

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B.31

TECHNOLOGIE POTASSIUM-ARGON

par

*Charles CASSIGNOL, Yves CORNETTE,
Benjamin DAVID, Pierre-Yves GILLOT*

DIVISION DE LA PHYSIQUE

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Rapport CEA-R-4908

1978
Ca

SERVICE DE DOCUMENTATION

PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA
(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et cermets		
B 24	Matériaux plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	F 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Rapport CEA-R-4908

Cote-matière de ce rapport : B.31

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

en français

en anglais

DATATION PAR LES ISOTOPES

ISOTOPE DATING

ARGON

ARGON

ARGON 36

ARGON 36

ARGON 38

ARGON 38

SPECTROSCOPIE DE MASSE

MASSE SPECTROSCOPY

ROCHES

ROCKS

PURIFICATION

PURIFICATION

GETTERS

GETTERS

ETALONNAGE

CALIBRATION

CEA-R-4908 - CASSIGNOL Charles, CORNETTE Yves, DAVID Benjamin,
GILLOT Pierre-Yves

TECHNOLOGIE POTASSIUM-ARGON

Sommaire. - Nous décrivons dans leurs grandes lignes le traitement des roches et minéraux et les mesures portant sur l'argon qu'on en extrait, aux fins de datation par la méthode potassium-argon. Notre mode opératoire s'écarte à plusieurs égards du mode opératoire traditionnel décrit dans les monographies de Schaeffer et Zähringer, d'une part, de Dalrymple et Lanphere, d'autre part. En particulier, nous montrons qu'en poursuivant la purification de l'argon pendant la mesure au spectromètre de masse, les signaux restent constants dans le temps et sont directement représentatifs de l'argon introduit. Ceci nous permet, à la fois d'améliorer la précision des mesures, et de nous dispenser du marquage à l'argon 38. La prise en considération de la non-linéarité de la réponse du spectromètre de masse accroît la fiabilité de la détermination de l'argon radiogénique. Il résulte de tout ceci une amélioration globale de la méthode K/A, qui se traduit notamment par l'extension de son domaine d'application en direction des âges récents. Nous traitons exclusivement l'aspect technologique et instrumental du problème. Nous n'avons pas hésité à insister sur ce qui nous paraît essentiel pour la compréhension de notre méthode (même au prix de quelques redites). Par contre il

CEA-R-4908 - CASSIGNOL Charles, CORNETTE Yves, DAVID Benjamin,
GILLOT Pierre-Yves

POTASSIUM-ARGON TECHNOLOGY

Summary. - We have described the main features of our method of processing rocks and minerals and for measuring the extracted argon, for the purpose of potassium-argon dating. It differs in several respects from the conventional one, as described, i.e., in Dalrymple and Lanphere's monography. Principally we have established that the continual purification of the gases in the mass spectrometer cell during the measurement, stops the peaks of current drift, and renders them representative of the introduced argon. This allows on the one hand to improve the reliability and accuracy of measurements, on the other hand to get rid of the isotopic dilution method, with ^{38}Ar as a spike. Moreover the reliability of the radiogenic argon is improved by taking into account the mislinearity of the M.S. response. All this results in a higher performance of the K/Ar dating method, especially in the recent ages range. We have only dealt with the technological side of the problem. We'll deal with the practical impact on age determinations, as well as other features, later.

subsiste des lacunes que nous nous efforcerons de combler ultérieurement. Nous traiterons également plus tard l'analyse critique de nos résultats et leur impact sur les mesures d'âge.

1978

35 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

1978

35 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

- Rapport CEA-R-4908 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Division de la Physique
Service d'Electronique Physique

TECHNOLOGIE POTASSIUM-ARGON

par

Charles CASSIGNOL, Yves CORNETTE,
Benjamin DAVID, Pierre-Yves GILLOT

- Avril 1978 -

AVANT-PROPOS

Nous décrivons dans leurs grandes lignes le traitement des roches et minéraux et les mesures portant sur l'argon qu'on en extrait, à fins de datation par la méthode potassium-argon. Notre mode opératoire s'écarte à plusieurs égards du mode opératoire traditionnel décrit dans les monographies de SCHAEFFER et ZAHNINGER / 1 /, d'une part, de DALRYMPLE et LANPHERE / 2 /, d'autre part.

En particulier, nous montrons que, en poursuivant la purification de l'argon pendant la mesure au spectromètre de masse, les signaux restent constants dans le temps et sont directement représentatifs de l'argon introduit. Ceci nous permet, à la fois d'améliorer la précision des mesures, et de nous dispenser du marquage à l'argon 38.

La prise en considération de la non-linéarité de la réponse du spectromètre de masse accroît la fiabilité de la détermination de l'argon radiogénique. Il résulte de tout ceci, une amélioration globale de la méthode K/A, qui se traduit notamment par: l'extension de son domaine d'application en direction des âges récents.

Nous traitons exclusivement l'aspect technologique et instrumental du problème.

Nous n'avons pas hésité à insister sur ce qui nous paraît essentiel pour la compréhension de notre étude (même au prix de quelques redites). Par contre, il subsiste des lacunes que nous nous efforcerons de combler ultérieurement. Nous traiterons également plus tard l'analyse critique de nos résultats et leur impact sur les mesures d'âge.

- INTRODUCTION

La mesure de l'âge des roches et minéraux jeunes (au-dessous de 1 million d'années, par exemple) par la méthode potassium-argon, repose principalement sur la qualité des mesures d'argon. En effet, l'expression qui donne l'âge :

$$t = 2,53.10^5 \frac{A^*}{K} , \text{ en millions d'années}$$

dans laquelle :

A* représente le nombre de c.c. S.T.P. d'argon radiogénique que l'on peut extraire d'un échantillon minéral donné,

K (en g) la quantité de potassium naturel présente dans le même échantillon ou dans un échantillon identique,

montre que le dosage du potassium peut être traité sans finesse particulière dans le cas des roches et minéraux jeunes. Par contre, la détermination de l'argon radiogénique est rendue d'autant plus délicate que la contamination de cet argon par de l'argon atmosphérique est plus grande en valeur relative. Or, elle atteint et dépasse couramment 95 % dans le cas des basaltes jeunes, blanc de ligne compris.

Par ailleurs, certaines roches volcaniques renferment des phases minérales préexistant lors de la mise en place et contenant à priori de l'argon 40 en excès (phénocristaux ou enclaves de socle par exemple), peut être aussi de l'argon 40 "hérité" en solution solide, provenant d'un dégazage incomplet à l'instant zéro. L'impact de ces facteurs sur les mesures d'âge peut rendre ces dernières illusoire, surtout dans le cas des âges très faibles. Il sera donc nécessaire d'étudier ces facteurs en vue de neutraliser leurs effets. Pour ce faire, la fiabilité et la sensibilité de l'appareil de contrôle (le spectromètre de masse à l'argon) doivent être aussi élevées que possible.

Nous rendons compte dans ce qui suit d'une recherche instrumentale approfondie sur les mesures d'argon au spectromètre de masse. Nous en résumons les résultats pour notre propos immédiat.

Les mesures d'argon sont faites en régime statique. Le spectromètre de masse est du type à 180°. Il est équipé d'un aimant permanent et d'un collecteur classique pour la collection simple, sans multiplicateur d'électrons.

Les gaz extraits des échantillons minéraux sont purifiés de leurs composants chimiquement actifs et purgés de l'hélium qui a pénétré dans le dispositif de purification à travers la paroi de silice du tube contenant de la mousse de titane. Après introduction dans la cellule, la purification de l'argon est poursuivie pendant toute la mesure par un getter / 3 , 4 / , qui bloque à un niveau constant et très bas la remontée du bruit de fond de la cellule (masses 2, 18 et 28 principalement, mais aussi 36, 38 et 40, isobares de l'argon).

Dans ces conditions, on constate que l'évolution des signaux d'argon à partir de l'instant de l'introduction (règle à laquelle nous ne connaissons pas d'exception) est supprimée. L'évolution du pic 40, par exemple, peut ne pas dépasser un millième en quelques heures. De plus, la grandeur de ce pic est directement représentative de la quantité d'argon introduite. Ceci nous a permis de nous dispenser du marquage à l'argon 39 , c'est-à-dire de renoncer à la dilution isotopique. Nous sommes, de ce fait, en mesure d'étudier les pourcentages des isotopes rares 36 et 38 dans les échantillons minéraux. Si le rapport de ces pourcentages est le plus souvent le même que dans l'argon atmosphérique, nous avons pu constater des exceptions qui mettent en doute la mesure de l'âge*.

La correspondance entre la hauteur d'un pic d'argon 40 et le nombre d'atomes introduits n'est toutefois pas une simple proportionnalité. Nous donnons plus loin le diagramme de cette correspondance (figure 7). Dans la pratique, nous relevons ce diagramme lors de chaque mesure, pour tenir compte de la possible sinon probable, évolution de la réponse du spectromètre de masse. On reporte également sur ce diagramme le signal d'un étalon d'argon connu. Cet étalon est une quantité reproductible d'argon atmosphérique, qui a été comparée à un étalon minéral d'âge connu.

Les rapports instrumentaux des abondances isotopiques de l'argon atmosphérique ne sont pas égaux aux rapports réels. On peut définir une distorsion instrumentale qui varie, entre autres, en fonction de la quantité introduite. On doit tenir compte de cette variation surtout dans le cas d'échantillons très contaminés. On doit également, ainsi que plus haut, tenir compte de l'évolution de la réponse du spectromètre.

Ceci entraîne un mode opératoire particulier. Quand les mesures d'argon extrait d'un échantillon minéral sont terminées, celui-ci est évacué ou remplacé dans le spectromètre par de l'argon atmosphérique sous la même pression (on se contente de réaliser la même hauteur du signal 40). On procède, sur cet échantillon atmosphérique aux mêmes mesures que précédemment. On détermine ainsi les rapports isotopiques instrumentaux à la pression considérée (et à la date considérée). On en déduit le pourcentage d'argon radiogénique de l'échantillon d'argon minéral.

De ce pourcentage, on remonte au nombre d'atomes d'argon 40 radiogénique et partant à son âge.

Il est inutile d'insister sur la nécessité d'éviter tout tractionnement en introduisant l'argon atmosphérique.

* si la mesure de la contamination est faite à partir du seul 36 A, comme c'est la règle.

- EXTRACTION ET PURIFICATION DE L'ARGON DES ECHANTILLONS MINÉRAUX / 3 /

Nous avons réalisé notre dispositif d'extraction et de purification de l'argon dans la perspective d'économiser au maximum le temps que l'on doit consacrer à ces opérations. Si les fusions des échantillons minéraux doivent être effectuées une à une, les purifications sont faites sans surveillance, et nous pouvons en effectuer plusieurs simultanément. Nous avons renoncé aux lignes d'extraction et de purification classiques, et employons des éléments modulaires, en pyrex et silice, qui sont par la suite rassemblés en unités d'introduction, ou peignes, transportées à leur tour sur la ligne d'introduction du spectromètre de masse.

La grande durée de la purification autorise la suppression des pièges spécifiques, notamment d'un piège froid pour l'eau. La purification de l'argon est obtenue par la simple action de mousse de titane chauffée.

Un module se compose (figure 1) :

- a) d'un four : tube cylindrique de verre pyrex dont la paroi sera refroidie par une circulation d'eau pendant la fusion, contenant un creuset également cylindrique, réalisé à partir de feuille de molybdène ou de tantale, préalablement dégazé sous vide à haute température, et contenant l'échantillon minéral. Ce creuset sera chauffé par induction.
- b) d'un "doigt" de silice contenant une certaine quantité de charbon actif.
- c) d'un "doigt" de silice contenant de la mousse de titane.
- d) d'un appendice vertical en verre pyrex muni d'un dispositif connu sous le nom de "queue de cochon", pour le transfert ultérieur de l'argon.
- e) d'une tubulure en verre pyrex, assemblant le tout et pourvue de rétrécissements locaux permettant de séparer au chalumeau de verrier les parties que l'on désire pas conserver.
- f) éventuellement, d'une jauge de Pirani.

Après chargement des creusets, on monte les modules sur une ligne à page secondaire classique et on procède, dans l'ordre, aux opérations suivantes :

a) Dégazage des échantillons et de la structure des modules.

Les échantillons peuvent être chauffés (300°C au maximum). Le plus souvent ils sont dégazés à la température ambiante. Les doigts contenant le charbon actif sont portés à 700°C. Le titane est porté à 900°C pendant deux heures, mais seulement après que le reste des modules soit revenu à l'ambiante, pour éviter de le contaminer par les gaz libérés par le charbon et l'échantillon. La durée de l'opération est d'une nuit. Quand les modules sont revenus à l'ambiante, on les sépare de la ligne de pompage en scellant le rétrécissement prévu à cet effet.

b) Fusion des échantillons

Immédiatement après séparation de la ligne, chaque module est transporté sur le dispositif de fusion. Le four est placé à l'intérieur d'une boucle d'induction reliée à un générateur de haute-fréquence. La paroi du creuset est chauffée par les courants de Foucault jusqu'à fusion complète de l'échantillon, et maintenue à la température maximale pendant quelque temps.

Les gaz dégagés sont piégés par le charbon actif maintenu à la température de l'azote liquide. Quand l'opération est terminée, on détache le four (avant de permettre le réchauffement du charbon, figure 2).

c) Purification

Ce qui reste du module : doigt de charbon, doigt de titane, et queue de cochon, est transporté sur une rampe de purification où le titane est porté à 900°C, le charbon à 400°C, pendant deux heures (figure 3).

Dans ce dispositif modulaire les creusets ne servent qu'à une seule fusion. Il n'est donc pas nécessaire d'envelopper les échantillons dans une feuille d'aluminium, comme cela est généralement pratiqué. Donnons, à titre indicatif, la contribution de cet aluminium au blanc de ligne, telle qu'elle résulte de nos mesures : elle est d'environ 10^{14} atomes d'argon, de composition atmosphérique, par gramme d'aluminium (sous forme de feuille à usage ménager).

- DESCRIPTION SUCCINCTE DE L'APPAREILLAGE DE MESURE D'ARGON

Les mesures d'argon au spectromètre de masse sont faites dans le mode statique tel qu'il a été dit plus haut. L'argon est introduit dans la cellule du spectromètre de masse, la communication avec les pompes étant coupée. La cellule est celle du THN 205 : déviation à 180°, rayon de la trajectoire utile 6 cm. Un aimant permanent assure sur les oeuvres vives de l'appareil une induction uniforme de 0,35 tesla. Les tensions d'accélération des ions pour les isotopes de l'argon s'échelonnent entre 540 et 610 volts environ. Les alimentations et électronique ont été réalisées par nos soins. Tous les paramètres électriques : courant électronique, tensions d'accélération des électrons et des ions, sont mesurés en permanence par des appareils numériques à haute résolution. Les ions sont reçus sur une simple électrode de Faraday. Les courants ioniques sont mesurés par un amplificateur à condensateur vibrant CARY 401 M dont la résistance d'entrée vaut $5 \cdot 10^8$ ohms pour l'argon 40, et 10^{11} ohms pour les isotopes 36 et 38.

La ligne d'introduction est en acier inoxydable. Elle est équipée d'accessoires classiques : vannes métalliques, tubes de silice contenant du charbon actif, getters, ... Elle peut être étuvée, ainsi que la cellule. Le pompage est assuré par un groupe classique : pompe mécanique et pompe à diffusion d'huile de silicone séparée de la ligne par un piège à azote liquide, et deux pompes ioniques (figure 5).

L'échantillon d'argon "minéral" à mesurer est contenu dans une ampoule en verrerie (pyrex et silice, figure 4) situé en A (ou A'), et peut être introduit dans la ligne par le bris d'une "queue de cochon". Cette ampoule provient du dispositif modulaire d'extraction et de purification décrit plus haut.

B, C et D sont des ampoules pyrex contenant de l'argon atmosphérique sous faible pression et communiquant avec la ligne par des vannes à double expansion, ce qui permet d'introduire des quantités discrètes, différentes pour les trois ampoules, sans fractionnement isotopique.

V.V. (volume variable) est une enceinte métallique déformable (soufflet en acier inoxydable) dont la déformation est commandée par une vis actionnée par un volant, ce qui permet de faire varier de façon continue le volume de la ligne, et par là, la pression de l'argon, sans fractionnement isotopique.

E est un dispositif permettant d'introduire dans la ligne une quantité déterminée d'argon atmosphérique, ce que l'on ne peut faire avec B, C ou D, dont l'argon arrive à s'épuiser, et qu'il faut recharger périodiquement, et comporte également une vanne à double expansion (VD 6) qui libère dans un volume auxiliaire environ 0,1 cc d'air à la pression atmosphérique. Au moyen d'une autre vanne à double expansion (VD 5), on prélève une partie aliquote de ce volume, et on l'envoie dans un autre volume auxiliaire, où un getter (G 7) élimine les gaz chimiquement actifs.

On notera l'absence de tout manomètre à ionisation sur la ligne. En effet, ces appareils implantent de l'argon dans leur structure et dans leur paroi et sont donc générateurs de mémoire.

L'introduction de l'argon d'une des ampoules des rampes A ou A' nécessite une précaution. Cette ampoule renferme en effet un peu d'hélium provenant de l'atmosphère, qui a traversé la paroi de silice, portée à 900°C, du four à titane pendant la purification. Cet hélium compromet la fiabilité des mesures d'argon et on doit l'éliminer. Pour ce faire, on commence par refroidir le charbon de A (ou A') en immergeant dans de l'azote liquide le doigt de silice qui le contient. Quand l'argon est adsorbé, on brise la queue de cochon et on établit la communication avec la pompe à diffusion en ouvrant les vannes V 1 (ou V 2) et V 9. L'hélium n'est pas retenu par le charbon actif et s'élimine en quelques dizaines de secondes. On referme alors les vannes V 1 (ou V 2) et V 9 et on laisse le charbon revenir à la température ambiante.

On attire ensuite l'argon sur les charbons actifs de la ligne. On referme V 11 et V 12 ou V 13 et V 14 et on laisse les charbons revenir à l'ambiante.

Par diverses manoeuvres de vannes, on peut, soit concentrer tout le gaz dans la cellule jusqu'à la vanne V 4, soit le détendre dans toute la ligne et dans la cellule simultanément, soit n'introduire dans la cellule qu'une fraction du gaz total.

Quand les mesures sont terminées, l'argon est évacué par la pompe à diffusion. Les pompes ioniques servent exclusivement à l'étuvage. Elles ne voient jamais, en principe, l'argon.

- LES GETTERS / 4 /

L'originalité fondamentale de notre mode opératoire consiste à poursuivre la purification de l'argon, non seulement dans la ligne d'introduction, mais aussi dans la cellule du spectromètre de masse, pendant la mesure proprement dite au moyen de getters. Ces getters sont représentés sur la figure 5 (G 1, G 2, ...). A la différence de tous les absorbants chimiques que nous avons pu essayer, ceux-ci présentent une plage d'efficacité commune pour tous les gaz chimiquement actifs,

hydrogène et hydrocarbures compris (On sait, par exemple, qu'à la température de 900°C nécessaire pour le piégeage efficace des gaz actifs usuels tels que l'oxygène ou l'azote, la mousse de titane n'élimine pas l'hydrogène). Ces getters sont fabriqués par la firme milanaise S.A.E.S. Un alliage zirconium-aluminium entre dans leur constitution.

Le modèle que nous utilisons est un montage cylindrique de plaquettes métalliques, recouvertes de l'alliage en question, chauffées par le rayonnement d'un filament dans l'axe du cylindre. L'ensemble est contenu dans une ampoule cylindrique coaxiale, en verre, comportant des passages électriques pour le chauffage du filament, et une tubulure de raccordement. Dans le régime normal de travail, le filament est alimenté sous 12 volts. Dans le régime dit d'activation (30 volts) la température s'élève jusqu'à libérer l'hydrogène absorbé antérieurement, qu'il est avantageux d'éliminer par un pompage prolongé. Nous nous sommes bien trouvés de porter la tension de travail à 16 volts.

Quand les getters sont alimentés, les signaux caractéristiques résiduels des enceintes à vide (masses 2, 28 notamment), sont maintenus à un niveau constant et extrêmement bas (inférieurs au dix-millième d'un pic d'argon 40, dans un remplissage moyen, correspondant par exemple à 10^{-6} cc d'argon dans les conditions normales), alors que, dans le cas contraire, ces signaux résiduels croissent à peu près proportionnellement au temps, à partir de l'instant où les vannes des pompes sont fermées, jusqu'à constituer une fraction importante du gaz de la cellule (jusqu'à 30 % parfois). Le gel du fond du spectromètre entraîne l'arrêt de l'évolution des signaux d'argon qui débute, en règle très générale, avec la mesure d'argon elle-même / 5 /. Cette évolution est quelquefois attribuée, et à tort à notre avis, à l'implantation ionique, c'est-à-dire au phénomène pilotant la mémoire. En fait, nous avons pu constater, et de différentes façons, que la présence ou l'introduction d'un gaz étranger non isobare de l'argon, modifiait la réponse du spectromètre pour l'argon. Donnons deux exemples :

a) Si, dans la cellule du spectromètre travaillant sur de l'argon atmosphérique et alignée sur l'argon 40, on introduit soit un spike d'argon 3%, soit une petite quantité de krypton, on constate une baisse sensible du pic 40 (10 % par exemple). Ces expériences datent de nos débuts, quand nous pratiquions la dilution isotopique et effaçions la mémoire avec du krypton, méthode reconnue depuis comme incorrecte.

b) Revenons aussi sur le cas de l'hélium qui se trouve mélangé à l'argon des échantillons minéraux après purification. En vue de contrôler l'efficacité de notre dispositif de purification, nous avons traité une "roche" d'âge nul très chargée en impuretés gazeuses, et dans laquelle nous étions sûrs de ne rencontrer aucun artefact susceptible de vieillir l'âge (il s'agissait d'un calcul biliaire). Introduire le gaz purifié sans éliminer l'hélium conduisait à un excès apparent notable (20 %) d'argon 40. L'élimination de l'hélium rétablissait les rapports isotopiques de l'argon de l'air, tout en doublant à peu près la hauteur des signaux d'argon.

Ces exemples permettent de comprendre que l'évolution du fond du spectromètre entraîne celle des signaux d'argon, et celle de leurs rapports.

Une première conséquence favorable du gel des signaux d'argon est qu'il devient possible et profitable d'utiliser à leur mesure des circuits d'entrée électroniques à constante de temps élevée, plus précis.

Une autre conséquence favorable repose sur la constatation que la hauteur des signaux d'argon devient, en présence de getters, représentative de l'argon introduit (à mieux que le millième près). Ceci nous a permis de renoncer, sans inconvénient aucun et sans regret, à la sacro-sainte dilution isotopique. Si l'on n'utilise pas de traceur d'argon 38, il est facile d'adopter une référence d'argon différente.

Nous sommes dès lors en mesure d'étudier systématiquement les pourcentages des isotopes rares 36 et 38.

Le rapport de ces pourcentages est le plus souvent le même que dans le cas de l'argon atmosphérique, à la précision de nos mesures près. Cependant il n'en est pas toujours ainsi et, sauf dans le cas de minerais radioactifs / 6 / nous ne pouvons expliquer ce fait. La détermination de l'âge, faite en effectuant la correction de la contamination par le seul argon 36, est alors sujette à caution. Ces cas douteux échappent évidemment à l'analyse quand on pratique la dilution isotopique.

Notons enfin que la disparition du traceur 38 A améliore la précision de la mesure du 36 A.

- MESURES D'ARGON / 7 /

Nous utiliserons au mieux la stabilité des signaux d'argon (figure 6) en renonçant au balayage du spectre et en mesurant directement la hauteur maximale des pics de courant, les tensions d'accélération des ions correspondantes restant fixes pendant les mesures. On procède alors par intégration du signal pendant un temps donné (10 secondes).

Le pointé du sommet du pic 40, par réglage manuel de la tension d'accélération des ions, est relativement facile à réaliser à quelques dix-millièmes près, le signal étant d'un niveau relativement élevé et peu affecté de bruit de fond. Le pointé des pics 36 et 38 est fait en appliquant à la source d'ions une tension déduite de la précédente en la multipliant par le rapport inverse des masses, soit 40/36 et 40/38. La valeur du signal vrai est obtenue en retranchant de la valeur de crête le signal obtenu en interrompant les faisceaux ioniques. Cette procédure est différente de celle couramment pratiquée d'interpolation des vallées, mais lui est équivalente ainsi que nous le verrons plus loin.

Nous avons choisi, assez arbitrairement, l'intensité du courant électronique de la source égale à 160,1 micro-ampères. La tension d'accélération est de 36,6 volts, ce qui est inférieur aux valeurs couramment utilisées, mais présente l'avantage de former très peu d'ions à charge multiple. Ces derniers, étant accélérés à des énergies supérieures, s'implantent plus profondément dans les parois et accentuent les phénomènes de mémoire.

L'une des demi-plaques de la source d'ions est reliée à la masse. L'autre est connectée au curseur d'un potentiomètre dont l'une des extrémités est à la masse, l'autre au "corps" de la source d'ions. Le réglage de cette demi-plaque est celui qui correspond au maximum de hauteur du pic d'argon 40.

Quand la contamination atmosphérique d'un échantillon d'argon minéral ne dépasse pas 90 %, il suffit de mesurer une seule fois les signaux 40, 38 et 36. Dans le cas contraire, on doit tenir compte de l'évolution résiduelle des signaux.

On constate en effet que, si les signaux d'argon 40 et 38 sont encore très stables, le signal d'argon 36 baisse très régulièrement, d'environ un millième de sa valeur en cinq minutes (ce phénomène étant explicable dans le cadre de la mémoire et de l'implantation ionique). La vitesse de décroissance du pic 36 est différente si le spectromètre est aligné en permanence sur ce pic, ou si l'on mesure, chacun à son tour, les autres isotopes de l'argon. Aussi convient-il de contrôler strictement le temps consacré à chaque mesure. La commutation cyclique des masses, c'est-à-dire des tensions d'accélération, est faite automatiquement et les temps pendant lesquels les tensions sont établies et interrompues sont constants, avec commutation automatique synchrone de différentes valeurs de résistance d'entrée de l'amplificateur pour assurer des enregistrements de signaux à hauteur maximale. On réalise ainsi, sans temps mort, plusieurs cycles de mesures (jusqu'à douze, par exemple, ce qui dure une heure), ce qui permet d'extrapoler à l'instant de l'introduction des gaz la valeur du signal 36 avec une précision de quelques dix-millièmes.

- REPONSE DU SPECTROMETRE DE MASSE

Introduisons dans la cellule des quantités successives constantes d'argon atmosphérique bien purifié, par exemple en manoeuvrant la double vanne de l'ampoule B ; et après chaque introduction, procédons aux mesures d'argon comme il a été indiqué. La figure 7 représente le résultat pour l'argon 40. La figure 8 représente, en fonction de la hauteur du signal de l'argon 40, la variation du rapport instrumental des isotopes 40 et 36. On constate sur ces figures que la relation entre la hauteur du signal et le nombre d'atomes introduits n'est pas une simple proportionnalité, et que le rapport instrumental dépend de ce nombre d'atomes.

La correction de la contamination atmosphérique doit être pratiquée à partir du rapport instrumental correspondant au remplissage réel. Le diagramme de la figure 8 montre que le rapport est une fonction de la pression. Pour cette raison, nous avons pris pour règle, quand la mesure d'un argon "minéral" est terminée, de lui substituer un échantillon atmosphérique à la même pression (nous réalisons l'égalité des signaux 40) et de mesurer le rapport instrumental atmosphérique 40 A / 36 A, à partir duquel on corrige de la contamination. Cette procédure, quoique lourde, nous permet de négliger une éventuelle dérive lente du rapport instrumental atmosphérique, due à l'évolution des getters ou à celle de la source d'ions.

Pour remplir la ligne et la cellule sous une pression donnée d'argon atmosphérique, correspondant à un signal à la masse 40 donné, on commence par injecter des doses discrètes à partir des ampoules B et C (la dose de B étant à peu près cinq fois plus forte que la dose de C). On obtient ainsi une valeur approchée. L'ajustement terminal du signal 40 est fait par modification du volume de l'enceinte déformable V.V. Aucune de ces opérations n'introduit de fractionnement isotopique.

- ETALONNAGE DU SPECTROMETRE DE MASSE

On dispose d'un étalon minéral d'âge connu et d'un appareil E (figure 5) qui permet d'introduire dans le spectromètre une quantité constante et reproductible d'argon atmosphérique. On extrait l'argon d'une quantité donnée de l'échantillon étalon, on l'introduit dans le spectromètre et on le mesure. Le nombre d'atomes d'argon radiogénique est calculé à partir de la masse, de la teneur en potassium, et de l'âge, en utilisant les constantes fondamentales du potassium (abondance isotopique et période de désintégration du potassium 40 et rapport de branchement). De ce nombre d'atomes et compte tenu de la contamination atmosphérique que l'on a aussi déterminée, on remonte au nombre total d'atomes d'argon 40 correspondant au signal mesuré. Après avoir vidé le spectromètre, on y introduit la "dose calibrée atmosphérique" dont on mesure le signal 40.

On utilise alors le diagramme de réponse (figure 7) sur lequel on reporte les signaux d'argon 40 mesurés, on détermine ainsi le nombre d'atomes d'argon 40 de la dose calibrée atmosphérique. Cette dose calibrée est devenue un véritable étalon secondaire, disponible à tout instant et évite le gaspillage du précieux étalon minéral.

Pour déterminer l'âge d'une roche ou d'un minéral, on opère de la même façon, mais dans l'ordre inverse : on reporte sur le diagramme de réponse les signaux d'argon 40 de la dose calibrée atmosphérique et de l'échantillon à dater. Ayant ainsi déterminé le nombre d'atomes d'argon 40 total de l'échantillon, on corrige de la contamination, ce qui donne le nombre d'atomes 40 d'argon radiogénique, d'où l'on déduit l'âge.

L'incertitude qui affecte les constantes fondamentales du potassium n'affecte pratiquement pas les mesures d'âge, car les valeurs de ces constantes interviennent à deux reprises dans le calcul et s'éliminent dans l'expression littérale (à la période près).

La précision et la fiabilité des mesures sont suffisantes pour que nous ayons à tenir compte des valeurs de la pression atmosphérique et de la température au moment où nous formons une dose calibrée atmosphérique.

CONCLUSION

La précision de quelques dix-millièmes que l'on peut obtenir sur l'argon 40 par réglage manuel de la tension d'accélération des ions, et celle sur l'argon 36, permet de mesurer le rapport des abondances de ces deux isotopes, d'une part dans les échantillons minéraux, d'autre part, dans l'argon atmosphérique de contrôle, à un peu mieux que le millième près. On en déduit que l'argon radiogénique d'un échantillon contaminé à 90 % est approximativement connu à 1 % près, et encore à 10 % près, s'il est contaminé à 99 %. Ceci nous permet, sur des basaltes à 1 % K par exemple, de faire des déterminations d'âge aux alentours de 0,05 million d'années, avec la précision citée en dernier lieu.

Les possibilités intrinsèques de notre méthode ne sont pas atteintes pour autant. Il est parfaitement possible d'aller plus loin en matière de précision des mesures d'argon, par exemple en élevant la tension d'accélération des ions (donc les dimensions du spectromètre de masse, et corollairement celles des échantillons minéraux) et (ou) en pratiquant la collection simultanée. Le problème le plus important est maintenant ailleurs. C'est celui de la fiabilité des âges eux-mêmes : l'âge déduit des mesures d'argon et de potassium peut différer de l'âge réel. Parmi les facteurs de perturbation, il en est un qui a trait à la correction de la contamination. L'hypothèse atmosphérique peut être mise en doute, et le moindre écart à cette hypothèse peut rendre les mesures d'argon illusoire, si le taux de contamination est élevé. Nous disposons, par la mesure systématique de l'argon 38 (ce qui n'est pas le cas de la méthode avec dilution isotopique), d'un moyen de contrôle de la validité de l'hypothèse atmosphérique.

Par ailleurs, les roches et minéraux présentent des anomalies touchant, notamment la "remise à zéro du chronomètre", c'est-à-dire l'absence de tout argon radiogénique à l'instant de la mise en place. Dans quelques cas extrêmes, heureusement exceptionnels, la différence d'âge peut atteindre plusieurs dizaines de millions d'années. Par un choix convenable des matériaux et du mode opératoire, cette différence est réduite. Donnons deux exemples : un basalte massif daté à $30\ 000 \pm 3\ 000$ ans coulée de St-Saturnin, chaîne des Puys) à un âge réel de $7\ 600 \pm 300$ ans (datation par ^{14}C). La différence est de quelques 20 000 ans. Un basalte massif de la coulée 1971 de l'Etna (âge réel 0) a été daté par nous à $17\ 000 \pm 5\ 000$ ans. L'écart est du même ordre de grandeur.

Les mécanismes responsables de ces différences sont connus pour l'essentiel. Nous en avons énuméré au début du présent article. Notre préoccupation majeure est maintenant l'étude de la portée quantitative de ces mécanismes en vue d'améliorer la fiabilité globale de la méthode.

ANNEXE 1

SUR LA MESURE DE L'ARGON 36

La procédure généralement utilisée consiste à balayer le spectre de masse, par variation commandée de la tension d'accélération des ions ou de l'intensité du champ magnétique selon les cas, avec une amplitude dépassant nettement la base du pic de l'argon 36. On est amené, ce faisant, à enregistrer un fond ionique continu, décroissant vers les masses légères, et qui est dû au trainage du pic du traceur d'argon 38. L'extrapolation de ce fond à l'intérieur du pic de l'argon 36 permet de retrancher de celui-ci la contribution de ce fond continu. Ce problème n'est pas préoccupant dans notre cas, par suite de la disparition du traceur mais il se retrouve dans la mesure de l'argon 38 de contamination (trainage du pic de l'argon 40).

Compte tenu que le gaz dans la cellule est, à quelques millièmes près, exclusivement de l'argon 40 (le reste est, d'une part, les isotopes rares de l'argon, d'autre part, le résiduel) la contribution de l'argon 40 peut être considérée comme une grandeur instrumentale et déterminée et tabulée une fois pour toutes en fonction du remplissage. Et c'est ainsi que nous opérons. En effet, le balayage du spectre pendant une mesure réelle présente un inconvénient sérieux : par suite du déplacement du point d'impact des faisceaux ioniques au collecteur, les phénomènes d'implantation ne sont plus contrôlés, et la hauteur des pics d'argon se met à fluctuer.

Il n'est d'ailleurs pas indispensable de mesurer la "contribution" avec une précision extrême. Soit A et B les hauteurs des pics 40 et 36 dans la mesure de l'argon minéral ; A' et B' les hauteurs de ces mêmes pics dans l'argon atmosphérique de contrôle. On a vu que $A = A'$. Par ailleurs, nous posons $B = B_0 + b$; $B' = B'_0 + b'$. La correction de contribution est supposée déjà effectuée de façon grossière ; b et b' représentent la partie non corrigée ($b = b'$).

Le taux d'argon radiogénique de l'argon minéral est égal à :

$$\frac{B'_0 - B_0}{B'_0}$$

ce que l'on peut écrire :

$$\frac{B' - B}{B' - b'}$$

ou encore :
$$\frac{B' - B}{B'} \left(1 + \frac{b}{B'} \right)$$

On voit que le fait de remplacer dans le calcul B_0 et B'_0 par B et B' entraîne une erreur relative systématique égale à $-\frac{b}{B'}$, inférieure au pourcent avec les ordres de grandeur couramment rencontrés, donc négligeable.

Ce mode de calcul nous permet également d'ignorer l'existence des pics résiduels de masses 36 et 38 (HCl par exemple) qui sont superposés aux pics des isotopes rares de l'argon.

ANNEXE 2

DE L'ETABLISSEMENT D'UNE LIGNE DE VIDE

Le schéma de la figure 5 représente assez bien la construction réelle de la ligne d'introduction. Il apparaît au premier examen que les impératifs et dogmes de la technique du vide n'ont pas été observés scrupuleusement ; la ligne comporte des canalisations longues et les coudes n'ont pas été éliminés dans la mesure du possible. Nous allons montrer que l'hérésie n'est qu'apparente et est sans conséquence sur la qualité des mesures.

Examinons le fonctionnement de la ligne dans plusieurs cas.

1 - Evacuation de la cellule par la pompe à diffusion

Quand on établit la communication entre la cellule et la pompe à diffusion, on constate que les signaux d'argon décroissent de moitié en une seconde environ ce qui, le volume de la cellule étant de l'ordre du litre, donne, au niveau de la vanne V 5, une vitesse de pompage voisine de 1 litre.sec⁻¹. Malgré cette faible valeur, il est facile de voir qu'un pompage de 20 secondes évacue l'argon de la cellule au millionième près (au mill'ardième si l'on prolonge à 30 secondes).

2 - Transfert de gaz à l'intérieur de la ligne

Nous avons vu que ce transfert s'effectue à partir de l'une des ampoules du peigne A (ou A') vers l'un des charbons actifs de la ligne ou du volume d'introduction (limité aux vannes V 4 et V 5). Il est clair que la conductance de la ligne est largement prépondérante par rapport à celle de la queue de cochon brisée, et n'affecte donc pas la durée ni l'efficacité du transfert.

3 - Etuvage

La grande durée des opérations d'étuvage (une nuit au minimum, en général un week-end complet) permet de se dispenser de vitesses de pompage élevées. On remarquera, d'autre part, que des getters sont disposés à différents endroits de la ligne (leur capacité unitaire est d'environ 10 l.sec⁻¹ pour les gaz actifs).

4 - Introduction du gaz dans la cellule

L'introduction des gaz pour l'analyse en mode dynamique se fait par une canalisation qui débouche directement dans la source d'ions. Nous pensons qu'il ne faut pas l'utiliser en régime statique pour les raisons suivantes :

- a) sa conductance est faible. L'introduction n'est pas instantanée. Le fractionnement isotopique semble difficile à éviter en cas d'introduction partielle.
- b) le passage de la totalité du gaz dans la source modifie temporairement le spectre résiduel du spectromètre, et entraîne une évolution subséquente de ces résiduels (notamment du résidu isobare de l'argon 36).

L'introduction des gaz se fait donc à travers une canalisation qui débouche directement dans la cellule. Elle est commandée par une vanne à voie de 20 mm (V 4).

ANNEXE 3

UTILISATION DU CHARBON ACTIF

Les propriétés sorptives du charbon actif sont largement utilisées dans la technique potassium-argon. Avec le simple concours de l'azote liquide, elles permettent des transferts de gaz très quantitatifs sans pour autant polluer la ligne ou la cellule du spectromètre de masse, si, préalablement, le charbon a été chauffé sous vide à une température suffisamment élevée et assez longtemps. Quelques heures à une température un peu inférieure à celle que peut supporter le verre Pyrex suffisent, si le charbon n'a pas vu l'air. Dans le cas contraire, il faut prolonger l'opération. Si le charbon voit l'air souvent, comme c'est le cas dans les modules de purification décrits plus haut, il vaut mieux le dégazer à température plus élevée dans un récipient en silice.

Tous les pièges à charbon actif que nous utilisons sont séparés de la ligne par des vannes métalliques, ce qui leur évite de revoir l'air en même temps que la ligne.

L'inconvénient principal des pièges à charbon actif est causé par la faible conductivité thermique de ce matériau. Quand on doit utiliser de grandes quantités de charbon, la température au coeur de la masse ne suit celle de la paroi du piège qu'avec un retard appréciable, très gênant dans certains cas. Nous avons trouvé une solution satisfaisante à ce problème. Le piège a la forme d'un parapluie à double paroi (figure 9), et l'intervalle entre les deux parois est tel que chaque grain de charbon est en contact au moins avec l'une d'elles.

On peut transférer d'importantes quantités d'argon en utilisant très peu de charbon. Il suffit d'opérer en deux étapes. Deux pièges, contenant chacun quelques grains seulement de charbon, fonctionnent successivement, la vanne du piège oisif restant fermée. Si le premier piège laisse 1 % d'argon dans la ligne au bout de trois minutes, le second ne laissera plus que 0,01 % trois minutes plus tard.

Enfin, la figure 10 montre le schéma d'un piège à grande vitesse, et régénérable que nous utilisons pour l'évacuation rapide des gaz.

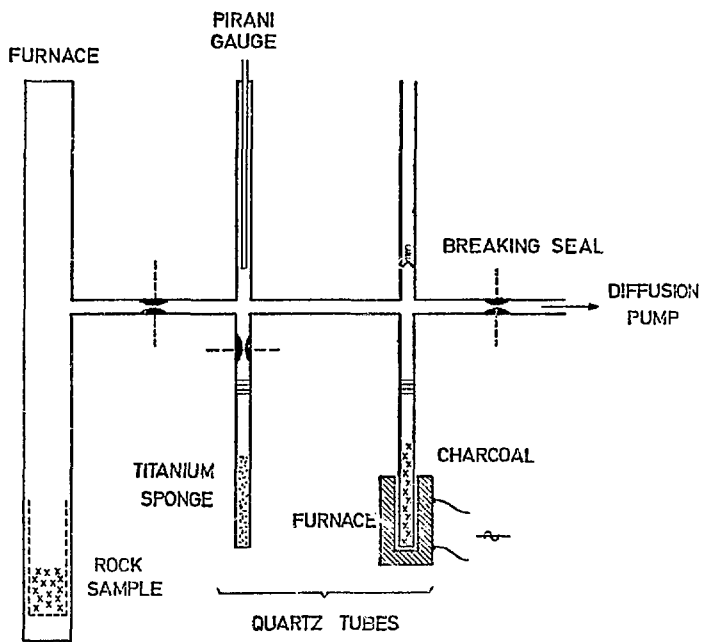
Le charbon repose en couche simple sur le fond légèrement bombé d'un flacon conique en pyrex de 1,5 litre de capacité. Le principe de fonctionnement est évident. La cellule du spectromètre de masse est vidée en quelques secondes.

Quand le piège montre des signes de saturation, il est régénéré de la façon suivante : on commence par le ramener à l'ambiante. Après quoi on immerge dans de l'azote liquide le fond de l'appendice A, ce qui transfère en cet endroit la quasi-totalité de l'argon présent. L'appendice est ensuite refroidi sur toute sa hauteur, ce qui interdit toute rémigration de l'argon, et le piège est prêt à un nouvel usage. Cette opération de régénération peut être répétée un grand nombre de fois.

BIBLIOGRAPHIE

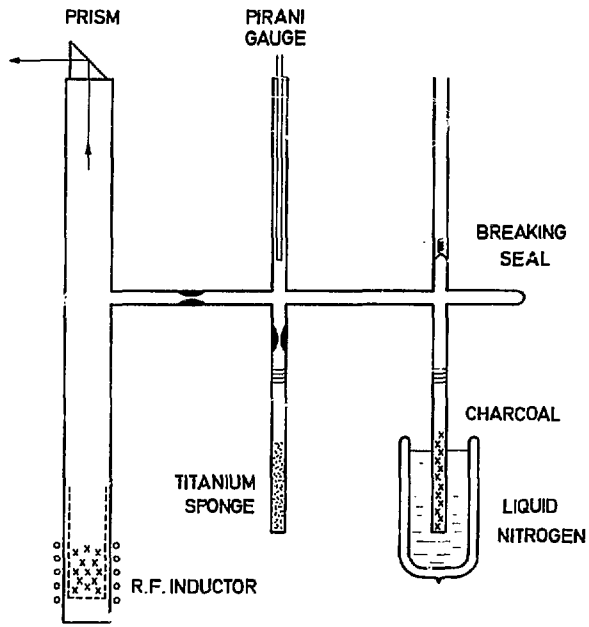
- [1] - D.A. SCHAEFFER, J. ZHRINGER
Potassium-Argon dating.
Springer-Verlag-Berlin - Heidelberg - New York, 1966.
- [2] - G.B. DALRYMPLE, M.A. LANPHERE
Potassium-Argon dating.
W.H. Freeman and Cie, San Francisco, 1969.
- [3] - B. DAVID
Some technical aspects of argon processing.
ECOG II, Heidelberg, 1972.
- [4] - C. PISANI, P. DELLA PORTA
A non evaporable Getter Cartridge for use in UHV Systems and in
Appendage pumps.
Al Nuovo Cimento, Suppl. Vol. 5, 261-273, 1967.
- [5] - C. CASSIGNOL
Remarks on mass-spectrometric measurements of argon isotope peaks.
ECOG II, Heidelberg, 1972.
- [6] - Y. CORNETTE
Argon measurements on uranium ores from Oklo and some other samples.
ECOG III, Oxford, 1973.
- [7] - B. DAVID
Accurate Argon measurements.
Intern. Meeting for Geochrono. Cosmochrono. and Isotope Geology,
Paris, 1974.

Manuscrit reçu le 10 janvier 1978



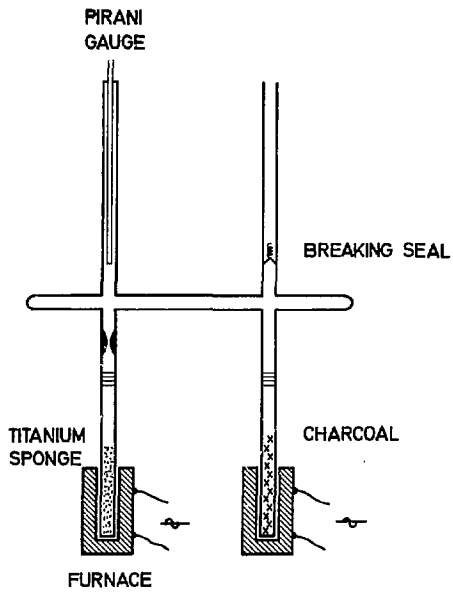
TRANSPORTABLE MODULAR VESSEL
PUMPING STEP

Figure 1



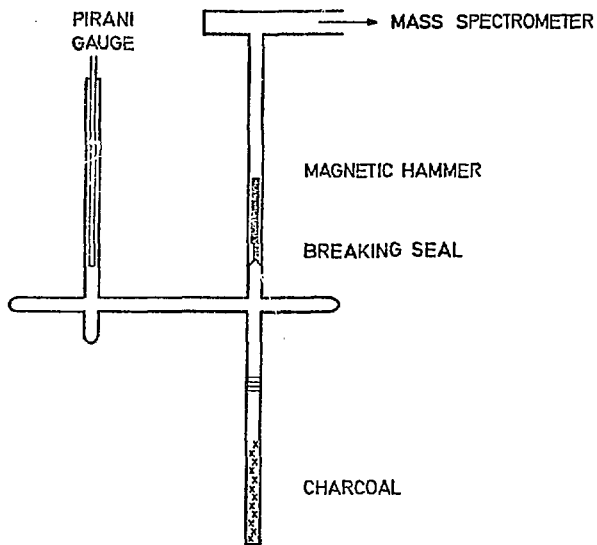
TRANSPORTABLE MODULAR VESSEL
MELTING STEP

Figure 2



TRANSPORTABLE MODULAR VESSEL
PURIFICATION STEP

Figure 3



TRANSPORTABLE MODULAR VESSEL
MEASUREMENT STEP

Figure 4

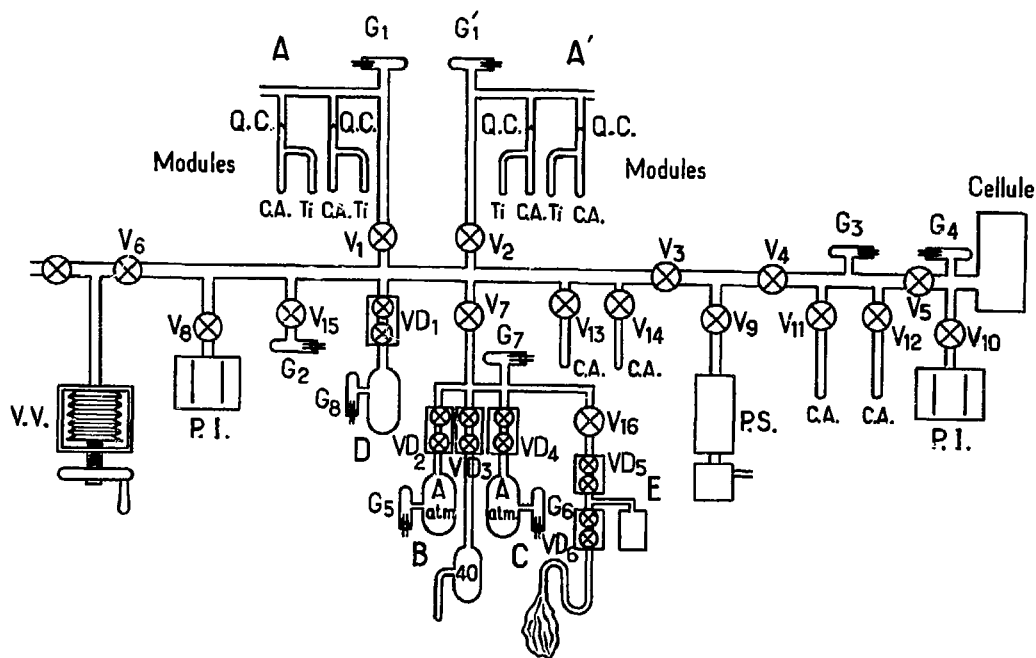


Figure 5

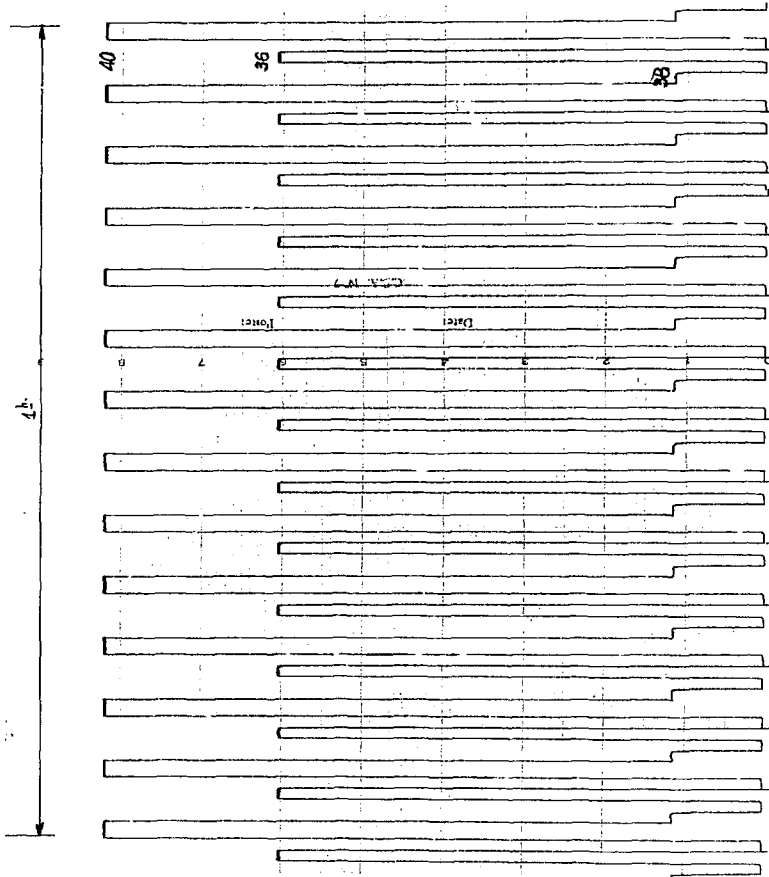


Figure 6

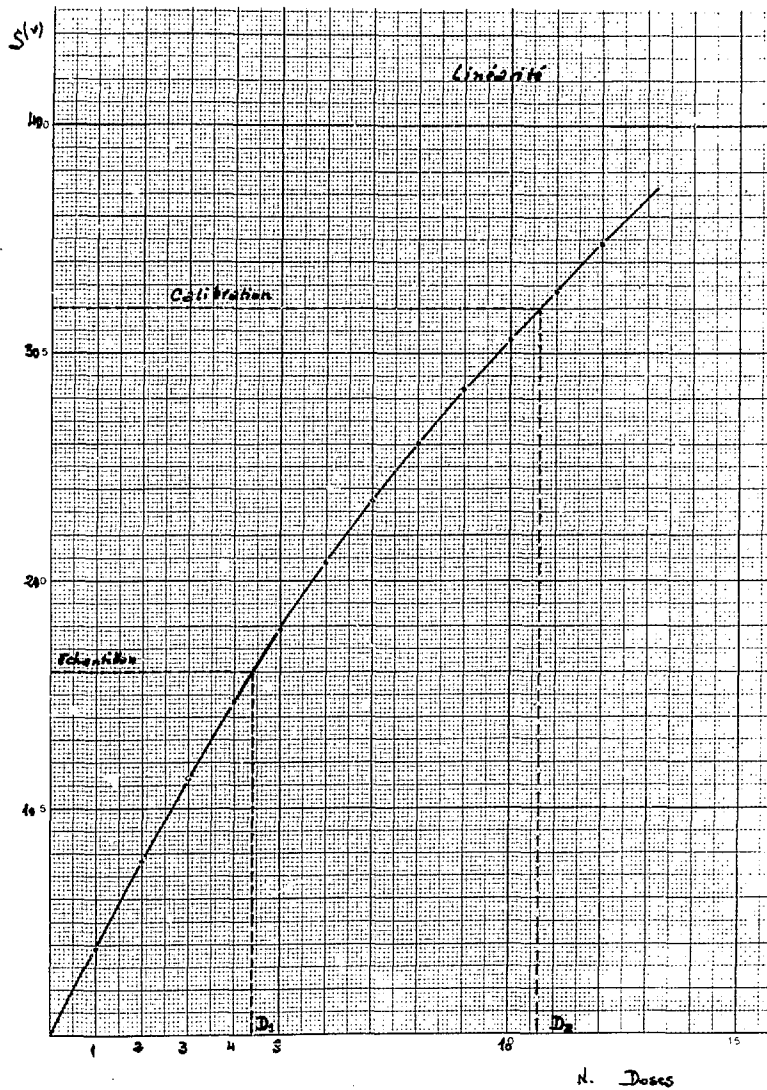


Figure 7

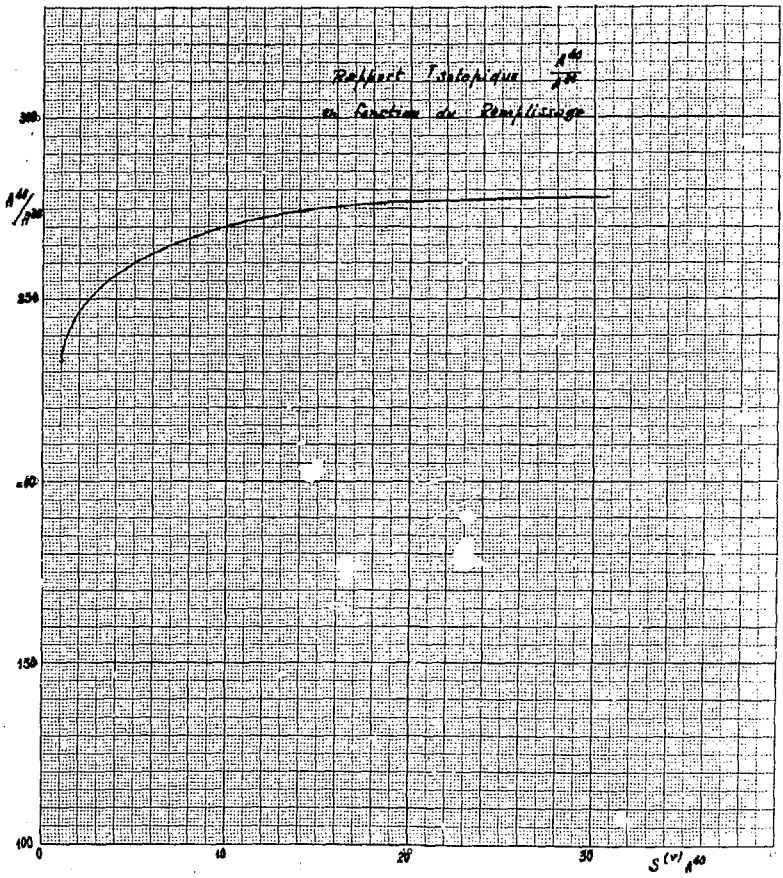


Figure 8

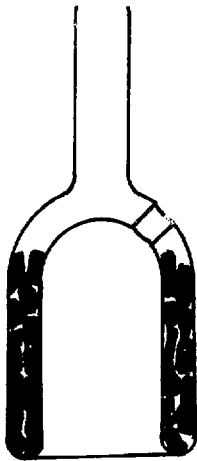


Figure 9

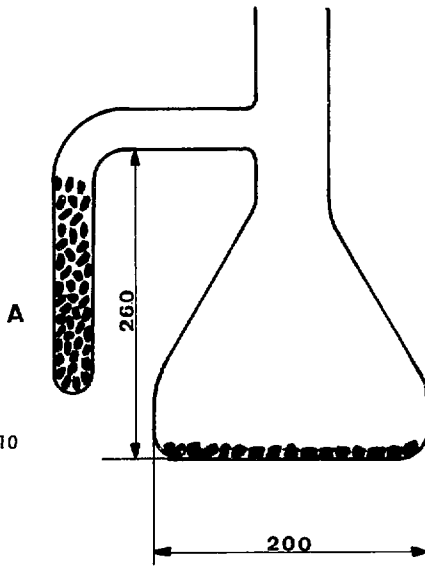


Figure 10

Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation, Saclay
Avril 1978

DEPOT LEGAL
2ème trimestre 1978

La diffusion, à titre d'échange, des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Ces rapports et bibliographies sont également en vente à l'unité auprès de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available, on an exchange basis, from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Individual reports and bibliographies are sold by the Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Edité par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Boîte Postale n° 2
91190 - Gif-sur-YVETTE (France)

33