.33E-03	5.70E-02	±	6.48E-01	1.08E-02	±	6.22E-03	99.6	472.7	±	10.4	1.518	± 0.023
# 27	6.00E-06	7.03E-03	±	2.51E-03	4.09E-01	±	4.47E-01	-2.42E-03	±	3.62E-03	99.5	452.1	±	6.8	1.473	± 0.015
# 28	6.14E-06	1.45E-03	±	2.41E-03	1.03E-01	±	3.77E-01	-2.37E-03	±	2.78E-03	99.9	478.4	±	6.5	1.530	± 0.014
# 29	5.64E-06	1.07E-02	±	2.65E-03	-3.03E-01	±	4.17E-01	3.44E-03	±	4.40E-03	99.4	479.0	±	10.2	1.532	± 0.022
# 30	6.14E-06	2.48E-03	±	2.64E-03	5.51E-02	±	3.72E-01	-2.08E-03	±	3.14E-03	99.9	531.2	±	7.4	1.641	± 0.015
# 31	6.62E-06	4.52E-03	±	2.23E-03	-5.95E-02	±	4.02E-01	-1.53E-03	±	2.58E-03	99.7	521.2	±	7.9	1.620	± 0.016
# 32	6.47E-06	3.49E-03	±	2.30E-03	1.80E-01	±	3.59E-01	1.28E-03	±	3.34E-03	99.8	537.5	±	8.3	1.654	± 0.017
# 33	6.47E-06	2.81E-02	±	2.34E-03	1.40E-01	±	3.65E-01	-3.33E-03	±	3.11E-03	98.4	518.1	±	7.4	1.614	± 0.015
# 34	6.43E-06	1.99E-03	±	2.18E-03	-3.42E-01	±	3.63E-01	-5.82E-03	±	2.75E-03	99.9	530.7	±	8.3	1.640	± 0.017
# 35	6.57E-06	-8.62E-04	±	2.28E-03	-2.83E-01	±	3.59E-01	-1.17E-03	±	3.55E-03	100.0	545.9	±	6.8	1.670	± 0.014
# 36	6.05E-06	-1.80E-03	±	2.32E-03	1.43E-01	±	3.87E-01	1.34E-02	±	2.79E-03	100.1	584.3	±	11.2	1.746	± 0.021
# 37	6.70E-06	1.76E-04	±	2.27E-03	6.40E-02	±	3.86E-01	3.75E-03	±	3.24E-03	100.0	541.1	±	6.9	1.661	± 0.014
# 38	8.63E-06	-1.78E-03	±	1.71E-03	-2.39E-01	±	2.69E-01	-1.75E-05	±	2.12E-03	100.1	532.9	±	7.8	1.644	± 0.016
# 39	1.06E-05	9.32E-04	±	1.36E-03	-2.47E-01	±	2.18E-01	-1.29E-03	±	1.69E-03	100.0	527.1	±	6.9	1.633	± 0.014
# 40	8.52E-06	1.19E-04	±	1.65E-03	7.86E-02	±	2.89E-01	1.23E-03	±	2.30E-03	100.0	530.1	±	7.7	1.639	± 0.016
# 41	7.06E-06	1.20E-03	±	1.96E-03	5.55E-01	±	3.39E-01	-2.54E-03	±	2.44E-03	99.9	547.5	±	9.5	1.674	± 0.019
# 42	4.68E-06	4.51E-02	±	3.66E-03	-1.16E-01	±	5.55E-01	2.46E-04	±	4.67E-03	97.4	497.4	±	11.2	1.571	± 0.024
# 43	6.70E-06	4.21E-03	±	2.42E-03	6.24E-02	±	5.01E-01	-7.02E-03	±	2.79E-03	99.8	534.0	±	6.4	1.646	± 0.013
# 44	6.57E-06	4.66E-03	±	2.48E-03	1.63E-02	±	3.54E-01	-6.43E-04	±	3.13E-03	99.7	534.3	±	9.0	1.647	± 0.018
# 45	6.74E-06	4.68E-03	±	2.49E-03	-3.88E-01	±	3.48E-01	-2.11E-03	±	2.60E-03	99.8	543.3	±	10.8	1.665	± 0.022
# 46	8.61E-06	3.12E-03	±	1.91E-03	1.17E-01	±	3.04E-01	-5.45E-04	±	2.37E-03	99.8	527.5	±	8.6	1.633	± 0.018
# 47	6.94E-06	1.40E-03	±	2.43E-03	3.78E-01	±	3.85E-01	5.15E-03	±	2.96E-03	99.9	542.7	±	10.4	1.664	± 0.021
# 48	6.50E-06	1.48E-03	±	2.52E-03	5.15E-01	±	3.98E-01	-2.06E-03	±	2.86E-03	99.9	538.9	±	10.0	1.656	± 0.020
# 49	6.73E-06	3.02E-04	±	2.49E-03	-1.32E-01	±	3.77E-01	-3.45E-03	±	2.82E-03	100.0	534.6	±	7.1	1.648	± 0.014
# 50	4.26E-06	-8.24E-04	±	3.96E-03	-3.16E-01	±	5.88E-01	7.66E-04	±	3.84E-03	100.0	573.2	±	14.4	1.724	± 0.028
# 51	6.63E-06	-1.67E-03	±	2.51E-03	1.86E-01	±	3.58E-01	2.12E-04	±	2.57E-03	100.1	527.0	±	8.0	1.632	± 0.016
# 52	7.36E-06	1.00E-01	±	2.68E-03	3.66E-02	±	3.15E-01	-1.10E-03	±	2.78E-03	94.5	512.6	±	6.2	1.603	± 0.013
# 53	4.20E-06	1.43E-02	±	3.83E-03	-2.47E-01	±	5.80E-01	-2.91E-03	±	4.50E-03	99.2	552.2	±	10.8	1.683	± 0.021
# 54	7.17E-06	9.44E-03	±	2.39E-03	8.44E-02	±	4.75E-01	1.16E-03	±	3.31E-03	99.5	536.3	±	8.7	1.651	± 0.018
# 55	7.42E-06	-1.75E-03	±	2.22E-03	5.38E-01	±	4.05E-01	-2.08E-03	±	2.40E-03	100.1	532.9	±	6.9	1.644	± 0.014
# 56	7.53E-06	1.45E-03	±	2.10E-03	-8.47E-02	±	3.23E-01	-8.53E-04	±	2.48E-03	99.9	524.9	±	9.1	1.628	± 0.019
# 57	6.07E-06	3.98E-03	±	2.61E-03	-1.70E-01	±	4.01E-01	-4.27E-04	±	3.51E-03	99.8	578.0	±	7.7	1.733	± 0.015
# 58	4.25E-06	7.91E-04	±	3.48E-03	1.52E-02	±	7.45E-01	-1.77E-03	±	4.36E-03	100.0	541.9	±	12.1	1.662	± 0.024
# 59	5.32E-06	1.73E-01	±	5.00E-03	3.96E-01	±	5.76E-01	-4.11E-03	±	3.57E-03	92.1	594.4	±	13.4	1.765	± 0.025
# 60	5.46E-06	4.73E-03	±	3.21E-03	3.49E-01	±	6.06E-01	-3.88E-04	±	2.77E-03	99.8	548.0	±	13.0	1.675	± 0.026
# 61	4.45E-06	3.26E-02	±	3.86E-03	-1.48E-01	±	6.94E-01	-9.98E-03	±	3.35E-03	98.1	506.2	±	14.7	1.589	± 0.031
# 62	4.47E-06	-2.05E-03	±	3.34E-03	-2.36E-01	±	6.94E-01	1.42E-03	±	4.25E-03	100.1	571.7	±	11.9	1.721	± 0.023
# 63	4.93E-06	7.22E-04	±	3.09E-03	-6.08E-02	±	6.40E-01	-2.23E-03	±	3.58E-03	100.0	538.2	±	13.2	1.655	± 0.027
# 64	5.49E-06	3.43E-04	±	2.86E-03	-3.30E-01	±	5.54E-01	-2.75E-03	±	3.33E-03	100.0	582.6	±	11.4	1.742	± 0.022
# 65	5.06E-06	3.38E-04	±	3.09E-03	-3.79E-01	±	6.04E-01	-3.44E-03	±	2.76E-03	100.0	526.4	±	10.1	1.631	± 0.021
# 66	6.32E-06	1.28E-03	±	2.48E-03	2.29E-01	±	5.42E-01	4.09E-04	±	2.54E-03	99.9	514.4	±	9.8	1.607	± 0.020
# 67	6.84E-06	6.88E-04	±	2.28E-03	-1.25E-01	±	4.59E-01	-1.93E-03	±	3.15E-03	100.0	533.2	±	9.4	1.645	± 0.019
# 68	6.71E-06	5.09E-05	±	2.24E-03	3.10E-02	±	6.39E-01	-5.55E-03	±	2.40E-03	100.0	514.2	±	8.8	1.606	± 0.018
# 69	6.18E-06	1.13E-03	±	2.53E-03	-7.48E-03	±	5.21E-01	-4.02E-03	±	2.89E-03	99.9	522.1	±	9.3	1.622	± 0.019
# 70	5.20E-06	3.79E-04	±	3.14E-03	7.92E-01	±	6.47E-01	-1.17E-03	±	3.40E-03	100.0	557.5	±	11.9	1.693	± 0.024
# 71	5.46E-06	1.40E-03	±	2.86E-03	-1.90E-01	±	5.68E-01	-2.61E-03	±	2.69E-03	99.9	552.7	±	10.7	1.684	± 0.021
# 72	5.51E-06	-1.54E-03	±	2.71E-03	-3.83E-01	±	5.51E-01	-1.54E-03	±	3.87E-03	100.1	558.5	±	10.4	1.696	± 0.021
# 73	6.87E-06	-4.61E-04	±	1.69E-03	1.00E-01	±	4.69E-01	-2.20E-03	±	2.23E-03	100.0	567.8	±	9.6	1.714	± 0.019
# 74	8.01E-06	2.11E-03	±	1.30E-03	4.34E-03	±	3.91E-01	-3.08E-03	±	1.96E-03	99.9	544.1	±	8.7	1.667	± 0.017
# 75	7.82E-06	3.76E-03	±	1.31E-03	-3.96E-02	±	4.08E-01	-2.56E-03	±	2.35E-03	99.8	508.0	±	7.2	1.593	± 0.015
# 76	6.97E-06	2.83E-03	±	1.57E-03	-2.42E-01	±	4.51E-01	-6.42E-03	±	2.33E-03	99.9	542.2	±	11.7	1.663	± 0.023
# 77	4.66E-06	5.79E-04	±	2.41E-03	3.04E-01	±	6.76E-01	-2.15E-03	±	3.80E-03	100.0	545.5	±	14.6	1.670	± 0.029
# 78	4.98E-06	2.90E-03	±	2.14E-03	-2.33E-01	±	6.45E-01	-7.29E-04	±	3.96E-03	99.8	536.3	±	13.9	1.651	± 0.028
# 79	5.84E-06	9.62E-03	±	2.55E-03	-4.36E-01	±	5.35E-01	-1.04E-02	±	2.86E-03	99.5	522.3	±	12.9	1.623	± 0.027
# 80	5.58E-06	2.03E-03	±	1.81E-03	-5.17E-01	±	5.59E-01	-9.32E-03	±	2.68E-03	99.9	561.0	±	13.6	1.700	± 0.027
# 81	5.96E-06	-1.37E-03	±	1.80E-03	3.20E-01	±	5.63E-01	-7.10E-03	±	2.85E-03	100.1	556.4	±	9.4	1.691	± 0.018
# 82	5.76E-06	-3.57E-05	±	2.06E-03	-3.15E-01	±	5.58E-01	-4.75E-03	±	2.81E-03	100.0	562.4	±	13.9	1.703	± 0.027
# 83	5.88E-06	3.70E-04	±	1.76E-03	-5.77E-02	±	5.63E-01	-1.66E-03	±	2.92E-03	100.0	600.1	±	13.0	1.776	± 0.024
# 84	6.75E-06	3.95E-03	±	1.76E-03	4.50E-02	±	4.92E-01	-6.09E-03	±	2.43E-03	99.8	531.1	±	7.9	1.641	± 0.016
# 85	6.61E-06	9.09E-04	±	1.56E-03	-3.58E-01	±	4.74E-01	-5.49E-03	±	2.24E-03	100.0	536.4	±	8.0	1.651	± 0.016

# 86	5.13E-06	3.52E-03	±	2.25E-03	3.19E-01	±	6.27E-01	-3.18E-03	±	3.41E-03	99.8	597.6	±	17.7	1.771	± 0.033
# 87	5.83E-06	-2.41E-03	±	1.79E-03	-4.84E-01	±	5.43E-01	-2.65E-03	±	2.75E-03	100.1	546.3	±	11.7	1.671	± 0.023
# 88	5.76E-06	1.08E-03	±	2.52E-03	1.05E+00	±	6.01E-01	-4.07E-03	±	2.84E-03	99.9	563.5	±	11.3	1.705	± 0.022
# 89	5.27E-06	5.01E-03	±	2.83E-03	1.54E-01	±	6.65E-01	6.12E-03	±	3.98E-03	99.7	563.8	±	13.1	1.706	± 0.026
# 90	5.03E-06	1.54E-03	±	2.90E-03	-5.65E-01	±	6.36E-01	5.28E-03	±	3.28E-03	99.9	577.8	±	13.5	1.733	± 0.026
# 91	5.77E-06	2.23E-03	±	2.58E-03	3.27E-02	±	5.56E-01	1.88E-03	±	3.19E-03	99.9	528.3	±	11.2	1.635	± 0.023
# 92	5.61E-06	4.97E-03	±	2.60E-03	-4.04E-01	±	5.73E-01	-1.05E-03	±	3.02E-03	99.7	540.3	±	13.6	1.659	± 0.027
# 93	3.66E-06	2.58E-03	±	4.44E-03	2.10E-02	±	9.30E-01	-5.61E-03	±	3.80E-03	99.9	554.5	±	16.3	1.688	± 0.032
# 94	4.28E-06	-6.66E-04	±	3.49E-03	5.72E-02	±	7.80E-01	-1.35E-03	±	3.69E-03	100.0	511.4	±	12.2	1.600	± 0.025
# 95	4.17E-06	7.37E-03	±	3.73E-03	-1.02E-01	±	1.03E+00	-6.04E-03	±	3.37E-03	99.6	527.8	±	16.2	1.634	± 0.033
# 96	4.92E-06	3.21E-03	±	3.21E-03	8.62E-03	±	7.22E-01	2.74E-03	±	3.15E-03	99.8	535.7	±	12.2	1.650	± 0.025
# 97	5.36E-06	1.25E-02	±	3.21E-03	1.99E-01	±	5.99E-01	-2.90E-04	±	2.89E-03	99.3	516.8	±	11.7	1.611	± 0.024
# 98	5.38E-06	-6.75E-04	±	2.70E-03	-1.73E-01	±	5.94E-01	8.56E-04	±	2.71E-03	100.0	539.5	±	11.6	1.658	± 0.023
# 99	5.60E-06	7.93E-03	±	2.86E-03	2.38E-01	±	6.76E-01	7.31E-03	±	3.32E-03	99.6	558.3	±	12.2	1.695	± 0.024
# 100	5.22E-06	-3.38E-03	±	2.75E-03	-2.68E-01	±	6.14E-01	-3.35E-03	±	2.78E-03	100.2	547.4	±	15.1	1.673	± 0.030
# 101	1.38E-06	2.15E-02	±	9.40E-03	2.04E-01	±	2.55E+00	-1.51E-02	±	1.03E-02	98.9	552.2	±	37.0	1.683	± 0.073
# 102	5.04E-06	2.63E-03	±	2.52E-03	3.98E-02	±	7.16E-01	-5.77E-03	±	2.92E-03	99.9	539.0	±	11.2	1.657	± 0.023
# 103	6.07E-06	1.15E-03	±	1.99E-03	3.50E-01	±	5.75E-01	-5.03E-03	±	2.63E-03	99.9	568.5	±	11.0	1.715	± 0.021
# 104	7.33E-06	1.66E-03	±	1.70E-03	-2.60E-01	±	4.95E-01	-6.84E-04	±	2.07E-03	99.9	539.3	±	8.2	1.657	± 0.017
# 105	6.74E-06	-1.13E-03	±	1.80E-03	-2.35E-01	±	5.24E-01	-1.32E-03	±	2.42E-03	100.1	533.9	±	8.7	1.646	± 0.018
# 106	4.19E-06	-3.83E-03	±	2.99E-03	-1.36E-01	±	8.56E-01	3.34E-03	±	3.86E-03	100.2	555.7	±	17.9	1.690	± 0.035
# 107	4.78E-06	2.41E-03	±	2.57E-03	-4.40E-01	±	7.33E-01	6.47E-04	±	3.59E-03	99.9	552.4	±	12.7	1.683	± 0.025
# 108	5.65E-06	4.54E-03	±	2.28E-03	2.01E-01	±	6.40E-01	-2.11E-03	±	2.92E-03	99.7	512.1	±	11.4	1.602	± 0.024
# 109	5.41E-06	2.70E-03	±	2.36E-03	-3.95E-01	±	6.41E-01	3.72E-03	±	2.82E-03	99.9	553.0	±	12.3	1.684	± 0.024
# 110	6.47E-06	1.01E-03	±	1.89E-03	9.79E-01	±	5.55E-01	-1.60E-03	±	2.65E-03	99.9	542.4	±	9.5	1.664	± 0.019
# 111	6.85E-06	1.14E-02	±	1.92E-03	6.25E-01	±	5.30E-01	3.10E-04	±	2.53E-03	99.4	533.1	±	9.4	1.645	± 0.019
# 112	6.58E-06	6.85E-03	±	2.10E-03	-1.50E-01	±	5.34E-01	4.12E-03	±	3.20E-03	99.6	560.2	±	9.6	1.699	± 0.019
# 113	5.76E-06	-2.83E-03	±	2.08E-03	-4.68E-01	±	6.31E-01	1.28E-03	±	2.72E-03	100.1	581.9	±	11.0	1.741	± 0.021
# 114	3.37E-06	3.68E-03	±	5.65E-03	2.83E-02	±	1.05E+00	-4.80E-03	±	4.58E-03	99.8	554.0	±	20.4	1.687	± 0.040
# 115	5.88E-06	2.93E-03	±	3.18E-03	3.77E-01	±	6.72E-01	1.17E-03	±	2.64E-03	99.8	535.0	±	10.0	1.649	± 0.020
# 116	6.61E-06	5.28E-03	±	2.83E-03	-5.04E-01	±	5.43E-01	-1.83E-03	±	2.43E-03	99.7	555.5	±	12.2	1.689	± 0.024
# 117	6.78E-06	6.68E-04	±	2.78E-03	-3.11E-02	±	7.08E-01	-2.17E-03	±	2.42E-03	100.0	532.2	±	9.9	1.643	± 0.020
# 118	6.17E-06	1.14E-03	±	3.06E-03	1.44E-01	±	6.09E-01	1.71E-03	±	3.35E-03	99.9	543.4	±	9.5	1.666	± 0.019
# 119	5.52E-06	3.20E-04	±	3.47E-03	-1.19E-01	±	6.51E-01	-1.21E-03	±	2.68E-03	100.0	608.6	±	11.2	1.791	± 0.021
# 120	6.45E-06	4.18E-03	±	2.86E-03	-1.62E-01	±	5.62E-01	-2.46E-03	±	2.47E-03	99.8	524.4	±	9.4	1.627	± 0.019
# 121	4.74E-06	4.41E-04	±	3.95E-03	-2.37E-01	±	7.93E-01	7.86E-04	±	3.47E-03	100.0	562.4	±	13.1	1.703	± 0.026
# 122	5.40E-06	4.90E-04	±	3.45E-03	6.38E-01	±	6.81E-01	-1.95E-03	±	3.26E-03	100.0	505.9	±	9.9	1.589	± 0.021
# 123	3.77E-06	-1.45E-02	±	4.85E-03	1.22E+00	±	1.00E+00	8.10E-03	±	4.65E-03	100.8	515.9	±	13.3	1.609	± 0.027
# 124	4.83E-06	-3.99E-03	±	4.02E-03	3.02E-01	±	7.61E-01	-3.99E-03	±	3.70E-03	100.2	533.1	±	12.9	1.645	± 0.026
# 125	4.54E-06	-2.47E-03	±	4.19E-03	1.55E+00	±	9.34E-01	2.16E-03	±	3.56E-03	100.1	538.9	±	12.5	1.656	± 0.025
# 126	3.73E-06	1.18E-02	±	5.22E-03	1.38E-02	±	9.84E-01	-5.64E-04	±	5.18E-03	99.4	566.1	±	12.8	1.710	± 0.025
# 127	4.42E-06	6.45E-03	±	4.32E-03	-2.90E-01	±	8.80E-01	-2.85E-03	±	3.57E-03	99.7	539.6	±	15.4	1.658	± 0.031
# 128	4.29E-06	5.05E-03	±	4.43E-03	-7.54E-01	±	8.50E-01	-2.29E-03	±	3.50E-03	99.7	537.5	±	15.7	1.654	± 0.032
# 129	3.18E-06	4.09E-03	±	6.12E-03	-4.53E-01	±	1.20E+00	3.93E-03	±	5.05E-03	99.8	545.5	±	18.3	1.670	± 0.037
# 130	3.82E-06	1.18E-02	±	4.92E-03	8.93E-03	±	9.44E-01	-1.06E-03	±	3.79E-03	99.3	522.9	±	14.0	1.624	± 0.029
# 131	3.96E-06	-4.73E-03	±	4.73E-03	-2.53E-01	±	9.34E-01	-1.55E-03	±	3.68E-03	100.2	559.4	±	14.8	1.697	± 0.029
# 132	4.75E-06	7.35E-03	±	3.97E-03	-1.01E+00	±	7.47E-01	2.99E-03	±	3.18E-03	99.6	545.9	±	11.5	1.671	± 0.023
# 133	4.15E-06	-4.36E-04	±	4.50E-03	1.58E-02	±	8.91E-01	1.22E-03	±	3.73E-03	100.0	581.9	±	19.7	1.741	± 0.038
# 134	3.96E-06	3.26E-04	±	4.82E-03	-5.57E-01	±	9.45E-01	-4.50E-03	±	4.55E-03	100.0	575.8	±	15.2	1.729	± 0.029
# 135	4.73E-06	1.90E-04	±	3.92E-03	7.60E-02	±	7.64E-01	2.06E-05	±	3.46E-03	100.0	552.1	±	12.4	1.683	± 0.025
# 136	4.04E-06	6.18E-03	±	4.70E-03	-5.46E-01	±	9.01E-01	-2.88E-03	±	4.11E-03	99.7	522.9	±	17.0	1.624	± 0.035
# 137	5.26E-06	-2.86E-03	±	3.63E-03	-1.09E-01	±	7.82E-01	-2.21E-03	±	3.52E-03	100.2	544.7	±	15.6	1.668	± 0.031
# 138	5.01E-06	-3.08E-03	±	3.86E-03	-5.00E-01	±	7.42E-01	1.33E-03	±	3.63E-03	100.2	545.8	±	11.9	1.670	± 0.024
# 139	4.21E-06	-2.02E-04	±	4.41E-03	4.73E-02	±	8.99E-01	-2.71E-03	±	4.14E-03	100.0	564.2	±	12.8	1.707	± 0.025
# 140	4.01E-06	3.95E-03	±	4.83E-03	-3.75E-01	±	9.95E-01	-2.89E-03	±	3.50E-03	99.8	569.5	±	14.1	1.717	± 0.027
# 141	4.09E-06	2.67E-03	±	4.62E-03	-2.31E-01	±	9.18E-01	-6.71E-03	±	4.03E-03	99.9	542.2	±	15.0	1.663	± 0.030
# 142	4.17E-06	2.27E-03	±	4.54E-03	3.46E-01	±	9.56E-01	-7.47E-03	±	4.25E-03	99.9	560.8	±	15.3	1.700	± 0.030
# 143	3.97E-06	4.65E-03	±	5.05E-03	1.99E-01	±	9.21E-01	-3.98E-04	±	4.62E-03	99.8	581.7	±	19.5	1.740	± 0.037
# 144	3.59E-06	9.46E-03	±	5.44E-03	-1.22E+00	±	1.01E+00	-3.59E-03	±	4.18E-03	99.5	542.2	±	17.8	1.663	± 0.036
# 145	4.04E-06	7.20E-03	±	4.74E-03	-5.75E-01	±	9.13E-01	6.79E-03	±	5.86E-03	99.6	590.0	±	17.7	1.756	± 0.034
												Age moyen			1.649	± 0.069

HP-45B(M8)

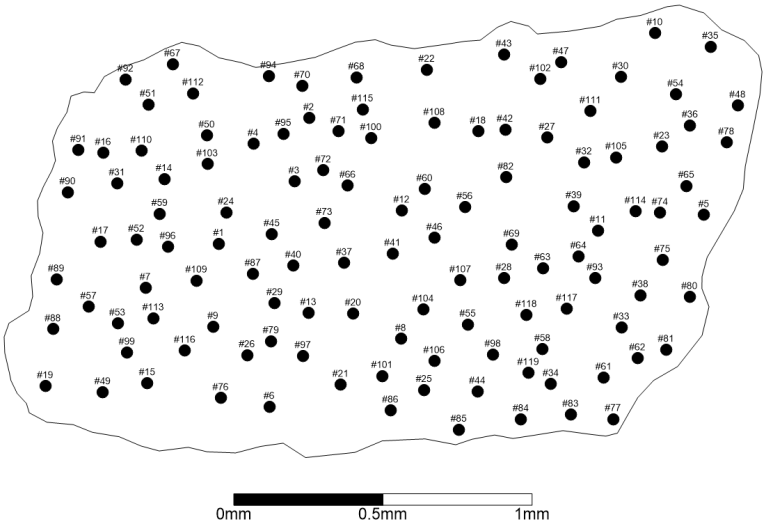


FIG. A.16 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-45B(M8).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	%$^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)	Age (Ga) (± 1σ)
	Echantillon	HP45B (M8)		J = .2706E-02 ± .2765E-04			
# 1	4.21E-06	-6.61E-03 ± 2.45E-03	-1.85E-01 ± 4.98E-01	2.12E-03 ± 6.06E-03	100.4	492.8 ± 5.8	1.529 ± 0.012
# 2	2.79E-06	2.27E-02 ± 6.56E-03	-1.15E+01 ± 6.32E+00	-1.40E-02 ± 9.83E-03	98.6	466.8 ± 8.3	1.473 ± 0.018
# 3	2.16E-06	3.09E+00 ± 5.54E-02	4.28E+00 ± 8.94E+00	-3.36E-02 ± 2.00E-02	37.7	551.5 ± 11.1	1.647 ± 0.022
# 4	2.25E-06	4.11E-01 ± 1.48E-02	8.78E-01 ± 8.35E+00	-1.50E-02 ± 1.23E-02	80.2	490.7 ± 11.0	1.524 ± 0.023
# 5	1.69E-06	1.20E-01 ± 1.13E-02	-1.01E+01 ± 1.12E+01	9.39E-04 ± 1.67E-02	92.0	408.0 ± 10.1	1.342 ± 0.023
# 6	1.94E-06	-2.76E-03 ± 1.09E-02	4.14E+00 ± 9.68E+00	1.01E-02 ± 1.39E-02	100.2	403.5 ± 11.0	1.332 ± 0.026
# 7	2.09E-06	1.49E-02 ± 9.49E-03	-9.80E+00 ± 8.41E+00	3.62E-03 ± 1.40E-02	99.1	489.0 ± 10.9	1.521 ± 0.023
# 8	2.55E-06	1.98E-01 ± 8.61E-03	-9.98E+00 ± 6.54E+00	-2.85E-03 ± 1.11E-02	89.4	492.8 ± 10.3	1.529 ± 0.022
# 9	2.43E-06	1.77E-02 ± 7.49E-03	-2.18E+00 ± 7.17E+00	5.88E-03 ± 1.12E-02	98.7	409.4 ± 7.2	1.345 ± 0.017
# 10	2.38E-06	4.70E-02 ± 8.40E-03	-6.13E+00 ± 7.12E+00	-3.66E-03 ± 1.12E-02	96.7	404.7 ± 8.2	1.334 ± 0.019
# 11	2.82E-06	1.43E-02 ± 7.31E-03	-6.27E+00 ± 5.83E+00	-7.76E-03 ± 9.73E-03	99.1	469.1 ± 7.2	1.478 ± 0.016
# 12	2.67E-06	1.41E+00 ± 2.74E-02	-5.08E+00 ± 6.40E+00	1.82E-02 ± 1.10E-02	53.7	484.4 ± 9.1	1.511 ± 0.019
# 13	2.60E-06	1.38E-02 ± 7.09E-03	7.38E+00 ± 7.72E+00	5.98E-03 ± 1.03E-02	99.1	451.1 ± 8.0	1.439 ± 0.018
# 14	2.61E-06	6.66E-03 ± 6.94E-03	-6.72E+00 ± 7.04E+00	-4.99E-03 ± 1.03E-02	99.6	485.0 ± 9.0	1.512 ± 0.019
# 15	2.25E-06	2.03E-03 ± 8.31E-03	-5.07E+00 ± 7.36E+00	9.21E-03 ± 1.22E-02	99.9	434.7 ± 9.1	1.403 ± 0.020
# 16	2.53E-06	4.09E-03 ± 8.50E-03	1.75E+00 ± 6.68E+00	1.82E-03 ± 1.09E-02	99.7	420.0 ± 7.9	1.370 ± 0.018
# 17	2.12E-06	1.04E-01 ± 9.99E-03	-1.21E+01 ± 8.46E+00	-7.74E-03 ± 1.38E-02	93.0	407.0 ± 8.9	1.340 ± 0.021
# 18	1.93E-06	2.42E-03 ± 1.31E-02	-1.12E+00 ± 8.95E+00	-1.30E-03 ± 1.38E-02	99.8	440.2 ± 13.0	1.415 ± 0.029
# 19	1.89E-06	1.61E-02 ± 1.27E-02	-3.14E+00 ± 9.27E+00	3.53E-03 ± 1.43E-02	98.9	419.2 ± 10.5	1.368 ± 0.024
# 20	2.18E-06	5.91E-03 ± 9.77E-03	-1.08E+01 ± 8.22E+00	3.44E-03 ± 1.24E-02	99.6	485.6 ± 11.1	1.513 ± 0.023
# 21	1.92E-06	-2.75E-02 ± 1.13E-02	1.77E+00 ± 9.98E+00	1.05E-02 ± 1.39E-02	101.8	448.1 ± 11.4	1.433 ± 0.025
# 22	2.62E-06	-8.14E-03 ± 8.32E-03	-4.95E+00 ± 6.60E+00	-7.20E-03 ± 1.05E-02	100.6	413.8 ± 8.3	1.355 ± 0.019
# 23	2.49E-06	-3.89E-03 ± 8.47E-03	-3.19E+00 ± 7.04E+00	-8.86E-03 ± 1.06E-02	100.2	476.8 ± 10.6	1.495 ± 0.023
# 24	2.60E-06	-3.36E-03 ± 8.50E-03	-1.85E+00 ± 7.17E+00	4.64E-03 ± 1.07E-02	100.2	494.4 ± 10.6	1.532 ± 0.022
# 25	2.26E-06	1.69E-01 ± 1.14E-02	-6.37E-01 ± 8.02E+00	-1.84E-03 ± 1.19E-02	90.0	447.9 ± 10.9	1.432 ± 0.024
# 26	2.65E-06	-3.06E-03 ± 8.59E-03	1.31E+00 ± 7.33E+00	-1.12E-03 ± 1.05E-02	100.2	421.2 ± 8.8	1.372 ± 0.020
# 27	2.56E-06	-8.06E-03 ± 7.97E-03	-4.93E+00 ± 7.03E+00	-1.15E-03 ± 1.06E-02	100.6	419.1 ± 8.7	1.367 ± 0.020
# 28	2.43E-06	2.30E-02 ± 8.78E-03	4.03E+00 ± 7.62E+00	-1.43E-02 ± 1.15E-02	98.7	510.5 ± 10.2	1.565 ± 0.021
# 29	2.27E-06	2.48E-02 ± 7.70E-03	7.66E+00 ± 7.98E+00	-2.48E-02 ± 1.17E-02	98.5	474.7 ± 7.6	1.490 ± 0.016
# 30	2.50E-06	5.69E-03 ± 7.36E-03	1.34E+00 ± 7.31E+00	-1.13E-02 ± 1.09E-02	99.6	407.1 ± 6.0	1.340 ± 0.014
# 31	1.97E-06	-3.39E-03 ± 9.91E-03	1.12E+00 ± 8.99E+00	-3.06E-03 ± 1.34E-02	100.2	431.0 ± 7.3	1.395 ± 0.016
# 32	2.31E-06	-1.49E-02 ± 7.46E-03	-2.33E+00 ± 8.09E+00	-1.45E-02 ± 1.13E-02	100.9	466.8 ± 9.1	1.473 ± 0.020
# 33	2.16E-06	-5.02E-03 ± 7.47E-03	1.56E+00 ± 8.85E+00	-8.47E-03 ± 1.23E-02	100.3	502.5 ± 8.2	1.549 ± 0.017
# 34	2.16E-06	1.64E-02 ± 8.45E-03	-4.63E+00 ± 8.20E+00	-1.43E-02 ± 1.20E-02	99.0	459.8 ± 7.2	1.458 ± 0.016
# 35	2.44E-06	7.53E-03 ± 7.17E-03	4.40E+00 ± 7.59E+00	-9.81E-03 ± 1.08E-02	99.5	444.0 ± 7.0	1.424 ± 0.016

# 36	2.21E-06	-1.05E-03	±	7.92E-03	4.89E+00	±	8.20E+00	-2.41E-03	±	1.19E-02	100.1	437.6	±	6.5	1.409	± 0.015
# 37	2.47E-06	1.70E-02	±	9.09E-03	-5.82E+00	±	7.45E+00	-7.74E-03	±	1.07E-02	98.9	457.2	±	9.2	1.453	± 0.020
# 38	2.23E-06	-2.33E-02	±	7.80E-03	7.21E+00	±	8.34E+00	4.60E-03	±	1.28E-02	101.5	473.5	±	6.9	1.488	± 0.015
# 39	2.23E-06	-2.18E-02	±	7.57E-03	-9.07E+00	±	8.13E+00	-3.11E-03	±	1.16E-02	101.4	453.8	±	8.6	1.445	± 0.019
# 40	1.85E-06	4.16E-03	±	5.27E-03	6.43E-02	±	9.80E-02	-5.84E-03	±	6.62E-03	99.8	491.7	±	16.7	1.526	± 0.035
# 41	1.85E-06	3.42E-03	±	5.99E-03	-2.50E-02	±	9.27E-02	-5.76E-03	±	6.58E-03	99.8	500.2	±	22.3	1.544	± 0.046
# 42	2.13E-06	7.36E-03	±	4.65E-03	-7.12E-03	±	9.23E-02	2.81E-03	±	5.91E-03	99.5	440.1	±	13.7	1.415	± 0.031
# 43	2.52E-06	7.89E-03	±	4.27E-03	3.46E-02	±	6.84E-02	-6.68E-03	±	5.25E-03	99.4	417.0	±	12.1	1.363	± 0.028
# 44	2.36E-06	1.06E-02	±	5.02E-03	2.62E-02	±	8.08E-02	1.50E-03	±	6.81E-03	99.3	473.2	±	12.2	1.487	± 0.026
# 45	2.59E-06	2.88E-03	±	3.79E-03	8.83E-02	±	7.53E-02	-2.97E-03	±	5.00E-03	99.8	510.8	±	11.5	1.566	± 0.024
# 46	2.70E-06	3.80E-03	±	4.08E-03	1.75E-02	±	6.83E-02	-2.51E-03	±	4.73E-03	99.8	477.2	±	10.3	1.496	± 0.022
# 47	2.43E-06	5.18E-03	±	4.53E-03	4.10E-02	±	7.19E-02	-6.53E-03	±	5.12E-03	99.6	421.1	±	8.3	1.372	± 0.019
# 48	1.41E-06	-3.41E-03	±	7.65E-03	7.34E-02	±	1.24E-01	-1.66E-03	±	8.47E-03	100.3	394.9	±	11.1	1.311	± 0.026
# 49	2.63E-06	5.97E-05	±	4.26E-03	6.58E-02	±	6.73E-02	6.74E-04	±	4.92E-03	100.0	479.6	±	12.9	1.501	± 0.027
# 50	2.64E-06	-3.57E-03	±	4.25E-03	4.04E-02	±	6.78E-02	-7.55E-03	±	4.71E-03	100.2	512.3	±	11.2	1.569	± 0.023
# 51	3.19E-06	5.62E-04	±	3.49E-03	5.17E-02	±	6.99E-02	-8.19E-03	±	4.45E-03	100.0	422.2	±	13.6	1.375	± 0.031
# 52	3.20E-06	6.02E-03	±	3.20E-03	-1.32E-02	±	5.31E-02	8.15E-04	±	4.71E-03	99.6	441.0	±	7.0	1.417	± 0.016
# 53	2.47E-06	1.22E-02	±	4.50E-03	-3.96E-02	±	7.03E-02	-3.78E-03	±	5.90E-03	99.3	499.9	±	12.9	1.543	± 0.027
# 54	1.92E-06	-2.26E-04	±	7.11E-03	4.86E-02	±	1.01E-01	-5.47E-04	±	6.83E-03	100.0	472.6	±	13.2	1.486	± 0.028
# 55	1.92E-06	-8.97E-04	±	6.38E-03	-1.95E-02	±	9.55E-02	-7.38E-03	±	6.24E-03	100.1	515.0	±	11.6	1.574	± 0.024
# 56	2.02E-06	-6.40E-03	±	6.20E-03	1.23E-01	±	9.04E-02	-5.92E-03	±	6.58E-03	100.4	451.4	±	10.5	1.440	± 0.023
# 57	2.17E-06	6.60E-03	±	5.99E-03	9.52E-02	±	8.08E-02	-3.09E-03	±	5.64E-03	99.6	440.3	±	9.9	1.415	± 0.022
# 58	2.37E-06	2.94E-03	±	5.53E-03	7.51E-02	±	7.26E-02	-5.75E-03	±	5.26E-03	99.8	509.5	±	9.2	1.563	± 0.019
# 59	2.47E-06	5.32E-04	±	5.49E-03	1.40E-02	±	7.08E-02	-2.31E-03	±	5.15E-03	100.0	483.1	±	9.5	1.508	± 0.020
# 60	2.60E-06	6.25E-04	±	4.89E-03	8.73E-03	±	7.62E-02	2.63E-03	±	4.96E-03	100.0	452.8	±	8.7	1.443	± 0.019
# 61	3.58E-06	3.68E-03	±	3.51E-03	-1.99E-02	±	4.77E-02	-4.48E-03	±	3.64E-03	99.7	400.1	±	4.9	1.323	± 0.012
# 62	2.48E-06	9.15E-03	±	5.17E-03	-2.41E-02	±	6.96E-02	-2.61E-03	±	5.09E-03	99.4	454.4	±	5.9	1.446	± 0.013
# 63	2.54E-06	5.05E-03	±	5.08E-03	-2.24E-02	±	7.18E-02	1.47E-05	±	5.65E-03	99.7	484.0	±	9.0	1.510	± 0.019
# 64	2.61E-06	3.45E-03	±	4.85E-03	-3.65E-02	±	6.97E-02	5.56E-03	±	5.09E-03	99.8	475.7	±	7.1	1.492	± 0.015
# 65	2.69E-06	4.98E-03	±	4.68E-03	-7.77E-02	±	6.07E-02	2.96E-03	±	4.69E-03	99.7	446.8	±	5.9	1.430	± 0.013
# 66	8.57E-07	3.15E-01	±	3.85E-02	-1.47E-01	±	1.70E-01	-1.31E-02	±	2.51E-02	85.6	552.2	±	28.2	1.649	± 0.055
# 67	1.18E-06	3.24E-02	±	2.52E-02	-4.67E-02	±	1.30E-01	-8.94E-03	±	1.73E-02	97.8	427.3	±	18.3	1.386	± 0.041
# 68	1.28E-06	-2.77E-02	±	2.32E-02	2.43E-02	±	1.16E-01	2.93E-03	±	1.56E-02	102.0	425.5	±	21.0	1.382	± 0.048
# 69	1.03E-06	3.79E-03	±	2.94E-02	-9.38E-02	±	1.56E-01	2.25E-02	±	2.06E-02	99.8	462.2	±	27.5	1.463	± 0.060
# 70	1.50E-06	-1.01E-02	±	1.97E-02	1.24E-01	±	1.08E-01	-4.32E-03	±	1.31E-02	100.7	420.5	±	13.2	1.371	± 0.030
# 71	1.43E-06	-5.41E-04	±	2.13E-02	1.52E-01	±	1.12E-01	1.28E-02	±	1.42E-02	100.0	503.8	±	16.9	1.551	± 0.035
# 72	1.65E-06	4.84E-02	±	1.80E-02	-1.97E-02	±	1.10E-01	3.46E-03	±	1.29E-02	97.2	504.5	±	14.7	1.553	± 0.030
# 73	1.58E-06	3.90E-03	±	1.86E-02	9.51E-02	±	9.52E-02	1.91E-03	±	1.44E-02	99.8	500.1	±	13.9	1.544	± 0.029
# 74	1.72E-06	-3.93E-03	±	1.75E-02	2.63E-02	±	9.03E-02	2.84E-03	±	1.41E-02	100.3	459.6	±	17.8	1.458	± 0.039
# 75	1.12E-06	3.43E-02	±	1.88E-02	-7.87E-02	±	1.38E-01	9.83E-03	±	1.81E-02	97.9	461.2	±	25.0	1.461	± 0.054
# 76	1.03E-06	4.19E-02	±	1.93E-02	2.18E-01	±	1.52E-01	-3.82E-03	±	1.94E-02	97.0	404.8	±	27.4	1.334	± 0.064
# 77	2.22E-06	6.92E-03	±	9.18E-03	7.03E-02	±	8.60E-02	-5.28E-03	±	8.64E-03	99.5	392.7	±	8.8	1.306	± 0.021
# 78	2.92E-06	1.02E-02	±	6.76E-03	-2.75E-02	±	5.44E-02	-4.79E-03	±	8.40E-03	99.2	391.5	±	7.5	1.303	± 0.018
# 79	1.95E-06	2.24E-03	±	1.09E-02	3.04E-02	±	7.68E-02	1.17E-02	±	1.05E-02	99.8	407.9	±	10.9	1.342	± 0.025
# 80	1.94E-06	4.09E-03	±	1.01E-02	1.01E-02	±	9.12E-02	-1.09E-02	±	1.01E-02	99.7	396.4	±	11.7	1.315	± 0.028
# 81	1.95E-06	-3.55E-03	±	1.02E-02	-6.53E-03	±	7.85E-02	1.66E-03	±	1.01E-02	100.3	393.8	±	12.4	1.309	± 0.029
# 82	1.87E-06	1.11E-02	±	1.08E-02	-3.53E-02	±	8.28E-02	6.67E-03	±	1.08E-02	99.2	422.8	±	16.6	1.376	± 0.038
# 83	1.81E-06	5.52E-03	±	1.11E-02	5.48E-02	±	8.63E-02	-6.08E-03	±	1.07E-02	99.6	417.0	±	16.9	1.363	± 0.039
# 84	1.79E-06	-2.00E-02	±	1.11E-02	4.44E-02	±	8.45E-02	5.23E-03	±	1.13E-02	101.4	427.9	±	13.1	1.387	± 0.030
# 85	1.85E-06	4.18E-03	±	1.10E-02	-1.67E-02	±	8.17E-02	-2.50E-03	±	1.10E-02	99.7	413.1	±	15.1	1.354	± 0.035
# 86	1.56E-06	2.72E-01	±	1.87E-02	1.14E-01	±	1.00E-01	1.58E-03	±	1.50E-02	83.4	402.3	±	16.5	1.329	± 0.039
# 87	1.27E-06	-9.46E-03	±	1.01E-02	-5.11E-02	±	1.20E-01	-1.83E-02	±	1.47E-02	100.6	478.6	±	26.9	1.499	± 0.057
# 88	1.54E-06	-1.40E-03	±	6.02E-03	1.29E-02	±	1.03E-01	7.81E-03	±	1.40E-02	100.1	438.7	±	17.1	1.412	± 0.038
# 89	1.33E-06	-3.60E-03	±	6.64E-03	-4.78E-02	±	1.11E-01	9.51E-03	±	1.47E-02	100.3	423.6	±	19.1	1.378	± 0.044
# 90	9.93E-07	-2.87E-02	±	9.32E-03	-1.90E-01	±	1.50E-01	2.88E-02	±	2.04E-02	102.1	405.6	±	26.3	1.336	± 0.061
# 91	2.19E-06	1.08E-02	±	3.81E-03	1.33E-03	±	7.58E-02	-1.38E-02	±	8.25E-03	99.2	399.7	±	11.0	1.323	± 0.026
# 92	1.69E-06	1.82E-03	±	5.54E-03	-3.42E-02	±	8.83E-02	2.81E-02	±	1.61E-02	99.9	429.6	±	13.8	1.391	± 0.031
# 93	1.53E-06	1.46E-02	±	5.32E-03	-3.65E-02	±	1.06E-01	1.84E-03	±	1.20E-02	99.1	486.1	±	25.7	1.515	± 0.054
# 94	1.63E-06	1.18E-02	±	1.34E-02	-9.23E-02	±	9.17E-02	-1.95E-02	±	1.15E-02	99.2	432.8	±	17.4	1.399	± 0.039
# 95	1.69E-06	-9.82E-03	±	1.36E-02	-3.14E-02	±	8.96E-02	-3.11E-03	±	1.09E-02	100.5	533.3	±	21.6	1.611	± 0.043
# 96	1.68E-06	3.20E-02	±	1.31E-02	5.72E-02	±	9.33E-02	5.82E-03	±	1.30E-02	98.0	473.5	±	17.3	1.488	± 0.037
# 97	1.83E-06	-7.95E-03	±	1.26E-02	-6.75E-04	±	8.68E-02	2.20E-03	±	1.05E-02	100.5	433.5	±	20.3	1.400	± 0.046
# 98	1.34E-06	-5.40E-03	±	1.71E-02	-4.42E-02	±	1.14E-01	1.93E-02	±	1.48E-02	100.3	524.1	±	23.7	1.593	± 0.048
# 99	2.01E-06	9.59E-03	±	1.09E-02	-7.32E-02	±	7.57E-02	-1.51E-02	±	9.56E-03	99.4	496.0	±	14.3	1.535	± 0.030
# 100	1.48E-06	1.20E-02	±	1.48E-02	-6.19E-02	±	1.01E-01	6.06E-04	±	1.31E-02	99.3	487.6	±	21.3	1.518	± 0.045
# 101	2.01E-06	9.05E-03	±	1.10E-02	-7.26E-02	±	8.28E-02	4.56E-03	±	1.05E-02	99.4	431.2	±	14.9	1.395	± 0.034

# 102	2.24E-06	-3.33E-03	±	1.02E-02	3.98E-02	±	6.76E-02	-2.66E-03	±	8.75E-03	100.2	417.9	±	16.5	1.365	± 0.038
# 103	2.05E-06	-1.13E-03	±	1.06E-02	-4.60E-02	±	7.58E-02	-2.87E-03	±	9.12E-03	100.1	509.5	±	14.9	1.563	± 0.031
# 104	2.19E-06	8.38E-03	±	1.06E-02	-3.61E-02	±	6.91E-02	3.19E-03	±	9.34E-03	99.5	494.6	±	14.8	1.532	± 0.031
# 105	2.00E-06	3.96E-04	±	1.11E-02	4.10E-02	±	7.74E-02	1.06E-02	±	1.10E-02	100.0	431.0	±	11.0	1.395	± 0.025
# 106	1.87E-06	-7.05E-03	±	1.21E-02	4.50E-02	±	8.37E-02	7.10E-03	±	1.00E-02	100.4	512.1	±	14.7	1.569	± 0.030
# 107	1.35E-06	8.18E-03	±	1.20E-02	-1.78E-01	±	1.11E-01	-1.38E-02	±	1.33E-02	99.5	504.4	±	26.0	1.553	± 0.054
# 108	1.52E-06	2.61E-03	±	1.03E-02	3.21E-02	±	1.01E-01	9.20E-03	±	1.34E-02	99.8	461.4	±	24.6	1.462	± 0.053
# 109	1.77E-06	4.04E-02	±	9.25E-03	-3.73E-02	±	8.94E-02	5.11E-03	±	1.08E-02	97.4	438.0	±	15.9	1.410	± 0.035
# 110	1.70E-06	7.76E-03	±	1.01E-02	-1.19E-01	±	9.05E-02	-2.08E-03	±	1.09E-02	99.5	428.2	±	17.1	1.388	± 0.039
# 111	1.95E-06	7.36E-03	±	8.93E-03	-1.03E-01	±	7.69E-02	-8.10E-03	±	9.99E-03	99.5	401.9	±	16.0	1.328	± 0.037
# 112	1.60E-06	7.65E-03	±	9.87E-03	-6.35E-02	±	9.95E-02	7.46E-03	±	1.25E-02	99.5	469.3	±	17.3	1.479	± 0.037
# 113	1.73E-06	1.65E-02	±	1.02E-02	-3.76E-03	±	9.14E-02	-3.20E-03	±	1.06E-02	99.0	485.2	±	17.4	1.513	± 0.037
# 114	1.74E-06	8.26E-03	±	1.04E-02	-3.07E-02	±	9.37E-02	-2.37E-03	±	1.13E-02	99.5	461.1	±	15.5	1.461	± 0.034
# 115	1.67E-06	-4.50E-03	±	1.03E-02	-6.62E-02	±	9.61E-02	1.52E-03	±	1.09E-02	100.3	465.6	±	17.4	1.471	± 0.038
# 116	1.76E-06	2.97E-04	±	8.78E-03	-2.59E-02	±	9.06E-02	-3.91E-03	±	1.04E-02	100.0	475.6	±	27.2	1.492	± 0.058
# 117	1.67E-06	8.41E-05	±	9.70E-03	-8.59E-02	±	8.64E-02	1.20E-02	±	1.28E-02	100.0	502.4	±	25.5	1.549	± 0.053
# 118	1.79E-06	1.54E-03	±	9.60E-03	-1.60E-02	±	8.39E-02	-1.09E-03	±	1.03E-02	99.9	503.7	±	19.5	1.551	± 0.040
# 119	1.38E-06	3.99E-02	±	1.24E-02	-7.36E-02	±	1.09E-01	-1.30E-02	±	1.32E-02	97.9	558.7	±	26.7	1.662	± 0.052
												Age moyen			1.450	± 0.086

HP-2A(M6)

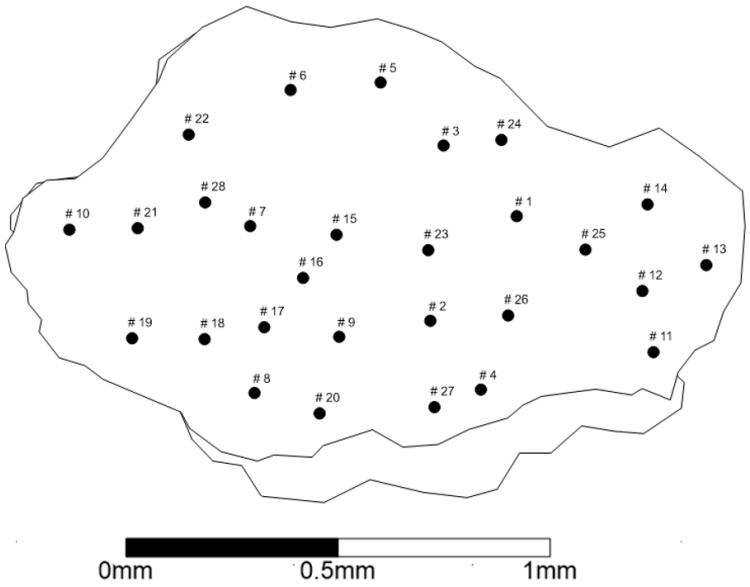


FIG. A.17 – *Distribution des points d'ablation dans le grain HP-2A(M6).*

Spot #	$^{39}Ar_K$ (V)	$^{36}Ar_{atm}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{37}Ar_{Ca}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$^{38}Ar_{Cl}/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			$\%^{40}Ar^*$	$^{40}Ar^*/^{39}Ar_K$ (± 1σ)			Age (Ga) (± 1σ)	
	Echantillon	HP-2A (M6)						J = .2698E-02 ± .2757E-04								
# 1	1.88E-06	8.18E-03	±	7.12E-03	-1.32E+00	±	5.88E-01	-6.98E-03	±	7.62E-03	99.4	423.2	±	8.3	1.374	± 0.019
# 2	1.78E-06	8.34E-03	±	7.65E-03	-2.75E-01	±	6.72E-01	-1.99E-03	±	7.19E-03	99.5	459.8	±	12.2	1.455	± 0.026
# 3	2.10E-06	6.29E-03	±	6.69E-03	-4.27E-01	±	6.48E-01	5.30E-03	±	6.46E-03	99.6	442.3	±	8.6	1.417	± 0.019
# 4	2.47E-06	9.22E-03	±	6.00E-03	-9.12E-01	±	4.56E-01	-4.48E-03	±	5.57E-03	99.3	389.5	±	6.0	1.296	± 0.014
# 5	2.86E-06	2.39E-02	±	4.88E-03	-6.68E-01	±	3.81E-01	-5.31E-03	±	4.71E-03	98.3	413.4	±	6.9	1.352	± 0.016
# 6	2.61E-06	2.50E-02	±	5.74E-03	-8.02E-01	±	4.02E-01	-7.90E-03	±	5.03E-03	98.2	397.0	±	6.4	1.314	± 0.015
# 7	3.22E-06	7.16E-03	±	4.12E-03	-1.83E-02	±	3.55E-01	-5.11E-03	±	3.99E-03	99.5	458.1	±	7.3	1.452	± 0.016
# 8	3.53E-06	3.23E-02	±	3.93E-03	-3.57E-01	±	3.04E-01	-6.99E-03	±	4.96E-03	97.6	387.5	±	6.1	1.291	± 0.014

# 9	2.95E-06	8.76E-03	±	4.66E-03	-2.63E-01	±	4.02E-01	8.10E-04	±	4.49E-03	99.4	446.2	±	7.5	1.426	± 0.017
# 10	3.17E-06	1.55E-02	±	4.54E-03	-4.09E-01	±	3.57E-01	-4.63E-03	±	4.47E-03	98.9	414.4	±	7.2	1.354	± 0.016
# 11	2.57E-06	1.92E-02	±	5.23E-03	-3.32E-03	±	4.21E-01	-6.39E-03	±	4.84E-03	98.7	444.7	±	8.7	1.422	± 0.019
# 12	2.52E-06	-2.34E-03	±	5.64E-03	-9.36E-01	±	4.23E-01	1.76E-03	±	5.74E-03	100.1	489.6	±	10.3	1.519	± 0.022
# 13	3.29E-06	-2.29E-05	±	4.47E-03	-7.18E-01	±	3.59E-01	1.72E-03	±	4.82E-03	100.0	429.3	±	8.1	1.388	± 0.018
# 14	3.00E-06	-5.63E-03	±	4.45E-03	-9.19E-01	±	3.64E-01	1.11E-03	±	4.65E-03	100.4	395.6	±	5.8	1.310	± 0.014
# 15	2.64E-06	-1.84E-02	±	1.24E-02	-9.71E-01	±	7.62E-01	8.82E-03	±	1.04E-02	101.1	481.8	±	13.0	1.503	± 0.028
# 16	3.41E-06	-1.30E-02	±	9.32E-03	1.17E-01	±	5.90E-01	7.20E-03	±	7.79E-03	100.8	460.3	±	9.4	1.457	± 0.020
# 17	4.11E-06	-4.85E-03	±	7.69E-03	-3.81E-01	±	4.70E-01	-2.87E-03	±	7.01E-03	100.3	426.2	±	7.8	1.381	± 0.018
# 18	4.49E-06	7.78E-04	±	7.00E-03	-2.55E-01	±	4.20E-01	-5.10E-03	±	6.70E-03	100.0	424.8	±	7.9	1.378	± 0.018
# 19	3.68E-06	4.15E-04	±	8.74E-03	-1.33E-01	±	4.83E-01	-2.22E-03	±	7.23E-03	100.0	394.6	±	8.0	1.308	± 0.019
# 20	3.67E-06	8.46E-03	±	9.30E-03	-2.37E-01	±	5.98E-01	-2.38E-03	±	7.94E-03	99.4	414.4	±	6.3	1.354	± 0.015
# 21	4.51E-06	6.09E-03	±	7.32E-03	-1.12E-01	±	5.25E-01	-4.57E-03	±	6.40E-03	99.6	479.1	±	5.9	1.497	± 0.012
# 22	4.88E-06	4.59E-02	±	6.72E-03	2.63E-01	±	4.43E-01	1.56E-04	±	5.52E-03	96.9	418.9	±	4.8	1.364	± 0.011
# 23	3.66E-06	-7.22E-03	±	9.20E-03	1.56E-01	±	6.15E-01	3.02E-04	±	8.17E-03	100.4	484.7	±	7.1	1.509	± 0.015
# 24	3.48E-06	1.48E-02	±	9.69E-03	6.68E-01	±	6.47E-01	-7.59E-03	±	7.52E-03	99.0	417.8	±	8.6	1.362	± 0.020
# 25	3.60E-06	1.29E-02	±	9.10E-03	-2.44E-01	±	6.13E-01	5.11E-03	±	7.91E-03	99.1	428.8	±	6.7	1.387	± 0.015
# 26	3.59E-06	1.28E-02	±	9.36E-03	2.05E-01	±	6.13E-01	1.55E-03	±	8.08E-03	99.1	424.7	±	7.4	1.377	± 0.017
# 27	3.73E-06	-7.22E-04	±	8.93E-03	3.07E-01	±	5.86E-01	-2.24E-03	±	7.32E-03	100.1	397.0	±	6.4	1.314	± 0.015
# 28	3.76E-06	9.84E-04	±	8.48E-03	7.59E-01	±	6.27E-01	-3.36E-03	±	7.20E-03	99.9	461.5	±	8.0	1.459	± 0.017
												Age moyen			1.394	± 0.068

Annexe B

Analyses chimiques

B.1 Techniques utilisées

B.1.1 Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) produit des images d'un échantillon en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisé. L'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon produit divers signaux, notamment des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des rayons X. Ces signaux sont analysés par des détecteurs spécifiés et fournissent diverses informations sur l'échantillon (Fig. B.1). Des rayons X sont émis lorsque le faisceau d'électrons éjecte un électron de la couche interne des atomes. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'énergie des rayons X est mesurée par un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et est utilisée pour identifier et mesurer l'abondance des éléments dans l'échantillon et cartographier leur distribution. Dans cette thèse, l'analyse EDS a été menée au CIMAP (Caen, France) à l'aide d'une microscopie électronique à balayage à émission de champ FEI Helios Nanolab 660 (FE-SEM), équipée de détecteurs de rayons X à dispersion d'énergie.

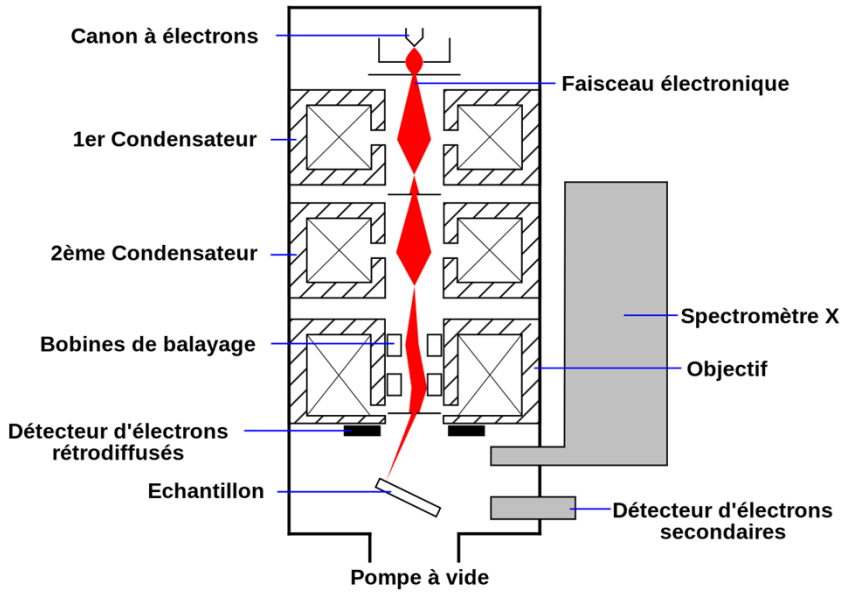


FIG. B.1 – *Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS » (à dispersion d'énergie).*

B.1.2 Microsonde électronique

Le principe de la microsonde électronique est similaire à celui du MEB : un micro-volume d'un échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons focalisé et l'interaction des électrons avec les atomes de l'échantillon émet des photons X à un angle spécifique pour chaque élément. Les longueurs d'onde de ces rayons X étant caractéristiques de l'espèce émettrice, la composition de l'échantillon est identifiée par enregistrement des spectres WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Les spectromètres WDS fonctionnent selon la loi de Bragg et utilisent divers monocristaux mobiles comme monochromateurs. Les analyses ponctuelles à la microsonde électronique ont été réalisées l'Institut des sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) à l'aide d'un CAMECA SX FIVE, sous la supervision de Ida Di-Carlo.

B.2 Tableaux d'analyses ponctuelles (microsonde)

HP-10D

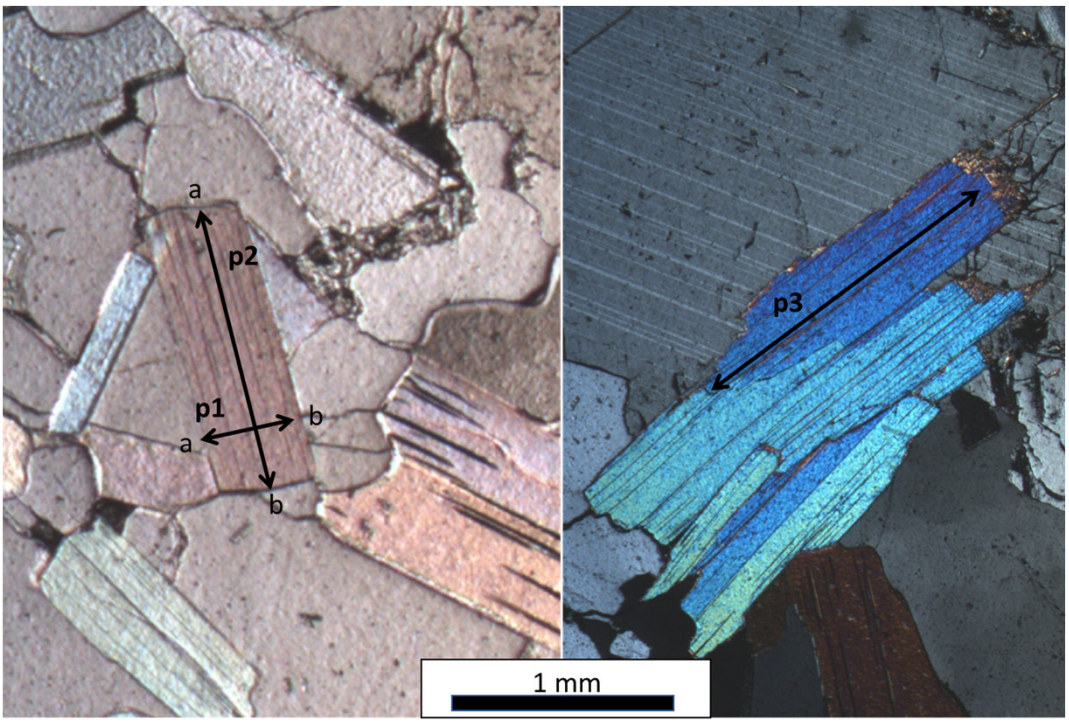


FIG. B.2 – *Localisation des profils dans la lame mince de l'échantillon HP-10D.*

Echantillon	Distance (µm)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	MnO	FeO	F	TiO_2	Total
HP-10D (p1)	6.40	0.50	0.70	34.31	44.94	10.48	0.05	1.59	0.10	0.24	92.89
HP-10D (p1)	12.80	0.45	0.70	33.97	46.03	10.48	0.00	1.65	0.00	0.17	93.45
HP-10D (p1)	19.21	0.54	0.69	33.96	46.60	10.58	0.02	1.92	0.00	0.23	94.54
HP-10D (p1)	25.61	0.47	0.64	34.50	46.10	10.51	0.03	1.78	0.03	0.20	94.26
HP-10D (p1)	32.01	0.55	0.70	34.69	46.20	10.65	0.02	1.86	0.04	0.20	94.93
HP-10D (p1)	38.41	0.53	0.67	34.20	46.57	10.76	0.06	1.63	0.02	0.15	94.59
HP-10D (p1)	44.81	0.49	0.74	33.83	45.87	10.73	0.00	1.58	0.08	0.23	93.56
HP-10D (p1)	51.22	0.58	0.73	34.24	46.78	10.80	0.00	1.67	0.07	0.20	95.06
HP-10D (p1)	57.62	0.50	0.72	33.85	46.55	10.68	0.00	1.61	0.00	0.22	94.14
HP-10D (p1)	64.02	0.51	0.73	33.69	46.40	10.87	0.00	1.50	0.00	0.16	93.86
HP-10D (p1)	70.42	0.47	0.74	34.08	46.78	10.68	0.00	1.42	0.01	0.21	94.40
HP-10D (p1)	76.82	0.48	0.70	33.81	46.28	10.93	0.00	1.70	0.00	0.23	94.13
HP-10D (p1)	83.23	0.52	0.71	34.15	46.04	10.63	0.00	1.68	0.00	0.17	93.92
HP-10D (p1)	89.63	0.36	0.67	33.88	46.16	10.80	0.12	1.70	0.04	0.22	93.94
HP-10D (p1)	96.03	0.31	0.73	34.29	46.77	10.80	0.00	1.60	0.09	0.26	94.85
HP-10D (p1)	102.43	0.31	0.66	33.54	45.30	10.74	0.03	1.64	0.07	0.21	92.51
HP-10D (p1)	108.83	0.29	0.71	33.55	47.13	10.86	0.06	1.55	0.10	0.25	94.52
HP-10D (p1)	115.24	0.30	0.67	33.93	45.26	10.68	0.02	1.76	0.06	0.21	92.90
HP-10D (p1)	121.64	0.36	0.69	34.28	46.22	10.92	0.05	1.77	0.03	0.20	94.53
HP-10D (p1)	128.04	0.36	0.68	34.06	45.51	10.83	0.00	1.79	0.11	0.21	93.54
HP-10D (p1)	134.44	0.33	0.77	34.26	45.93	10.77	0.00	1.62	0.00	0.24	93.93
HP-10D (p1)	140.84	0.36	0.68	34.17	46.75	10.87	0.00	1.87	0.04	0.23	94.96
HP-10D (p1)	147.25	0.35	0.66	34.40	46.30	11.03	0.09	1.81	0.03	0.20	94.87
HP-10D (p1)	153.65	0.33	0.66	34.26	46.52	10.94	0.00	1.74	0.08	0.21	94.74

HP-10D (p1)	160.05	0.30	0.61	34.32	45.91	10.94	0.11	1.77	0.04	0.21	94.22
HP-10D (p1)	166.45	0.34	0.64	34.13	46.40	10.56	0.09	1.58	0.09	0.18	94.01
HP-10D (p1)	172.85	0.40	0.69	34.04	46.57	10.82	0.00	1.66	0.01	0.29	94.47
HP-10D (p1)	179.26	0.43	0.66	34.26	46.69	10.76	0.03	1.77	0.05	0.29	94.94
HP-10D (p1)	185.66	0.49	0.60	34.55	45.86	10.64	0.00	1.59	0.14	0.27	94.14
HP-10D (p2)	9.38	0.27	0.56	34.49	46.18	10.80	0.01	1.76	0.00	0.24	94.30
HP-10D (p2)	18.75	0.29	0.60	33.79	46.54	10.85	0.02	1.70	0.04	0.24	94.07
HP-10D (p2)	28.13	0.33	0.58	34.33	45.97	10.95	0.12	1.80	0.03	0.22	94.34
HP-10D (p2)	37.51	0.30	0.60	34.31	46.34	10.85	0.12	1.88	0.00	0.21	94.62
HP-10D (p2)	46.88	0.34	0.62	33.94	45.55	10.69	0.06	1.67	0.00	0.21	93.08
HP-10D (p2)	56.26	0.37	0.58	33.99	46.08	11.00	0.03	1.78	0.05	0.24	94.12
HP-10D (p2)	65.63	0.33	0.63	34.70	46.73	10.74	0.00	1.68	0.07	0.26	95.16
HP-10D (p2)	84.39	0.28	0.62	34.46	46.32	10.86	0.04	1.81	0.04	0.20	94.63
HP-10D (p2)	93.76	0.35	0.62	34.48	46.51	10.68	0.08	1.90	0.01	0.18	94.82
HP-10D (p2)	103.14	0.41	0.63	34.59	45.28	10.80	0.09	1.68	0.02	0.19	93.69
HP-10D (p2)	112.52	0.35	0.59	34.34	46.19	10.76	0.00	1.63	0.05	0.26	94.18
HP-10D (p2)	121.89	0.38	0.61	34.36	46.37	10.58	0.08	1.84	0.00	0.18	94.40
HP-10D (p2)	131.27	0.42	0.60	34.74	45.83	10.47	0.09	1.68	0.05	0.23	94.10
HP-10D (p2)	140.65	0.36	0.59	34.30	46.50	10.81	0.00	1.56	0.09	0.20	94.41
HP-10D (p2)	150.02	0.45	0.60	34.32	46.30	10.83	0.02	1.62	0.02	0.22	94.38
HP-10D (p2)	159.40	0.42	0.61	34.60	45.67	10.55	0.00	1.64	0.00	0.27	93.77
HP-10D (p2)	168.77	0.43	0.57	34.52	45.75	10.71	0.12	1.68	0.03	0.22	94.03
HP-10D (p2)	178.15	0.46	0.58	34.70	46.02	10.65	0.10	1.68	0.00	0.24	94.43
HP-10D (p2)	187.53	0.47	0.55	34.70	46.79	10.72	0.00	1.56	0.00	0.24	95.02
HP-10D (p2)	196.90	0.39	0.61	34.85	46.37	10.44	0.05	1.31	0.00	0.19	94.22
HP-10D (p2)	206.28	0.42	0.60	34.44	46.90	10.75	0.00	1.43	0.03	0.20	94.78
HP-10D (p2)	215.66	0.46	0.63	34.48	46.32	10.47	0.05	1.69	0.00	0.20	94.30
HP-10D (p2)	225.03	0.41	0.69	33.96	45.87	10.33	0.04	1.82	0.09	0.21	93.42
HP-10D (p2)	234.41	0.42	0.67	34.53	46.53	10.50	0.05	1.60	0.12	0.22	94.66
HP-10D (p2)	243.79	0.45	0.67	34.12	46.13	10.67	0.00	1.65	0.05	0.22	93.96
HP-10D (p2)	253.16	0.41	0.63	33.83	46.31	10.66	0.06	1.81	0.09	0.26	94.06
HP-10D (p2)	262.54	0.49	0.72	34.17	46.88	10.68	0.04	1.69	0.07	0.22	94.96
HP-10D (p2)	271.92	0.38	0.68	33.99	45.98	10.74	0.00	1.59	0.12	0.20	93.68
HP-10D (p2)	281.29	0.39	0.78	33.73	45.85	10.91	0.00	1.87	0.02	0.24	93.79
HP-10D (p2)	290.67	0.33	0.71	33.92	46.69	10.67	0.00	2.03	0.02	0.24	94.61
HP-10D (p2)	300.04	0.39	0.71	34.59	46.76	10.95	0.09	1.82	0.10	0.22	95.63
HP-10D (p2)	309.42	0.38	0.63	34.25	46.27	10.62	0.09	1.86	0.02	0.21	94.34
HP-10D (p2)	318.80	0.37	0.71	34.16	46.66	10.93	0.01	1.82	0.16	0.23	95.05
HP-10D (p2)	328.17	0.32	0.69	33.82	45.70	10.55	0.07	1.79	0.07	0.24	93.24
HP-10D (p2)	337.55	0.35	0.71	33.83	46.19	10.76	0.10	1.91	0.09	0.22	94.16
HP-10D (p2)	346.93	0.30	0.57	33.99	46.22	10.84	0.08	1.57	0.06	0.23	93.86
HP-10D (p2)	356.30	0.28	0.56	34.28	46.15	11.00	0.00	1.73	0.05	0.19	94.25
HP-10D (p2)	365.68	0.25	0.58	34.39	46.50	10.94	0.06	1.70	0.04	0.18	94.63
HP-10D (p2)	375.06	0.27	0.61	34.13	46.03	10.68	0.00	2.00	0.00	0.24	93.96
HP-10D (p2)	384.43	0.27	0.66	33.71	46.48	10.70	0.00	1.68	0.00	0.25	93.76
HP-10D (p2)	393.81	0.30	0.66	33.89	45.74	10.70	0.02	1.79	0.03	0.28	93.39
HP-10D (p2)	403.18	0.30	0.69	34.30	46.49	10.79	0.00	1.85	0.05	0.17	94.65
HP-10D (p2)	412.56	0.35	0.66	34.09	46.25	10.82	0.11	1.72	0.01	0.24	94.25
HP-10D (p2)	421.94	0.39	0.69	34.07	45.99	10.74	0.11	1.56	0.00	0.24	93.79
HP-10D (p2)	431.31	0.40	0.64	34.33	46.75	10.64	0.10	1.67	0.00	0.25	94.78
HP-10D (p2)	440.69	0.38	0.68	34.69	46.21	10.68	0.03	1.63	0.05	0.20	94.56
HP-10D (p2)	450.07	0.42	0.66	34.60	46.34	10.64	0.11	1.61	0.04	0.24	94.66
HP-10D (p2)	459.44	0.40	0.64	33.99	45.79	10.60	0.08	1.62	0.07	0.22	93.42
HP-10D (p2)	468.82	0.42	0.66	34.22	46.70	10.63	0.00	1.65	0.03	0.26	94.58
HP-10D (p2)	478.20	0.36	0.66	34.33	46.40	10.56	0.03	1.66	0.09	0.23	94.32
HP-10D (p2)	487.57	0.47	0.69	33.68	46.07	10.53	0.13	1.90	0.01	0.24	93.71
HP-10D (p2)	496.95	0.42	0.65	34.28	46.48	10.71	0.00	1.85	0.06	0.19	94.64
HP-10D (p2)	506.32	0.38	0.69	34.17	46.09	10.77	0.00	1.46	0.00	0.22	93.79
HP-10D (p2)	515.70	0.40	0.66	34.21	46.74	10.69	0.04	1.84	0.07	0.24	94.89
HP-10D (p2)	525.08	0.36	0.66	34.30	47.27	10.68	0.04	1.81	0.07	0.24	95.44
HP-10D (p2)	534.45	0.28	0.63	34.42	45.84	10.86	0.06	1.87	0.01	0.16	94.14
HP-10D (p2)	543.83	0.30	0.57	34.40	46.77	10.86	0.00	1.72	0.00	0.21	94.82
HP-10D (p2)	553.21	0.34	0.60	33.20	45.44	10.64	0.08	1.84	0.00	0.24	92.39
HP-10D (p3)	15.62	0.37	0.68	33.55	45.31	10.83	0.02	1.91	0.15	0.17	92.99
HP-10D (p3)	31.24	0.38	0.60	33.41	45.38	10.82	0.11	1.84	0.02	0.22	92.77
HP-10D (p3)	46.85	0.38	0.66	33.69	45.53	11.00	0.12	1.61	0.06	0.21	93.27

HP-10D (p3)	78.09	0.35	0.62	34.31	46.12	10.75	0.00	1.79	0.05	0.19	94.18
HP-10D (p3)	109.32	0.39	0.59	34.04	44.82	10.25	0.00	1.73	0.12	0.18	92.13
HP-10D (p3)	124.94	0.43	0.61	34.56	45.51	10.72	0.06	1.84	0.01	0.19	93.92
HP-10D (p3)	140.56	0.42	0.58	34.27	46.33	10.79	0.00	1.59	0.08	0.21	94.27
HP-10D (p3)	156.18	0.41	0.59	34.07	45.81	10.58	0.04	1.61	0.02	0.18	93.32
HP-10D (p3)	171.80	0.39	0.58	33.76	44.96	10.44	0.00	2.00	0.01	0.16	92.29
HP-10D (p3)	187.42	0.44	0.62	34.25	46.17	10.85	0.04	1.57	0.05	0.18	94.18
HP-10D (p3)	203.03	0.47	0.65	33.84	45.99	10.57	0.00	1.68	0.13	0.21	93.54
HP-10D (p3)	218.65	0.45	0.57	34.01	46.10	10.84	0.00	1.74	0.08	0.16	93.95
HP-10D (p3)	234.27	0.46	0.65	33.95	45.54	10.76	0.06	1.66	0.09	0.15	93.30
HP-10D (p3)	249.89	0.50	0.62	34.27	46.28	10.74	0.00	1.64	0.07	0.19	94.32
HP-10D (p3)	265.50	0.54	0.56	34.24	45.75	10.77	0.00	1.67	0.09	0.15	93.77
HP-10D (p3)	281.12	0.40	0.57	34.25	45.55	10.51	0.03	1.43	0.00	0.13	92.87
HP-10D (p3)	296.74	0.53	0.63	34.36	45.83	10.63	0.11	1.53	0.00	0.16	93.79
HP-10D (p3)	312.36	0.48	0.57	34.56	45.96	10.61	0.04	1.69	0.07	0.12	94.10
HP-10D (p3)	327.98	0.66	0.59	34.38	45.79	10.47	0.02	1.58	0.06	0.15	93.70
HP-10D (p3)	343.59	0.58	0.62	34.53	45.73	10.89	0.00	1.52	0.11	0.18	94.15
HP-10D (p3)	359.21	0.54	0.52	34.22	46.24	10.58	0.00	1.96	0.05	0.09	94.20
HP-10D (p3)	374.83	0.51	0.55	34.31	45.49	10.71	0.04	1.60	0.05	0.14	93.40
HP-10D (p3)	390.45	0.52	0.53	34.50	45.69	10.57	0.00	1.55	0.07	0.14	93.57
HP-10D (p3)	406.06	0.48	0.57	34.10	44.95	10.66	0.00	1.72	0.00	0.17	92.64
HP-10D (p3)	421.68	0.42	0.54	34.83	45.22	10.67	0.09	1.52	0.11	0.20	93.62
HP-10D (p3)	437.30	0.50	0.57	34.29	45.83	10.63	0.05	1.90	0.00	0.13	93.89
HP-10D (p3)	452.92	0.44	0.58	34.48	45.98	10.81	0.06	1.86	0.04	0.18	94.45
HP-10D (p3)	468.54	0.53	0.61	34.33	46.19	10.83	0.04	1.58	0.00	0.11	94.22
HP-10D (p3)	484.15	0.48	0.55	34.39	45.79	10.48	0.00	1.59	0.12	0.14	93.54
HP-10D (p3)	499.77	0.51	0.56	34.59	46.35	10.44	0.07	1.64	0.06	0.15	94.37
HP-10D (p3)	515.39	0.49	0.61	34.31	45.33	10.59	0.09	1.83	0.07	0.14	93.48
HP-10D (p3)	531.01	0.63	0.63	34.33	45.73	10.46	0.00	1.82	0.05	0.13	93.78
HP-10D (p3)	546.63	0.57	0.62	34.10	45.27	10.37	0.10	1.41	0.04	0.13	92.61
HP-10D (p3)	562.24	0.51	0.60	34.61	45.65	10.29	0.00	1.60	0.08	0.21	93.57
HP-10D (p3)	577.86	0.52	0.62	34.14	45.84	10.68	0.00	1.66	0.00	0.11	93.58
HP-10D (p3)	593.48	0.57	0.56	34.17	45.90	10.56	0.02	1.66	0.13	0.17	93.75
HP-10D (p3)	609.10	0.56	0.57	34.75	45.97	10.71	0.06	1.55	0.05	0.18	94.40
HP-10D (p3)	624.72	0.48	0.63	35.03	45.74	10.68	0.08	1.62	0.03	0.16	94.44
HP-10D (p3)	640.33	0.58	0.59	34.33	45.12	10.28	0.02	1.80	0.00	0.14	92.86
HP-10D (p3)	655.95	0.56	0.57	34.93	45.55	10.60	0.00	1.64	0.03	0.13	94.00
HP-10D (p3)	671.57	0.59	0.59	34.31	45.87	10.71	0.04	1.68	0.02	0.14	93.95
HP-10D (p3)	687.19	0.55	0.54	34.71	46.01	10.67	0.05	1.50	0.00	0.10	94.15
HP-10D (p3)	702.80	0.52	0.60	34.24	46.01	10.80	0.05	1.68	0.01	0.17	94.07
HP-10D (p3)	718.42	0.59	0.59	34.19	46.41	10.48	0.07	1.74	0.08	0.10	94.26
HP-10D (p3)	734.04	0.59	0.60	34.73	45.61	10.37	0.01	1.62	0.12	0.15	93.81
HP-10D (p3)	749.66	0.59	0.55	34.84	45.72	10.68	0.04	1.41	0.15	0.18	94.15
HP-10D (p3)	765.28	0.62	0.58	34.13	45.79	10.65	0.00	1.80	0.03	0.14	93.75
HP-10D (p3)	780.89	0.59	0.60	34.41	46.10	10.47	0.00	1.79	0.03	0.14	94.12
HP-10D (p3)	796.51	0.56	0.62	34.63	46.20	10.63	0.00	1.93	0.02	0.19	94.78
HP-10D (p3)	812.13	0.66	0.60	34.76	45.96	10.57	0.04	1.71	0.00	0.14	94.43
HP-10D (p3)	827.75	0.61	0.57	34.69	46.21	10.59	0.00	1.65	0.10	0.16	94.58
HP-10D (p3)	843.37	0.54	0.58	34.22	45.94	10.42	0.04	1.49	0.09	0.14	93.48
HP-10D (p3)	858.98	0.65	0.62	34.27	46.06	10.46	0.00	1.47	0.04	0.14	93.71
HP-10D (p3)	874.60	0.51	0.57	34.83	45.70	10.45	0.05	1.38	0.12	0.21	93.81
HP-10D (p3)	890.22	0.45	0.58	34.93	46.55	10.59	0.09	1.82	0.08	0.18	95.28
HP-10D (p3)	905.84	0.51	0.59	34.29	46.22	10.64	0.01	1.78	0.06	0.20	94.29
HP-10D (p3)	921.45	0.51	0.63	34.35	46.61	10.60	0.07	1.74	0.01	0.15	94.68
HP-10D (p3)	937.07	0.51	0.60	34.88	46.39	10.53	0.09	1.76	0.00	0.17	94.92
HP-10D (p3)	952.69	0.47	0.53	33.96	45.65	10.54	0.04	1.86	0.04	0.13	93.22
HP-10D (p3)	968.31	0.49	0.65	34.04	46.06	10.50	0.00	1.69	0.04	0.18	93.66
HP-10D (p3)	983.93	0.51	0.63	34.11	46.51	10.54	0.00	1.62	0.11	0.17	94.19
HP-10D (p3)	999.55	0.49	0.69	34.13	46.32	10.84	0.07	1.47	0.07	0.15	94.24
HP-10D (p3)	1015.16	0.46	0.68	34.40	46.24	10.84	0.08	1.69	0.06	0.21	94.65
HP-10D (p3)	1030.78	0.40	0.66	34.24	46.12	10.71	0.00	1.63	0.11	0.17	94.05
HP-10D (p3)	1046.40	0.34	0.63	33.90	46.26	10.89	0.00	1.88	0.02	0.19	94.11
HP-10D (p3)	1062.02	0.35	0.49	34.38	46.25	10.91	0.00	1.72	0.07	0.17	94.34
HP-10D (p3)	1077.63	0.35	0.64	34.27	46.87	10.93	0.01	1.77	0.04	0.19	95.06
HP-10D (p3)	1093.25	0.33	0.67	33.67	46.47	10.78	0.00	1.78	0.05	0.20	93.94
HP-10D (p3)	1108.87	0.34	0.68	34.11	46.58	10.84	0.00	1.79	0.06	0.17	94.58

HP-10D (p3)	1124.49	0.44	0.67	33.31	45.60	10.71	0.00	1.64	0.10	0.23	92.68
HP-10D (p3)	1140.11	0.37	0.62	34.06	47.14	10.79	0.09	1.93	0.10	0.16	95.25
HP-10D (p3)	1155.72	0.34	0.61	34.04	46.37	10.95	0.01	1.69	0.00	0.17	94.19
HP-10D (p3)	1171.34	0.31	0.67	34.39	47.09	10.74	0.05	1.93	0.00	0.19	95.35
HP-10D (p3)	1186.96	0.36	0.62	34.43	46.26	11.06	0.00	1.81	0.00	0.19	94.72
HP-10D (p3)	1202.58	0.45	0.70	33.42	46.45	10.78	0.00	1.71	0.07	0.20	93.77
HP-10D (p3)	1218.19	0.43	0.69	34.15	46.81	10.96	0.00	1.94	0.01	0.23	95.23
HP-10D (p3)	1233.81	0.44	0.67	34.30	46.41	10.64	0.00	1.47	0.11	0.14	94.19
HP-10D (p3)	1249.43	0.41	0.72	34.20	47.12	10.71	0.16	1.65	0.00	0.22	95.19
HP-10D (p3)	1265.05	0.42	0.71	33.77	47.47	10.92	0.06	1.76	0.12	0.16	95.42
HP-10D (p3)	1280.67	0.40	0.68	33.66	47.00	10.63	0.04	1.67	0.10	0.20	94.37
HP-10D (p3)	1296.29	0.42	0.64	34.59	46.76	10.67	0.01	1.67	0.08	0.18	95.02
HP-10D (p3)	1311.90	0.45	0.62	34.52	46.56	10.63	0.06	1.88	0.12	0.19	95.04
HP-10D (p3)	1327.52	0.36	0.62	33.61	46.86	10.77	0.07	1.63	0.01	0.17	94.11
HP-10D (p3)	1343.14	0.51	0.64	33.96	46.38	10.77	0.08	1.50	0.12	0.14	94.09
HP-10D (p3)	1358.76	0.52	0.65	34.12	46.24	10.69	0.01	1.73	0.10	0.19	94.26
HP-10D (p3)	1374.37	0.53	0.69	34.41	46.61	10.62	0.00	1.51	0.05	0.20	94.63
HP-10D (p3)	1389.99	0.48	0.65	34.58	46.89	10.64	0.00	1.83	0.07	0.14	95.28
HP-10D (p3)	1405.61	0.49	0.61	34.81	46.86	10.77	0.10	1.52	0.05	0.17	95.39
HP-10D (p3)	1421.23	0.39	0.54	34.27	46.83	10.88	0.12	1.59	0.00	0.21	94.83
HP-10D (p3)	1436.85	0.40	0.56	34.04	46.56	10.98	0.00	1.77	0.01	0.16	94.49
HP-10D (p3)	1452.46	0.40	0.57	34.53	46.35	10.55	0.04	1.61	0.07	0.14	94.27
HP-10D (p3)	1468.08	0.34	0.56	34.36	46.56	10.74	0.06	1.72	0.05	0.21	94.61
HP-10D (p3)	1483.70	0.38	0.59	33.90	46.44	11.11	0.00	1.49	0.07	0.21	94.19
HP-10D (p3)	1499.32	0.34	0.58	34.22	46.83	11.01	0.09	1.82	0.07	0.21	95.17
HP-10D (p3)	1514.93	0.33	0.55	34.08	46.47	11.07	0.00	1.30	0.08	0.18	94.06
HP-10D (p3)	1530.55	0.28	0.68	34.21	46.26	10.99	0.14	1.89	0.12	0.22	94.78

HP-13A

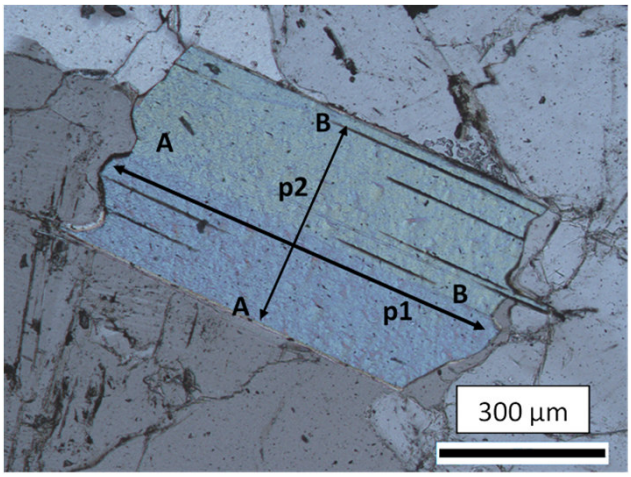


FIG. B.3 – *Localisation des profils dans la lame mince de l'échantillon HP-13A.*

Echantillon	Distance (µm)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	MnO	FeO	F	TiO_2	Total
HP-13A (p1)	0.00	0.28	0.45	34.05	45.45	10.64	0.00	2.22	0.06	0.05	93.20
HP-13A (p1)	7.15	0.34	0.50	34.42	46.64	11.02	0.00	1.88	0.00	0.07	94.85
HP-13A (p1)	14.31	0.30	0.52	34.33	46.34	10.69	0.10	1.92	0.03	0.09	94.33
HP-13A (p1)	21.46	0.37	0.56	34.37	45.20	10.71	0.00	2.02	0.06	0.09	93.36
HP-13A (p1)	28.62	0.36	0.56	34.41	46.23	10.71	0.04	1.88	0.12	0.12	94.42
HP-13A (p1)	35.77	0.47	0.46	34.10	46.20	10.70	0.00	1.69	0.02	0.11	93.76
HP-13A (p1)	42.92	0.40	0.52	33.83	46.23	10.64	0.04	1.66	0.10	0.08	93.52

HP-13A (p1)	50.08	0.46	0.52	34.14	46.16	10.63	0.00	1.58	0.04	0.12	93.64
HP-13A (p1)	57.23	0.50	0.54	34.67	46.54	10.75	0.12	1.59	0.05	0.09	94.86
HP-13A (p1)	64.38	0.49	0.51	34.82	45.86	10.63	0.00	1.67	0.19	0.10	94.27
HP-13A (p1)	71.54	0.59	0.55	34.45	46.32	10.72	0.02	1.67	0.11	0.07	94.50
HP-13A (p1)	78.69	0.59	0.52	34.66	45.64	10.66	0.00	1.41	0.07	0.12	93.67
HP-13A (p1)	85.85	0.64	0.54	34.68	46.46	10.72	0.00	1.75	0.04	0.14	94.97
HP-13A (p1)	93.00	0.58	0.50	34.24	46.35	10.72	0.00	1.49	0.02	0.13	94.03
HP-13A (p1)	100.15	0.62	0.59	34.84	46.69	10.69	0.00	1.71	0.11	0.07	95.31
HP-13A (p1)	107.31	0.59	0.58	34.42	46.08	10.44	0.00	1.69	0.06	0.12	93.98
HP-13A (p1)	114.46	0.66	0.58	34.87	45.53	10.36	0.09	1.54	0.10	0.07	93.78
HP-13A (p1)	121.62	0.58	0.61	34.46	45.67	10.63	0.08	1.46	0.02	0.11	93.61
HP-13A (p1)	128.77	0.64	0.54	34.53	46.57	10.51	0.00	1.73	0.07	0.05	94.63
HP-13A (p1)	135.92	0.54	0.52	34.26	46.42	10.26	0.00	1.55	0.11	0.06	93.72
HP-13A (p1)	143.08	0.63	0.55	34.72	46.51	10.66	0.00	1.65	0.04	0.15	94.91
HP-13A (p1)	150.23	0.69	0.59	34.42	46.23	10.83	0.00	1.65	0.03	0.10	94.54
HP-13A (p1)	157.38	0.59	0.56	34.77	45.77	10.53	0.00	1.63	0.07	0.12	94.03
HP-13A (p1)	164.54	0.66	0.55	34.79	46.10	10.52	0.05	1.94	0.14	0.11	94.85
HP-13A (p1)	171.69	0.63	0.61	34.60	45.87	10.68	0.03	1.62	0.09	0.10	94.22
HP-13A (p1)	178.85	0.59	0.51	34.49	46.18	10.46	0.02	1.44	0.06	0.13	93.87
HP-13A (p1)	186.00	0.69	0.55	34.67	45.36	10.63	0.10	1.58	0.08	0.13	93.79
HP-13A (p1)	193.15	0.60	0.53	35.00	46.90	10.38	0.00	1.57	0.14	0.14	95.25
HP-13A (p1)	200.31	0.61	0.52	34.66	45.89	10.22	0.03	1.56	0.08	0.12	93.70
HP-13A (p1)	207.46	0.64	0.54	34.35	46.11	10.69	0.00	2.03	0.06	0.10	94.52
HP-13A (p1)	214.62	0.68	0.58	34.99	46.32	10.33	0.00	1.71	0.04	0.15	94.80
HP-13A (p1)	221.77	0.66	0.57	34.30	46.10	10.27	0.00	1.52	0.13	0.13	93.68
HP-13A (p1)	228.92	0.64	0.52	34.66	46.14	10.51	0.00	1.66	0.01	0.09	94.23
HP-13A (p1)	236.08	0.66	0.57	34.60	46.25	10.62	0.00	1.67	0.12	0.10	94.59
HP-13A (p1)	243.23	0.70	0.54	34.85	46.75	10.27	0.02	1.62	0.05	0.08	94.87
HP-13A (p1)	250.38	0.66	0.56	34.50	46.92	10.47	0.00	1.64	0.02	0.10	94.88
HP-13A (p1)	257.54	0.73	0.51	34.24	45.85	10.60	0.00	1.65	0.03	0.14	93.75
HP-13A (p1)	264.69	0.70	0.52	34.77	45.63	10.41	0.00	1.71	0.00	0.13	93.87
HP-13A (p1)	271.85	0.69	0.52	34.68	46.81	10.37	0.06	1.56	0.06	0.07	94.81
HP-13A (p1)	279.00	0.65	0.58	34.57	45.92	10.48	0.04	1.58	0.07	0.06	93.96
HP-13A (p1)	286.15	0.70	0.57	34.45	45.92	10.31	0.03	1.83	0.04	0.08	93.93
HP-13A (p1)	293.31	0.69	0.57	34.48	46.55	10.19	0.00	1.65	0.05	0.12	94.30
HP-13A (p1)	300.46	0.73	0.57	34.37	45.83	10.52	0.00	1.58	0.03	0.11	93.75
HP-13A (p1)	307.61	0.64	0.55	34.24	46.13	10.28	0.00	1.61	0.14	0.07	93.67
HP-13A (p1)	314.77	0.63	0.57	34.51	46.68	10.20	0.05	1.71	0.12	0.09	94.57
HP-13A (p1)	321.92	0.64	0.58	34.37	46.46	10.39	0.00	1.68	0.02	0.11	94.25
HP-13A (p1)	329.08	0.61	0.51	34.41	46.96	10.25	0.00	1.85	0.08	0.10	94.79
HP-13A (p1)	336.23	0.67	0.56	34.73	46.53	10.30	0.07	1.84	0.05	0.08	94.84
HP-13A (p1)	343.38	0.68	0.55	34.55	46.42	10.48	0.00	1.79	0.11	0.09	94.67
HP-13A (p1)	350.54	0.70	0.55	34.85	46.02	10.33	0.00	1.77	0.05	0.14	94.42
HP-13A (p1)	357.69	0.61	0.57	34.51	46.12	10.57	0.00	1.57	0.11	0.12	94.18
HP-13A (p1)	364.85	0.67	0.54	34.96	46.40	10.27	0.00	1.89	0.07	0.09	94.89
HP-13A (p1)	372.00	0.65	0.56	34.84	46.15	10.50	0.00	1.70	0.02	0.10	94.51
HP-13A (p1)	379.15	0.68	0.54	34.18	45.82	10.43	0.07	1.69	0.02	0.10	93.53
HP-13A (p1)	386.31	0.68	0.54	34.15	46.47	10.47	0.01	1.75	0.00	0.11	94.17
HP-13A (p1)	393.46	0.63	0.56	34.46	46.31	10.49	0.04	1.64	0.10	0.09	94.32
HP-13A (p1)	400.61	0.60	0.50	34.77	46.28	10.40	0.02	1.60	0.01	0.12	94.30
HP-13A (p1)	407.77	0.68	0.55	34.41	46.03	10.34	0.00	1.73	0.12	0.12	93.98
HP-13A (p1)	414.92	0.64	0.55	34.58	46.37	10.40	0.00	1.81	0.14	0.11	94.61
HP-13A (p1)	422.08	0.65	0.59	34.60	46.22	10.27	0.01	1.75	0.05	0.09	94.23
HP-13A (p1)	429.23	0.61	0.52	34.41	46.34	10.58	0.00	1.80	0.00	0.16	94.42
HP-13A (p1)	436.38	0.69	0.55	34.36	46.70	10.26	0.00	1.71	0.14	0.12	94.53
HP-13A (p1)	443.54	0.65	0.52	34.61	46.69	10.30	0.01	1.61	0.09	0.13	94.61
HP-13A (p1)	450.69	0.64	0.54	34.35	45.84	10.36	0.01	1.73	0.08	0.11	93.66
HP-13A (p1)	457.85	0.69	0.58	34.14	46.01	10.27	0.04	1.67	0.06	0.07	93.54
HP-13A (p1)	465.00	0.64	0.55	34.26	46.64	10.27	0.10	1.45	0.05	0.09	94.05
HP-13A (p1)	472.15	0.58	0.58	34.43	46.56	10.39	0.07	1.94	0.02	0.10	94.67
HP-13A (p1)	479.31	0.69	0.55	34.47	46.38	10.39	0.00	1.64	0.12	0.07	94.30
HP-13A (p1)	486.46	0.69	0.57	34.86	46.68	10.29	0.00	1.49	0.09	0.13	94.80
HP-13A (p1)	493.61	0.62	0.52	34.94	46.85	10.50	0.07	1.33	0.08	0.04	94.95
HP-13A (p1)	500.77	0.66	0.61	34.83	46.78	10.31	0.02	1.60	0.00	0.11	94.92
HP-13A (p1)	507.92	0.66	0.60	34.50	46.23	10.37	0.00	1.49	0.04	0.06	93.95
HP-13A (p1)	515.08	0.62	0.56	34.42	46.74	10.48	0.00	1.82	0.00	0.09	94.72

HP-13A (p1)	522.23	0.59	0.57	34.14	46.11	10.42	0.00	1.79	0.03	0.07	93.73
HP-13A (p1)	529.38	0.61	0.52	35.07	46.47	10.58	0.00	1.64	0.13	0.10	95.12
HP-13A (p1)	536.54	0.64	0.54	34.88	46.12	10.43	0.10	1.67	0.10	0.12	94.60
HP-13A (p1)	543.69	0.60	0.53	34.87	46.74	10.49	0.00	1.97	0.00	0.08	95.30
HP-13A (p1)	550.84	0.66	0.51	34.79	46.80	10.46	0.00	1.74	0.07	0.06	95.09
HP-13A (p1)	558.00	0.57	0.54	34.70	45.93	10.53	0.00	1.60	0.10	0.11	94.09
HP-13A (p1)	565.15	0.68	0.50	34.31	46.06	10.50	0.00	1.63	0.12	0.09	93.88
HP-13A (p1)	572.31	0.57	0.54	34.81	46.82	10.35	0.02	1.74	0.07	0.12	95.05
HP-13A (p1)	579.46	0.62	0.54	35.01	46.06	10.71	0.07	1.55	0.05	0.05	94.65
HP-13A (p1)	586.61	0.55	0.57	34.68	45.87	10.51	0.00	1.57	0.02	0.10	93.88
HP-13A (p1)	593.77	0.63	0.54	34.27	46.24	10.24	0.03	1.89	0.08	0.13	94.05
HP-13A (p1)	600.92	0.53	0.51	35.00	46.64	10.64	0.00	1.68	0.13	0.05	95.18
HP-13A (p1)	608.08	0.61	0.54	34.59	46.20	10.38	0.00	1.53	0.10	0.11	94.05
HP-13A (p1)	615.23	0.53	0.55	34.90	46.77	10.69	0.00	1.70	0.05	0.13	95.32
HP-13A (p1)	622.38	0.55	0.58	34.49	46.30	10.81	0.00	1.51	0.09	0.11	94.44
HP-13A (p1)	629.54	0.47	0.62	34.42	46.48	10.52	0.02	1.70	0.05	0.15	94.42
HP-13A (p1)	636.69	0.48	0.55	34.84	46.62	10.68	0.02	1.80	0.01	0.09	95.08
HP-13A (p1)	643.84	0.46	0.55	34.25	46.17	10.55	0.00	1.56	0.09	0.13	93.77
HP-13A (p1)	651.00	0.46	0.51	34.11	46.53	10.58	0.01	1.55	0.01	0.11	93.88
HP-13A (p1)	658.15	0.45	0.51	34.46	46.61	10.63	0.04	1.63	0.08	0.11	94.52
HP-13A (p1)	665.31	0.44	0.53	34.30	46.27	10.88	0.00	1.57	0.15	0.11	94.25
HP-13A (p1)	672.46	0.42	0.59	34.34	46.33	10.51	0.00	1.73	0.09	0.13	94.13
HP-13A (p1)	679.61	0.42	0.52	34.59	46.72	10.92	0.00	1.68	0.00	0.07	94.91
HP-13A (p1)	686.77	0.37	0.57	34.44	46.46	10.72	0.03	1.73	0.05	0.10	94.47
HP-13A (p1)	693.92	0.40	0.52	34.62	45.98	10.80	0.05	1.86	0.05	0.09	94.36
HP-13A (p1)	701.08	0.36	0.52	34.46	46.76	10.76	0.00	1.90	0.08	0.11	94.96
HP-13A (p1)	708.23	0.34	0.48	34.32	47.39	10.91	0.04	1.91	0.00	0.11	95.52
HP-13A (p2)	0.00	0.67	0.52	34.47	46.03	10.05	0.00	1.44	0.05	0.15	93.39
HP-13A (p2)	5.15	0.72	0.57	34.57	46.23	10.42	0.10	1.57	0.11	0.10	94.38
HP-13A (p2)	10.30	0.57	0.54	34.10	46.48	10.35	0.00	1.44	0.11	0.09	93.69
HP-13A (p2)	15.45	0.64	0.56	34.52	46.53	10.56	0.04	1.61	0.08	0.10	94.64
HP-13A (p2)	20.59	0.61	0.56	35.06	46.56	10.29	0.03	1.79	0.09	0.13	95.11
HP-13A (p2)	25.74	0.65	0.57	34.45	46.56	10.44	0.00	1.64	0.05	0.08	94.45
HP-13A (p2)	30.89	0.60	0.60	34.48	46.31	10.50	0.00	1.59	0.09	0.07	94.23
HP-13A (p2)	36.04	0.51	0.55	34.24	46.44	10.59	0.00	1.54	0.09	0.05	94.02
HP-13A (p2)	41.19	0.58	0.56	34.47	46.68	10.64	0.00	1.56	0.06	0.06	94.61
HP-13A (p2)	46.34	0.55	0.55	34.85	46.80	10.56	0.01	1.48	0.09	0.12	94.99
HP-13A (p2)	51.49	0.62	0.54	34.33	46.60	10.68	0.00	1.74	0.00	0.09	94.61
HP-13A (p2)	56.63	0.61	0.53	34.34	46.00	10.82	0.00	1.47	0.12	0.11	94.01
HP-13A (p2)	61.78	0.49	0.52	34.77	46.68	10.70	0.00	1.60	0.07	0.10	94.92
HP-13A (p2)	66.93	0.44	0.50	34.05	46.08	10.56	0.00	1.49	0.00	0.11	93.24
HP-13A (p2)	72.08	0.51	0.57	34.56	46.42	10.58	0.03	1.66	0.08	0.07	94.49
HP-13A (p2)	77.23	0.67	0.54	34.44	46.77	10.44	0.00	1.38	0.06	0.11	94.39
HP-13A (p2)	82.38	0.67	0.56	33.98	46.43	10.29	0.09	1.55	0.03	0.08	93.69
HP-13A (p2)	87.53	0.60	0.54	34.59	46.58	10.52	0.18	1.74	0.12	0.11	94.99
HP-13A (p2)	92.68	0.61	0.57	34.22	46.82	10.50	0.01	1.79	0.06	0.09	94.68
HP-13A (p2)	97.82	0.65	0.55	34.41	46.02	10.46	0.03	1.70	0.14	0.13	94.09
HP-13A (p2)	102.97	0.72	0.53	34.77	45.89	10.35	0.00	1.68	0.03	0.12	94.09
HP-13A (p2)	108.12	0.73	0.52	34.45	46.65	10.42	0.09	1.94	0.00	0.10	94.90
HP-13A (p2)	113.27	0.69	0.59	34.53	46.76	10.38	0.04	1.72	0.12	0.08	94.92
HP-13A (p2)	118.42	0.65	0.60	35.06	47.01	10.32	0.00	1.75	0.06	0.08	95.53
HP-13A (p2)	123.57	0.62	0.54	34.91	45.94	10.28	0.05	1.71	0.00	0.13	94.18
HP-13A (p2)	128.72	0.68	0.53	34.90	46.63	10.61	0.03	1.94	0.06	0.08	95.46
HP-13A (p2)	133.87	0.68	0.62	34.66	46.70	10.37	0.00	1.53	0.04	0.10	94.71
HP-13A (p2)	139.01	0.66	0.54	34.68	46.50	10.39	0.00	1.86	0.09	0.11	94.83
HP-13A (p2)	144.16	0.59	0.55	34.64	47.00	10.58	0.10	1.82	0.07	0.05	95.39
HP-13A (p2)	149.31	0.62	0.50	34.61	45.90	10.28	0.05	1.77	0.09	0.10	93.91
HP-13A (p2)	154.46	0.59	0.57	34.80	46.21	10.34	0.00	1.65	0.07	0.14	94.35
HP-13A (p2)	159.61	0.58	0.52	34.24	46.62	10.59	0.02	1.54	0.07	0.11	94.29
HP-13A (p2)	164.76	0.54	0.55	34.53	46.31	10.47	0.00	1.71	0.11	0.13	94.35
HP-13A (p2)	169.91	0.57	0.55	34.48	46.01	10.55	0.05	1.40	0.05	0.10	93.75
HP-13A (p2)	175.05	0.60	0.55	34.02	46.39	10.30	0.06	1.50	0.17	0.09	93.67
HP-13A (p2)	180.20	0.56	0.54	34.51	46.35	10.42	0.06	1.75	0.07	0.12	94.37
HP-13A (p2)	185.35	0.39	0.45	33.95	46.46	10.83	0.03	1.86	0.04	0.13	94.14
HP-13A (p2)	190.50	0.50	0.53	34.75	46.74	10.63	0.00	1.46	0.03	0.08	94.72
HP-13A (p2)	195.65	0.37	0.53	34.74	46.95	10.80	0.00	1.88	0.05	0.12	95.45

HP-13A (p2)	200.80	0.36	0.48	34.37	45.93	10.75	0.00	1.73	0.05	0.09	93.77
HP-13A (p2)	205.95	0.46	0.50	34.03	46.75	10.88	0.03	1.45	0.02	0.13	94.26
HP-13A (p2)	211.09	0.42	0.52	34.49	46.89	10.98	0.00	1.80	0.09	0.12	95.31
HP-13A (p2)	216.24	0.52	0.47	34.28	47.72	10.87	0.00	1.64	0.05	0.11	95.67
HP-13A (p2)	221.39	0.53	0.52	34.62	47.23	10.54	0.10	1.69	0.00	0.06	95.29
HP-13A (p2)	226.54	0.53	0.47	34.22	46.37	10.69	0.00	1.89	0.08	0.11	94.37
HP-13A (p2)	231.69	0.57	0.57	34.47	47.01	10.66	0.01	1.81	0.05	0.07	95.21
HP-13A (p2)	236.84	0.45	0.46	34.39	46.31	10.46	0.00	1.87	0.00	0.08	94.02
HP-13A (p2)	241.99	0.52	0.50	34.43	46.81	10.28	0.00	1.69	0.06	0.14	94.43
HP-13A (p2)	247.13	0.61	0.53	34.72	47.10	10.47	0.00	1.55	0.06	0.05	95.09
HP-13A (p2)	252.28	0.67	0.54	34.86	46.17	10.21	0.00	1.67	0.12	0.08	94.32
HP-13A (p2)	257.43	0.65	0.56	34.83	45.98	10.53	0.04	1.66	0.04	0.09	94.39
HP-13A (p2)	262.58	0.66	0.59	34.67	47.17	10.57	0.02	1.40	0.09	0.10	95.27
HP-13A (p2)	267.73	0.56	0.57	34.75	46.69	10.56	0.00	1.78	0.03	0.15	95.09
HP-13A (p2)	272.88	0.54	0.56	34.46	47.12	10.42	0.00	1.71	0.20	0.11	95.12
HP-13A (p2)	278.03	0.61	0.56	34.67	45.87	10.42	0.03	1.70	0.06	0.12	94.03
HP-13A (p2)	283.18	0.69	0.53	34.64	46.72	10.37	0.00	1.56	0.08	0.15	94.73
HP-13A (p2)	288.32	0.63	0.53	34.57	46.52	10.22	0.10	1.63	0.03	0.15	94.38
HP-13A (p2)	293.47	0.56	0.54	34.79	47.42	10.70	0.05	1.64	0.09	0.09	95.89
HP-13A (p2)	298.62	0.87	0.56	34.13	46.64	10.38	0.00	1.31	0.08	0.09	94.08
HP-13A (p2)	303.77	0.57	0.54	34.74	46.68	10.74	0.00	1.73	0.05	0.05	95.10
HP-13A (p2)	308.92	0.63	0.51	34.49	46.43	10.34	0.09	1.68	0.09	0.07	94.31
HP-13A (p2)	314.07	0.61	0.50	34.61	46.70	10.03	0.00	1.68	0.08	0.11	94.32
HP-13A (p2)	319.22	0.62	0.57	34.62	46.79	10.38	0.00	1.62	0.06	0.10	94.76
HP-13A (p2)	324.37	0.58	0.56	34.94	46.75	10.34	0.04	1.72	0.06	0.09	95.09
HP-13A (p2)	329.51	0.54	0.54	34.42	46.88	10.48	0.04	1.59	0.01	0.07	94.57
HP-13A (p2)	334.66	0.57	0.52	34.88	46.83	10.44	0.12	1.71	0.18	0.12	95.38
HP-13A (p2)	339.81	0.56	0.50	34.87	46.38	10.33	0.01	1.36	0.08	0.07	94.17
HP-13A (p2)	344.96	0.56	0.51	34.69	46.78	10.45	0.09	1.68	0.07	0.15	95.00
HP-13A (p2)	350.11	0.61	0.55	35.08	46.93	10.50	0.00	1.72	0.18	0.06	95.64
HP-13A (p2)	355.26	0.64	0.51	34.76	46.32	10.43	0.00	1.64	0.16	0.10	94.56
HP-13A (p2)	360.41	0.60	0.52	34.50	46.95	10.50	0.00	1.70	0.12	0.07	94.96
HP-13A (p2)	365.55	0.64	0.54	34.65	47.34	10.48	0.00	1.67	0.06	0.10	95.48
HP-13A (p2)	370.70	0.61	0.55	34.58	47.42	10.25	0.00	1.53	0.00	0.07	95.01
HP-13A (p2)	375.85	0.67	0.55	34.39	46.47	10.20	0.00	1.68	0.03	0.11	94.12
HP-13A (p2)	381.00	0.65	0.57	35.12	46.91	10.45	0.09	1.72	0.08	0.10	95.69

HP-134C

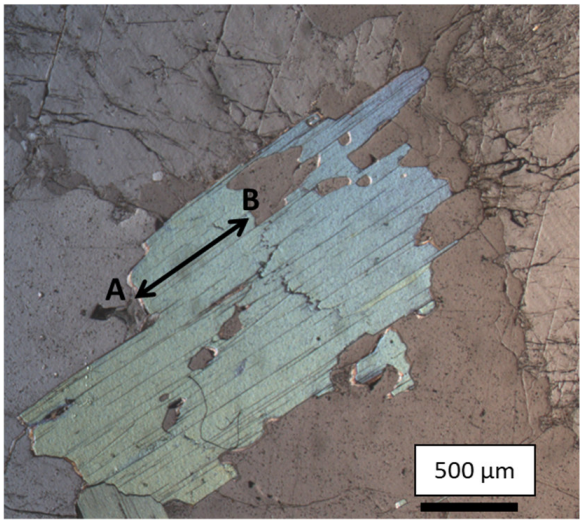


FIG. B.4 – *Localisation des profils dans la lame mince de l'échantillon HP-34C.*

Echantillon	Distance (µm)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	MnO	FeO	F	TiO_2	Total
HP-34C (p1)	0.00	0.30	0.63	34.44	47.39	10.81	0.00	1.39	0.00	0.19	95.15
HP-34C (p1)	8.38	0.34	0.65	34.64	47.89	10.75	0.03	1.38	0.00	0.23	95.92
HP-34C (p1)	16.75	0.36	0.65	34.88	48.14	10.73	0.02	1.47	0.00	0.16	96.42
HP-34C (p1)	25.13	0.38	0.66	34.43	47.42	10.76	0.04	1.30	0.01	0.22	95.22
HP-34C (p1)	33.50	0.43	0.65	34.39	48.23	10.74	0.01	1.24	0.00	0.20	95.90
HP-34C (p1)	41.88	0.42	0.65	34.67	48.09	10.67	0.00	1.23	0.00	0.21	95.93
HP-34C (p1)	50.26	0.49	0.63	34.90	48.33	10.89	0.00	1.28	0.00	0.14	96.65
HP-34C (p1)	58.63	0.43	0.68	34.66	48.10	10.59	0.00	1.55	0.00	0.19	96.19
HP-34C (p1)	67.01	0.45	0.69	34.77	47.90	10.72	0.00	1.58	0.00	0.16	96.26
HP-34C (p1)	75.38	0.47	0.64	34.95	48.43	10.52	0.00	1.35	0.00	0.22	96.58
HP-34C (p1)	83.76	0.46	0.64	34.30	48.46	10.42	0.00	1.48	0.00	0.18	95.93
HP-34C (p1)	92.14	0.47	0.70	34.45	48.59	10.81	0.04	1.66	0.00	0.19	96.90
HP-34C (p1)	100.51	0.51	0.69	34.78	48.09	10.75	0.00	1.74	0.00	0.16	96.71
HP-34C (p1)	108.89	0.53	0.70	34.64	47.83	10.67	0.04	1.45	0.00	0.16	96.03
HP-34C (p1)	117.26	0.54	0.69	34.61	48.79	10.49	0.06	1.60	0.00	0.15	96.93
HP-34C (p1)	125.64	0.51	0.69	34.39	47.76	10.54	0.00	1.38	0.00	0.26	95.54
HP-34C (p1)	134.01	0.48	0.70	34.86	47.76	10.61	0.03	1.61	0.00	0.17	96.22
HP-34C (p1)	142.39	0.49	0.63	34.54	48.05	10.52	0.00	1.33	0.00	0.19	95.74
HP-34C (p1)	150.77	0.51	0.71	34.61	48.28	10.43	0.00	1.42	0.00	0.18	96.16
HP-34C (p1)	159.14	0.44	0.67	34.34	48.95	10.55	0.04	1.29	0.00	0.17	96.45
HP-34C (p1)	167.52	0.58	0.67	34.91	48.29	10.46	0.03	1.44	0.02	0.17	96.56
HP-34C (p1)	175.90	0.58	0.68	35.15	48.12	10.52	0.05	1.43	0.00	0.17	96.71
HP-34C (p1)	184.27	0.57	0.66	34.97	48.10	10.43	0.03	1.36	0.00	0.22	96.34
HP-34C (p1)	192.65	0.53	0.71	34.63	47.84	10.51	0.04	1.37	0.00	0.24	95.88
HP-34C (p1)	201.02	0.54	0.68	34.82	48.07	10.54	0.05	1.70	0.00	0.17	96.56
HP-34C (p1)	209.40	0.55	0.69	34.65	47.96	10.56	0.03	1.64	0.00	0.18	96.27
HP-34C (p1)	217.77	0.53	0.69	34.68	48.10	10.51	0.00	1.34	0.00	0.16	96.01
HP-34C (p1)	226.15	0.55	0.68	34.60	48.43	10.35	0.04	1.21	0.00	0.18	96.05
HP-34C (p1)	234.53	0.63	0.71	34.24	48.01	10.56	0.09	1.53	0.00	0.21	95.98
HP-34C (p1)	242.90	0.57	0.65	34.83	47.62	10.62	0.18	1.46	0.00	0.24	96.17
HP-34C (p1)	251.28	0.65	0.65	34.53	48.66	10.65	0.08	1.37	0.00	0.18	96.77
HP-34C (p1)	259.65	0.61	0.68	34.94	48.16	10.36	0.00	1.41	0.00	0.22	96.38
HP-34C (p1)	268.03	0.57	0.67	34.18	48.23	10.29	0.00	1.66	0.00	0.18	95.78
HP-34C (p1)	276.41	0.59	0.71	34.45	48.19	10.51	0.00	1.26	0.00	0.14	95.84
HP-34C (p1)	284.78	0.60	0.69	34.54	48.14	10.48	0.01	1.64	0.00	0.20	96.30
HP-34C (p1)	293.16	0.56	0.66	34.93	47.79	10.51	0.00	1.50	0.00	0.13	96.08
HP-34C (p1)	301.53	0.56	0.67	34.81	48.37	10.49	0.00	1.56	0.01	0.15	96.61
HP-34C (p1)	309.91	0.62	0.71	35.21	49.11	10.47	0.00	1.81	0.00	0.16	98.09
HP-34C (p1)	318.29	0.59	0.64	34.80	47.70	10.51	0.07	1.50	0.00	0.21	96.01
HP-34C (p1)	326.66	0.54	0.68	34.45	48.11	10.56	0.07	1.34	0.00	0.19	95.94
HP-34C (p1)	335.04	0.61	0.70	34.73	48.66	10.31	0.00	1.37	0.00	0.19	96.57
HP-34C (p1)	343.41	0.60	0.70	34.73	48.12	10.18	0.00	1.42	0.00	0.17	95.93
HP-34C (p1)	351.79	0.62	0.68	34.79	47.43	10.40	0.02	1.31	0.00	0.19	95.42
HP-34C (p1)	360.17	0.58	0.67	34.90	48.56	10.31	0.00	1.67	0.00	0.18	96.88
HP-34C (p1)	368.54	0.67	0.72	34.47	48.36	10.35	0.02	1.45	0.00	0.14	96.17
HP-34C (p1)	376.92	0.59	0.66	34.78	47.67	10.37	0.00	1.52	0.02	0.22	95.81
HP-34C (p1)	385.29	0.58	0.66	34.52	48.81	10.46	0.02	1.35	0.00	0.23	96.63
HP-34C (p1)	393.67	0.61	0.63	34.30	48.44	10.40	0.00	1.41	0.00	0.19	95.98
HP-34C (p1)	402.05	0.62	0.66	34.38	48.40	10.38	0.00	1.42	0.00	0.15	96.01
HP-34C (p1)	410.42	0.64	0.70	34.57	48.57	10.29	0.06	1.31	0.00	0.14	96.29
HP-34C (p1)	418.80	0.64	0.67	34.70	48.74	10.44	0.00	1.27	0.03	0.15	96.65
HP-34C (p1)	427.17	0.57	0.68	34.55	48.58	10.32	0.02	1.19	0.00	0.21	96.11
HP-34C (p1)	435.55	0.62	0.68	35.12	48.26	10.51	0.00	1.50	0.00	0.22	96.90
HP-34C (p1)	443.92	0.60	0.69	34.87	47.91	10.41	0.01	1.41	0.00	0.19	96.09
HP-34C (p1)	452.30	0.58	0.71	34.52	47.50	10.32	0.05	1.61	0.00	0.19	95.47
HP-34C (p1)	460.68	0.61	0.68	34.53	48.18	10.51	0.01	1.27	0.00	0.15	95.94
HP-34C (p1)	469.05	0.53	0.64	34.60	48.18	10.23	0.10	1.47	0.00	0.18	95.93
HP-34C (p1)	477.43	0.65	0.71	34.65	48.16	10.44	0.02	1.59	0.00	0.20	96.42
HP-34C (p1)	485.80	0.58	0.61	34.67	48.12	10.57	0.00	1.28	0.00	0.18	96.00
HP-34C (p1)	494.18	0.52	0.69	34.77	48.36	10.48	0.02	1.34	0.00	0.21	96.39
HP-34C (p1)	502.56	0.64	0.63	34.87	48.17	10.30	0.01	1.41	0.00	0.17	96.21
HP-34C (p1)	510.93	0.56	0.62	34.71	47.92	10.37	0.15	1.36	0.00	0.19	95.89
HP-34C (p1)	519.31	0.64	0.66	34.38	48.61	10.57	0.07	1.46	0.00	0.18	96.57
HP-34C (p1)	527.68	0.57	0.72	34.75	48.52	10.46	0.01	1.40	0.00	0.18	96.61
HP-34C (p1)	536.06	0.60	0.66	34.28	48.12	10.37	0.01	1.43	0.00	0.14	95.61

HP-34C (p1)	544.44	0.56	0.69	34.86	48.26	10.28	0.02	1.47	0.00	0.19	96.33
HP-34C (p1)	552.81	0.59	0.72	34.64	48.76	10.51	0.04	1.40	0.00	0.15	96.83
HP-34C (p1)	561.19	0.60	0.67	34.53	48.55	10.49	0.04	1.51	0.00	0.17	96.55
HP-34C (p1)	569.56	0.58	0.68	34.90	48.57	10.22	0.00	1.36	0.00	0.20	96.50
HP-34C (p1)	577.94	0.55	0.65	34.65	48.39	10.35	0.00	1.33	0.00	0.19	96.12
HP-34C (p1)	586.32	0.60	0.63	34.81	48.61	10.22	0.04	1.41	0.00	0.16	96.48
HP-34C (p1)	594.69	0.57	0.60	35.36	48.07	10.29	0.00	1.35	0.00	0.17	96.42
HP-34C (p1)	603.07	0.53	0.58	34.81	48.23	10.30	0.11	1.36	0.00	0.22	96.14
HP-34C (p1)	611.44	0.58	0.60	35.23	48.04	10.39	0.16	1.31	0.00	0.18	96.48
HP-34C (p1)	619.82	0.62	0.62	35.38	48.84	10.56	0.00	1.36	0.00	0.22	97.61
HP-34C (p1)	628.20	0.53	0.64	34.76	47.83	10.47	0.05	1.32	0.00	0.21	95.82
HP-34C (p1)	636.57	0.51	0.58	34.99	48.02	10.55	0.00	1.35	0.00	0.15	96.15
HP-34C (p1)	644.95	0.53	0.65	34.85	48.08	10.39	0.00	1.30	0.00	0.13	95.93
HP-34C (p1)	653.32	0.52	0.62	34.71	48.36	10.64	0.11	1.23	0.00	0.19	96.39
HP-34C (p1)	661.70	0.53	0.58	34.91	48.43	10.42	0.00	1.53	0.00	0.17	96.58
HP-34C (p1)	670.08	0.52	0.61	34.91	47.98	10.50	0.03	1.46	0.00	0.18	96.18
HP-34C (p1)	678.45	0.57	0.64	35.21	47.98	10.49	0.10	1.40	0.00	0.17	96.56
HP-34C (p1)	686.83	0.58	0.62	35.08	48.21	10.47	0.00	1.43	0.00	0.19	96.58
HP-34C (p1)	695.20	0.50	0.61	35.02	47.60	10.58	0.00	1.34	0.00	0.25	95.88
HP-34C (p1)	703.58	0.53	0.57	35.08	48.46	10.46	0.00	1.29	0.00	0.13	96.52
HP-34C (p1)	711.96	0.50	0.58	34.85	48.62	10.50	0.01	1.65	0.00	0.18	96.89
HP-34C (p1)	720.33	0.52	0.59	35.21	47.61	10.65	0.00	1.40	0.00	0.12	96.09
HP-34C (p1)	728.71	0.48	0.59	34.83	48.34	10.68	0.00	1.29	0.00	0.16	96.36
HP-34C (p1)	737.08	0.44	0.58	35.03	48.34	10.58	0.00	1.43	0.00	0.15	96.57
HP-34C (p1)	745.46	0.47	0.58	35.05	48.30	10.74	0.11	1.42	0.00	0.17	96.85
HP-34C (p1)	753.84	0.43	0.56	34.94	48.11	10.56	0.06	1.58	0.00	0.17	96.40
HP-34C (p1)	762.21	0.46	0.55	35.45	48.43	10.41	0.00	1.35	0.00	0.18	96.83
HP-34C (p1)	770.59	0.45	0.58	35.30	47.66	10.67	0.04	1.45	0.00	0.17	96.31
HP-34C (p1)	778.96	0.39	0.57	35.08	47.82	10.83	0.08	1.21	0.00	0.20	96.20
HP-34C (p1)	787.34	0.40	0.54	35.16	47.74	10.60	0.04	1.37	0.00	0.19	96.04
HP-34C (p1)	795.71	0.38	0.56	35.15	47.64	10.59	0.02	1.40	0.00	0.17	95.92
HP-34C (p1)	804.09	0.39	0.52	35.07	47.43	10.90	0.09	1.42	0.00	0.19	96.00
HP-34C (p1)	812.47	0.36	0.47	34.96	47.92	11.08	0.00	1.41	0.00	0.19	96.40
HP-34C (p1)	820.84	0.31	0.48	34.93	48.85	11.02	0.04	1.20	0.00	0.13	96.95
HP-34C (p1)	829.22	0.19	0.46	35.28	48.88	10.78	0.04	1.46	0.00	0.06	97.15

B.3 Cartes chimiques (MEB)

HP-13A (M19)-#1

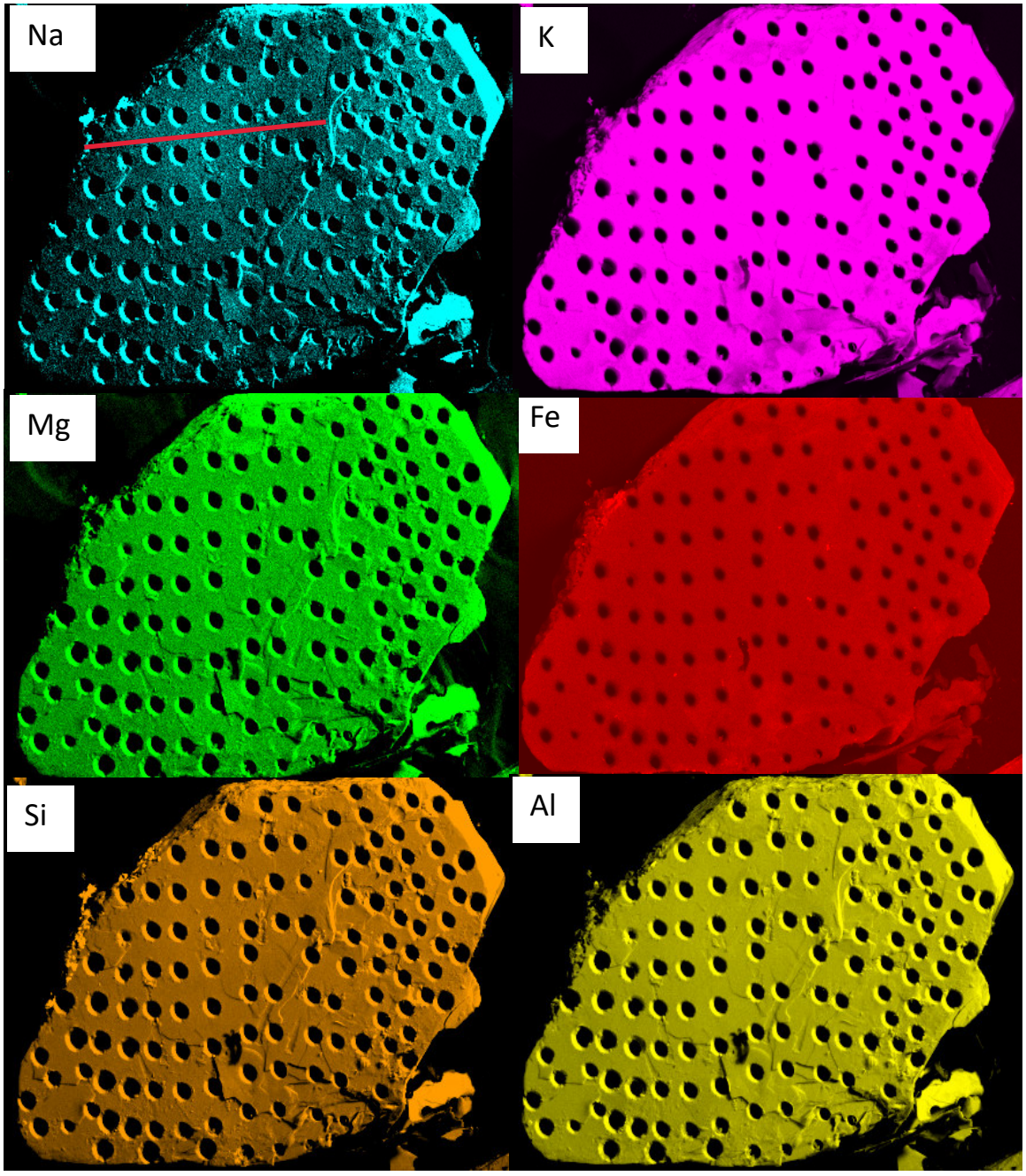


FIG. B.5 – *Distribution spatiale des éléments majeurs dans le grain HP-13A (M19)-#1.*

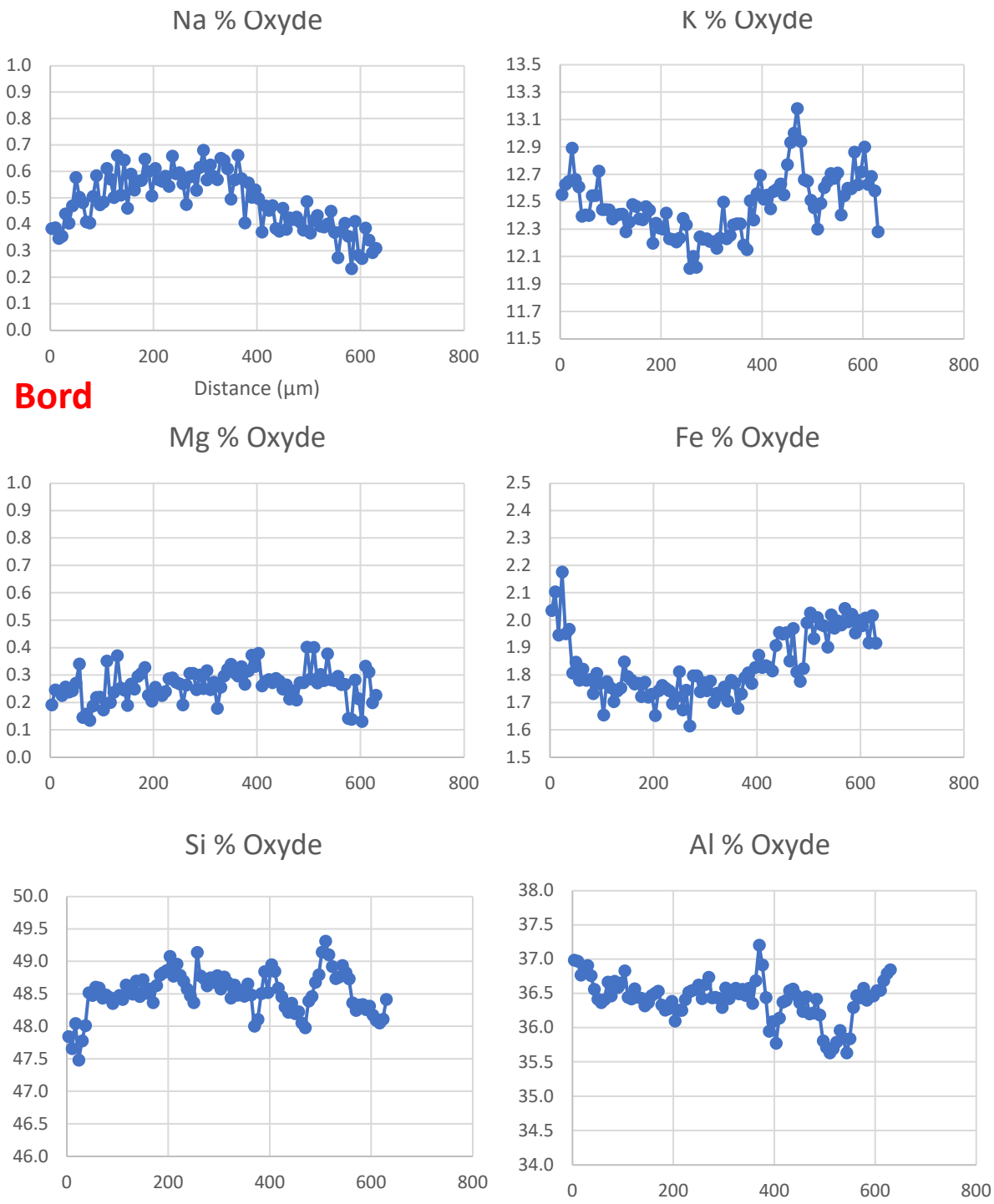


FIG. B.6 – *Variation des éléments majeurs dans le grain HP-13A (M19)-#1 le long du profil indiqué sur la figure B.5.*

HP-13A (M19)-#2

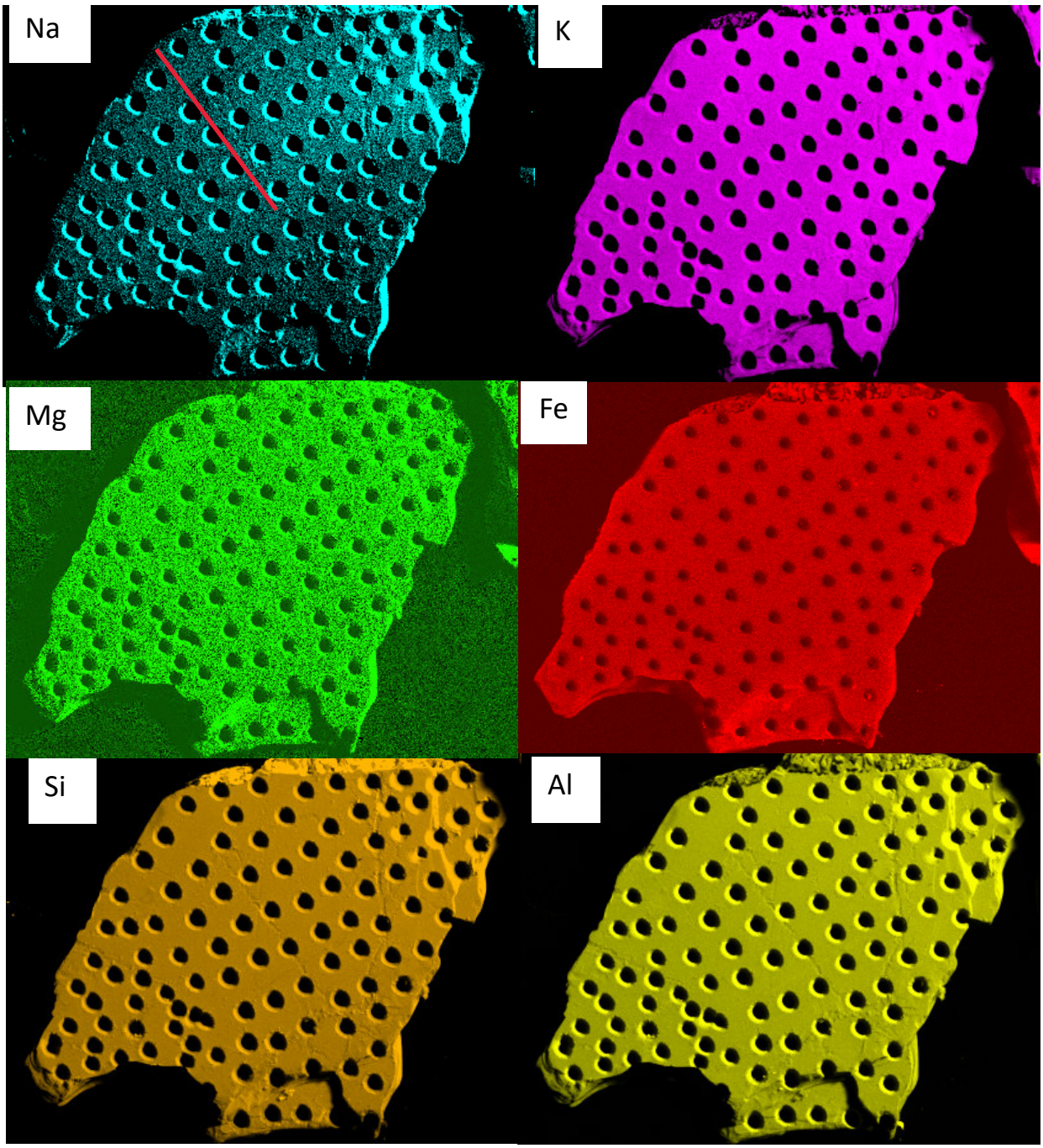


FIG. B.7 – *Distribution spatiale des éléments majeurs dans le grain HP-13A (M19)-#2.*

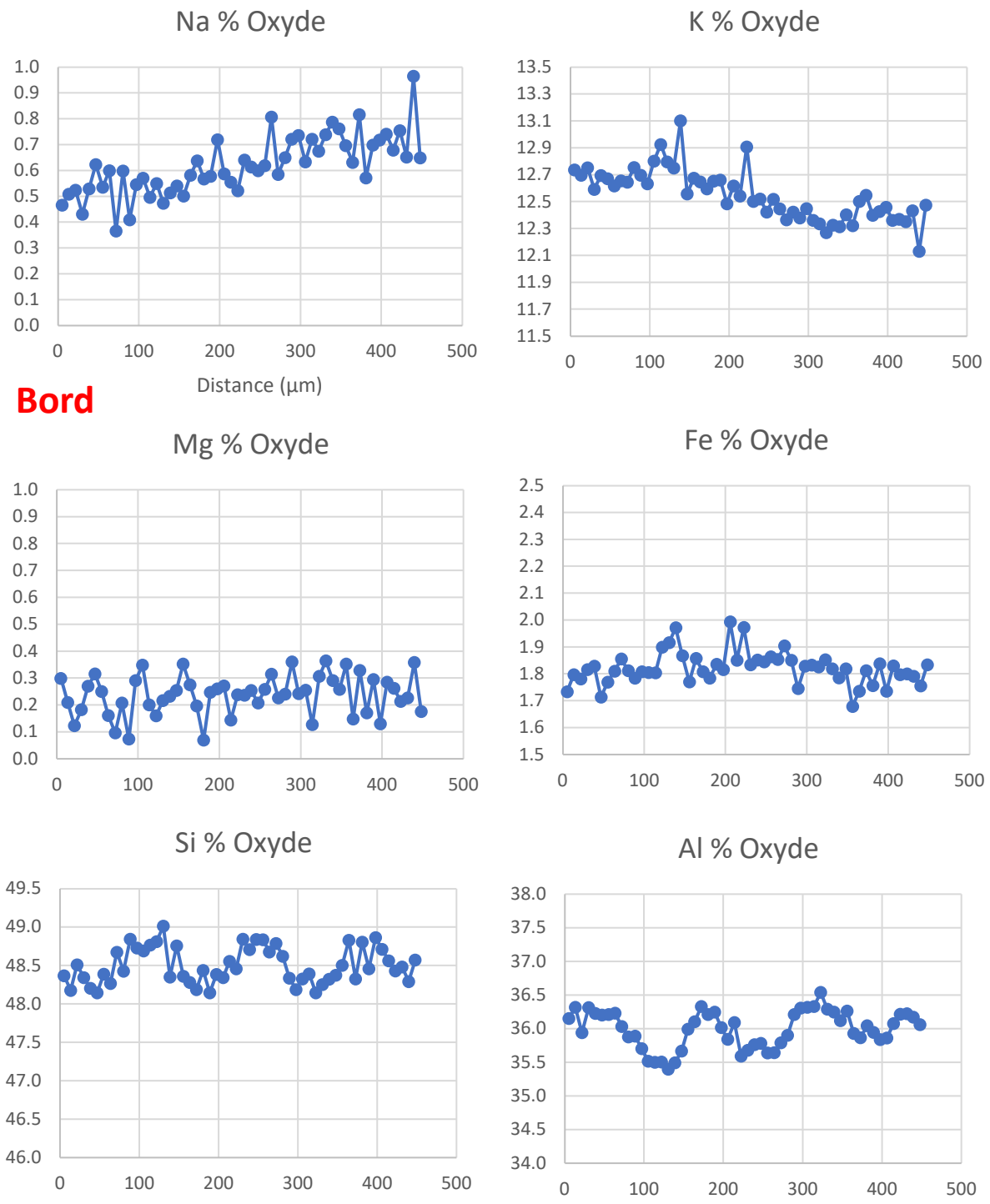


FIG. B.8 – *Variation des éléments majeurs dans le grain HP-13A (M19)-#2 le long du profil indiqué sur la figure B.7.*

HP-13A (M21)-#2

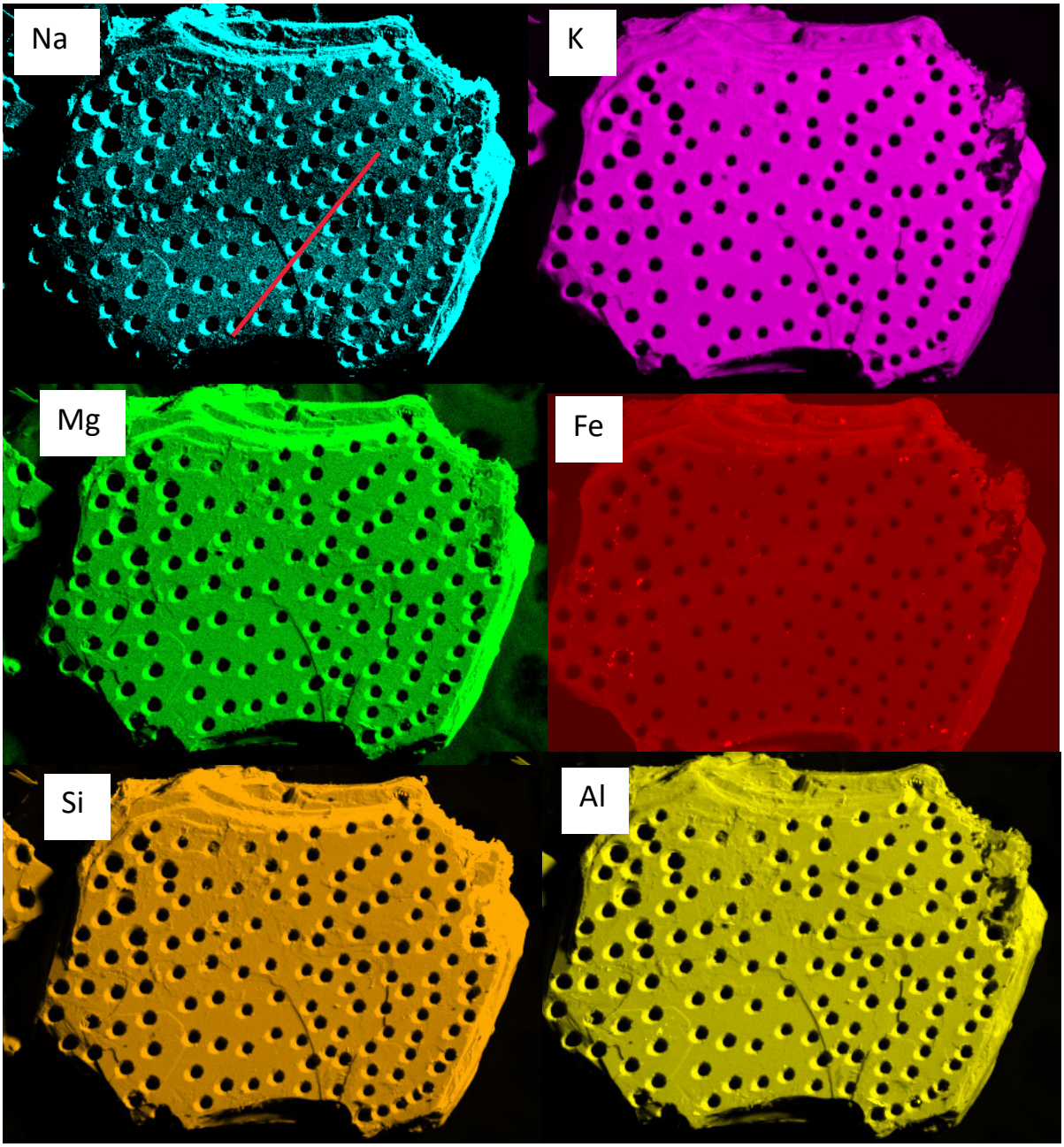


FIG. B.9 – *Distribution spatiale des éléments majeurs dans le grain HP-13A (M21)-#2.*

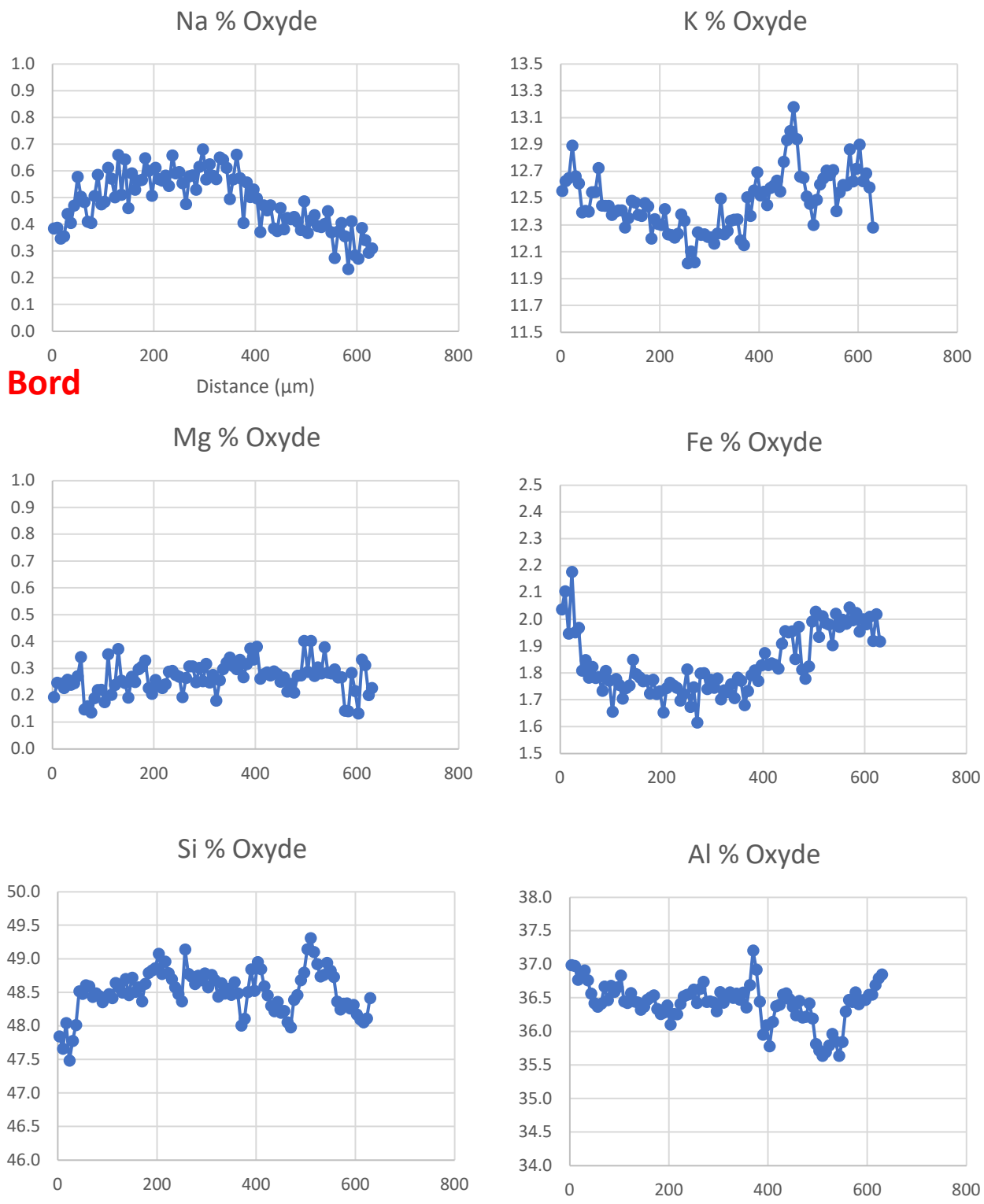


FIG. B.10 – *Variation des éléments majeurs dans le grain HP-13A (M21)-#2 le long du profil indiqué sur la figure B.9.*

Annexe C

Analyses microstructurales

C.1 Techniques utilisées

C.1.1 Le FIB

Les systèmes FIB (Focused Ion Beam) fonctionnent de la même manière qu'un MEB sauf que, plutôt qu'un faisceau d'électrons, les systèmes FIB utilisent un faisceau focalisé d'ions Ga. En focalisant le faisceau, le FIB permet l'usinage d'une surface dans une zone restreinte à quelques micromètres. Le balayage ionique émet des électrons secondaires qui sont collectés pour imager la zone d'abrasion. L'apport fondamental de cette technique est de permettre de choisir précisément la zone de découpe et de fournir des feuilles d'épaisseur uniforme. Nous avons utilisé le FIB pour extraire des feuilles transparentes aux électrons ($\sim$ 100 nm) perpendiculaires à la surface des échantillons pour l'imagerie STEM et TEM. La technique classique consiste à déposer une bande de Pt sur la surface de l'échantillon pour protéger la zone d'intérêt, et ensuite creuser des tranchées de chaque côté de la bande de Pt avec le faisceau d'ions Ga focalisé (Fig. C.1). La section transversale conservée sous la bande de Pt est ensuite soulevée et fixée à un porte-échantillon en cuivre par dépôt de Pt. Cette section est ensuite usinée jusqu'à la transparence des électrons et ensuite polie avec un faisceau de faible énergie (5.00 kV) pour éliminer les traces d'amorphisation de

la surface.

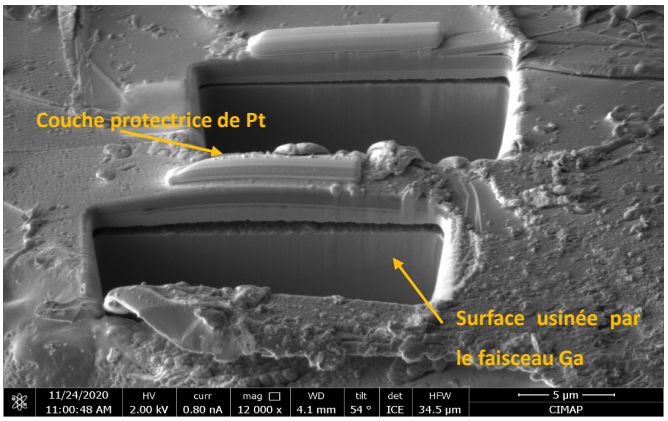


FIG. C.1 – *Illustration de la découpe d'une feuille MET avec le FIB. La couche de platine protectrice est déposée à l'emplacement de découpe de la feuille.*

C.1.2 La microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) implique le ciblage d'un faisceau d'électrons sur un échantillon et fournit des informations sur cet échantillon en fonction de son interaction avec le faisceau. Alors que le MEB détecte les signaux réfléchis ou diffractés de la surface, le MET repose sur la transmission d'électrons à travers l'échantillon. Dans le MET conventionnel, le faisceau d'électrons est focalisé perpendiculairement au plan d'échantillonnage et le signal électronique transmis ou diffusé est fortement amplifié par une série de lentilles électromagnétiques. Dans la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM : Scanning Transmission Electronic Microscopy), le faisceau d'électrons est focalisé à un grand angle et convergé vers un point focal. Le signal transmis est collecté en fonction de l'emplacement du faisceau au fur et à mesure qu'il est balayé à travers l'échantillon. Les images sont formées en isolant l'électron diffusé de deux manières principales : champ clair et champ sombre. Le mode de champ clair inclut le faisceau transmis et la zone de l'échantillon avec un matériau de faible masse ou une faible concentration d'atomes plus lourds apparaît ainsi brillante. Inversement, le mode de champ sombre exclut le faisceau transmis et la zone précitée de l'échantillon apparaît sombre. Dans cette thèse, l'imagerie TEM a été réalisée à l'aide d'un JEOL 2010F fonctionnant à 200 kV. Toutes les images STEM ont été acquises à 30 kV.

C.2 Résultats supplémentaires

C.2.1 Effet du faisceau électronique à 30 kV sur la microstructure

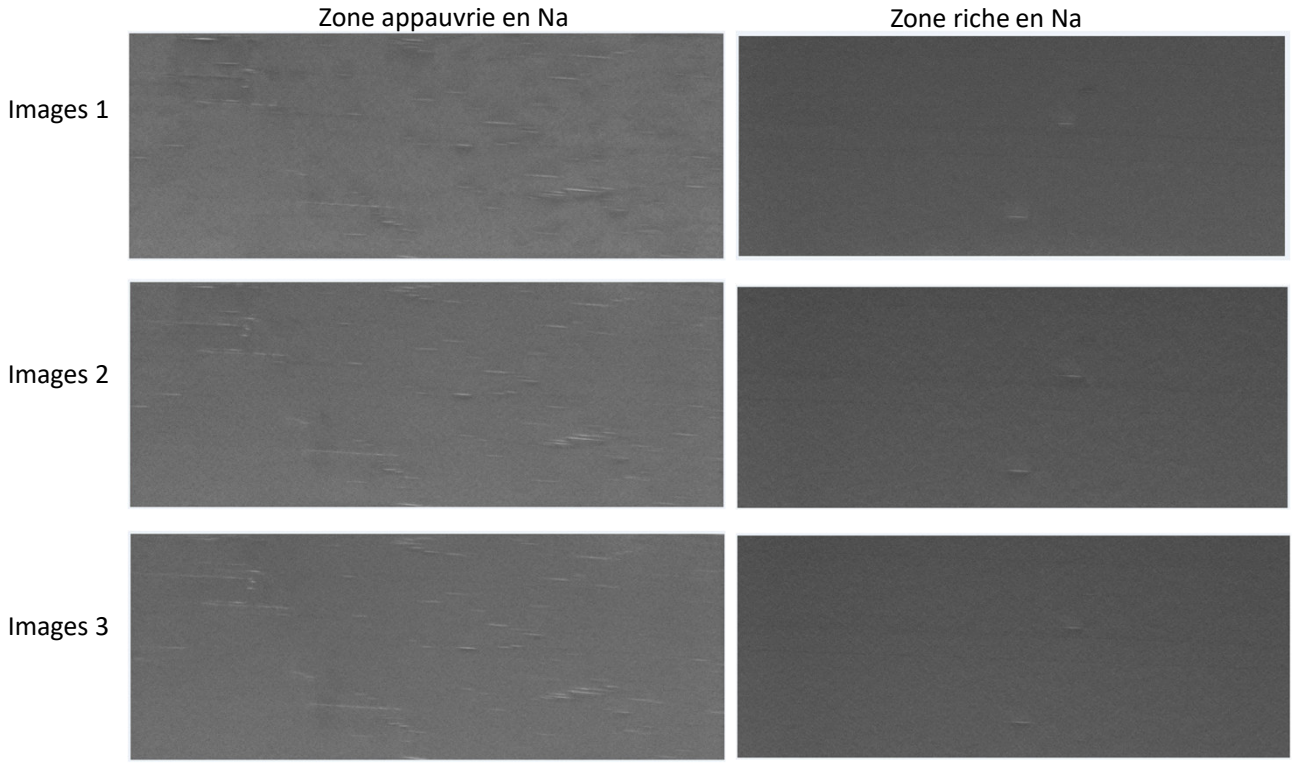


FIG. C.2 – *Images consécutives de deux lames de HP-10D(M11) prises au STEM à 30 kV. Pas (peu) d'évolution de la densité de défauts au cours des images.*

C.2.2 Imagérie STEM de la muscovite du granite de Saint Sylvestre (Massif Central, France)

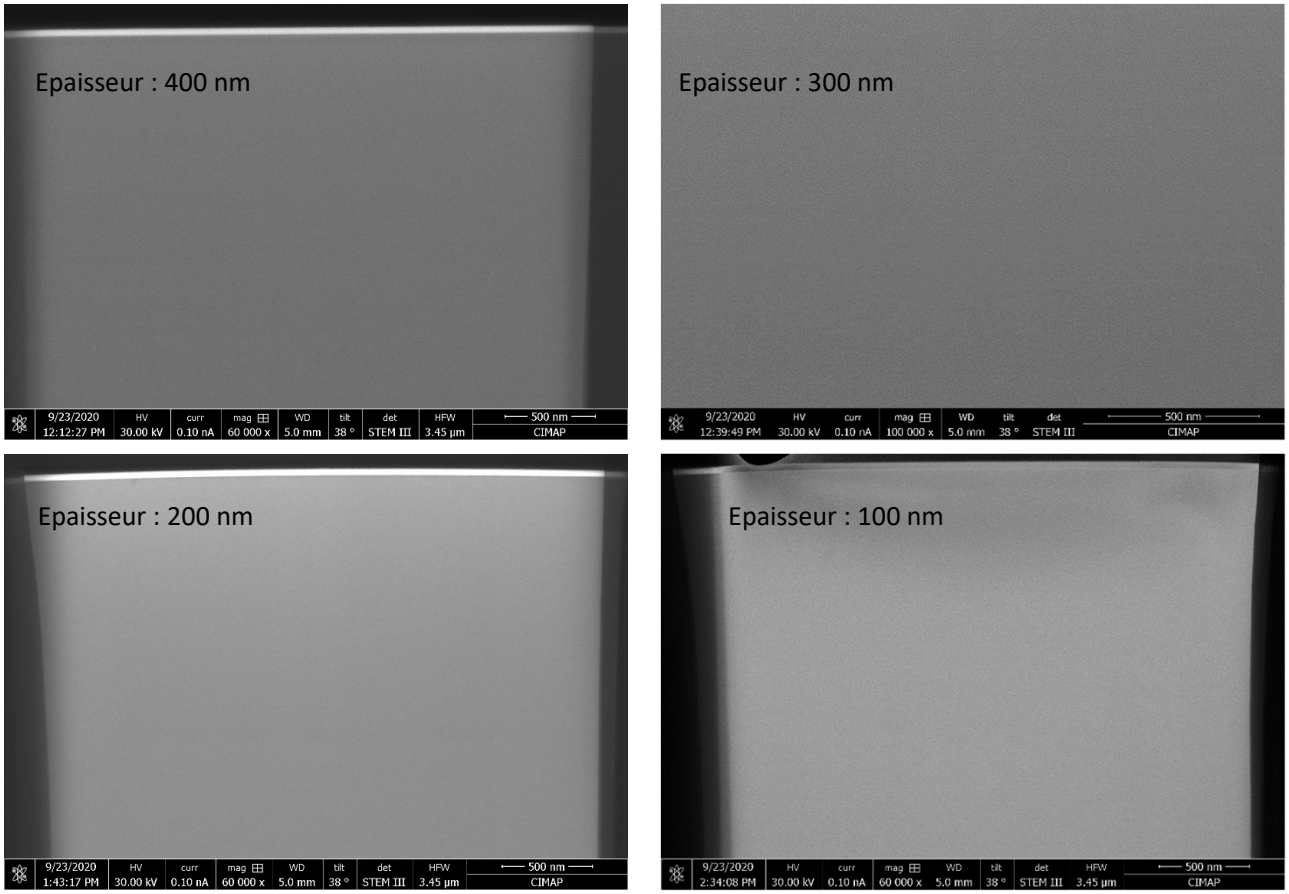


FIG. C.3 – *Images STEM prises à différents stades d'amincissement d'une lame extraite de la muscovite de Saint Sylvestre. Aucun défaut n'apparaît même à une épaisseur de 100 nm.*

Jehiel NTEME MUKONZO

Diffusion de l'argon dans les micas : calibration empirique et simulations atomistiques

Alors que les micas font partie des minéraux les plus datés dans la géochronologie $^{40}Ar/^{39}Ar$, leur utilisation dans les reconstructions thermochronologiques est limitée par le manque de données fiables sur la diffusion de l'^{40}Ar. L'objectif de cette thèse était de calibrer la diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas selon une double approche, empirique et théorique. L'étude empirique de la diffusion de l'argon a été entreprise sur des grains de muscovite du granite Harney Peak (Dakota du Sud, USA) qui ont connu un refroidissement lent (sur des centaines de Ma). Nous avons quantifié la diffusivité de l'^{40}Ar dans ces grains en combinant la cartographie isotopique à haute résolution spatiale avec la caractérisation microstructurale, et la cristallochimie in situ. Les résultats obtenus ont mis en évidence un lien étroit entre les gradients d'âge, la microstructure des minéraux et leur composition chimique, suggérant une perte de l'^{40}Ar par diffusion multi-chemins. Nos modèles révèlent une diffusion volumique de l'^{40}Ar plusieurs ordres de grandeur plus lente comparée aux estimations expérimentales. L'approche théorique entreprise en parallèle a consisté en l'étude de la diffusivité de l'^{40}Ar à travers des simulations atomistiques. Ces simulations identifient la migration via des lacunes doubles comme le mecanisme le plus énergétiquement favorable pour la diffusion de l'^{40}Ar dans les micas, avec des énergies d'activation e 66 et 77 kcal/mol pour la muscovite et phlogopite respectivement, et un facteur de fréquence commun de 6×10^{-4} cm²/s. Ces paramètres confirment la lente diffusivité de l'^{40}Ar dans les micas estimée empiriquement et prédisent des températures de fermeture proches de leurs limites supérieures de stabilité. Le potentiel thermochonologique $^{40}Ar/^{39}Ar$ des micas doit être revu à la lumière de ces nouvelles données afin d'affiner l'interprétation en termes d'âge de fermeture ou de cristallisation en fonction du contexte, de la trajectoire P-T-t et des défauts cristallins modulant le régime diffusif de l'^{40}Ar au sein des micas.

Mots clés : Argon, Diffusion, Micas, Thermochronologie

Argon diffusion in micas: empirical calibration and atomistic simulations

While micas are among the most dated minerals in $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronology, their use in thermochronological reconstructions is limited by the lack of reliable data on ^{40}Ar diffusion. The goal of this thesis was to calibrate the ^{40}Ar diffusivity in micas through a dual approach, empirical and theoretical. The empirical study of the ^{40}Ar diffusion was undertaken on muscovite grains from the very-slowly cooled Harney Peak granite (South Dakota, USA). We quantified the ^{40}Ar diffusivity in these grains by combining high spatial resolution isotope mapping with microstructural characterization, and in situ crystallochemistry. The results have shown a close spatial correlation between age gradients, the microstructure of minerals and their chemical composition, suggesting a loss of ^{40}Ar by multipath diffusion. Our models reveal a ^{40}Ar volume diffusion several orders of magnitude slower compared to experimental estimates. The theoretical approach undertaken in parallel consisted of calibrating the ^{40}Ar diffusivity through atomistic simulations. These simulations identify the divacancy mechanism as the more energetically favorable pathway for ^{40}Ar diffusion in micas, with activation energies of 66 and 77 kcal/mol for muscovite and phlogopite respectively, and a common frequency factor of 6×10^{-4} cm²/s. These parameters confirm the slow ^{40}Ar diffusivity in micas empirically estimated and predict closing temperatures close to their upper stability limits. The $^{40}Ar/^{39}Ar$ thermochonological potential of micas must be reviewed in the light of these new data in order to refine the interpretation in terms of closure or crystallization ages depending on the context, the P-T-t trajectory and microstructural defects modulating the diffusive regime of ^{40}Ar within micas.

Keywords: Argon, Diffusion, Micas, Thermochronology

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans ISTO

Institut des Sciences de la Terre et de l'Univers
1A, Rue de la Ferollerie Campus Géosciences
45100 Orléans, France.