



HAL
open science

**Etude de deux nouvelles méthodes de géochronométrie :
datation de formations carbonatées par la spectrométrie
gamma du déséquilibre de la famille de l'uranium ;
datation R.P.E. de l'émail dentaire fossile uranifère**

Jean Luc Ma

► **To cite this version:**

Jean Luc Ma. Etude de deux nouvelles méthodes de géochronométrie : datation de formations carbonatées par la spectrométrie gamma du déséquilibre de la famille de l'uranium ; datation R.P.E. de l'émail dentaire fossile uranifère. Géochimie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1984. Français. NNT : . tel-00691347

HAL Id: tel-00691347

<https://theses.hal.science/tel-00691347>

Submitted on 26 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



27 MARS 1995

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3E CYCLE

*Spécialité : Instrumentation & Mesures**Option nucléaire**par*

MA JEAN-LUC

ETUDE DE DEUX NOUVELLES METHODES DE GEOCHRONOMETRIE

- . DATATION DE FORMATIONS CARBONATÉES PAR LA SPECTROMÉTRIE γ
DU DÉSÉQUILIBRE DE LA FAMILLE DE L'URANIUM
- . DATATION R.P.E. DE L'ÉMAIL DENTAIRE FOSSILE URANIFÈRE

Thèse de 3e cycle soutenue le 15 Décembre 1984 devant la Commission d'Examen

JURY

M. R. BOUCHEZ	<i>Président</i>	M. J. AMOSSE	} <i>Membres invités</i>
M. J.F. BRUANDET	} <i>Examineurs</i>	M. C. BEGUIN	
M. H. de LUMLEY		M. M. CONDOMINES	
M. M. PIBOULE			

27 MARS 1995

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3E CYCLE

Spécialité : Instrumentation & Mesures

Option nucléaire

par

MA JEAN-LUC

ETUDE DE DEUX NOUVELLES METHODES DE GEOCHRONOMETRIE

. DATATION DE FORMATIONS CARBONATÉES PAR LA SPECTROMÉTRIE γ
DU DÉSÉQUILIBRE DE LA FAMILLE DE L'URANIUM

. DATATION R.P.E. DE L'ÉMAIL DENTAIRE FOSSILE URANIFÈRE

Thèse de 3e cycle soutenue le 15 Décembre 1984 devant la Commission d'Examen

JURY

M. R. BOUCHEZ	<i>Président</i>	M. J. AMOSSE	} <i>Membres invités</i>
M. J.F. BRUANDET	} <i>Examineurs</i>	M. C. BEGUIN	
M. H. de LUMLEY		M. M. CONDOMINES	
M. M. PIBOULE			

10679825

REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans ce mémoire constitue une réponse à l'invitation adressée par Monsieur le Professeur Henry de Lumley aux Professeurs Robert BOUCHEZ et Jean-François Bruandet de participer à la datation du remplissage de la Caune de l'Arago. Que le Professeur Henry de Lumley veuille bien accepter mes remerciements pour cette confiance et pour son accueil chaleureux à la Caune de l'Arago où, avec son autorisation et son accord, les prélèvements ont été effectués.

Je remercie son équipe pour l'ambiance sympathique dans laquelle ces travaux ont été effectués. Plus particulièrement, que Melle Anne-Marie Moigne et M. Lucien Jourdan veuillent bien accepter mes remerciements amicaux pour l'aide et les discussions sur le terrain.

Je suis particulièrement redevable à Monsieur le Professeur Robert Bouchez de m'avoir accueilli dans le laboratoire de Recherche Archéologique, à l'Institut des Sciences Nucléaires de Grenoble. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir confié ce travail, pour l'avoir dirigé et suivi et pour m'avoir fait profiter de ses conseils, de ses enseignements et de ses grandes connaissances. Je souhaite que le Professeur Robert Bouchez veuille bien accepter mes remerciements, notamment pour la rédaction de cette thèse et le soin avec lequel il m'a aidé à corriger les manuscrits. Ce travail lui doit beaucoup.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans les moyens qui ont été mis à notre disposition :

- Deux contrats de recherche scientifique et technique ont été attribués à notre laboratoire, dans le cadre d'une action ministérielle d'Archéologie Métropolitaine, ainsi qu'au Service d'Etudes Analytiques du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, sous l'impulsion de Messieurs Aimé Cornu et Jean Diebold. Je leur doit mes remerciements pour les soins avec lesquels les nombreuses analyses nécessaires à ces études ont été effectuées.

- L'Institut Dolomieu de Géologie et de Minéralogie de l'Université de Grenoble I, grâce à l'appui de Monsieur le Professeur Pierre Giraud, a attribué les crédits de recherche nécessaires à l'installation à l'I.S.N. du nouveau spectromètre γ (Ge-HP) à bas bruit-de-fond. Je tiens à remercier le

Professeur Pierre Giraud pour l'intérêt qu'il porte aux méthodes de datation et pour cette marque de confiance.

Cette étude s'inscrit dans les travaux du nouveau groupe de géochronométrie constitué à l'Institut Dolomieu sur l'initiative de Monsieur le Professeur Michel Piboule. Mes remerciements s'adressent au Professeur Pierre Piboule qui m'a fait l'honneur d'être mon Directeur de Thèse. Ses conseils, ses encouragements et ses critiques m'ont beaucoup aidé.

Mes remerciements s'adressent également au Docteur Jean Amossé pour ses encouragements et son aide efficace notamment pour les analyses par spectroscopie d'absorption atomique et pour les soins avec lesquels il a effectué les mesures des teneurs en éléments simples : Fe, Mn, Si ...

Il m'est agréable d'évoquer également l'accueil que m'ont réservé à l'Institut Dolomieu Mme Uzel et M. Vivier. Je les en remercie.

L'étude de datation radioactive Io/U au moyen du nouveau spectromètre γ , n'aurait pu être menée à bien si elle n'avait bénéficié du support technique de l'I.S.N.

Je suis particulièrement redevable à Monsieur le Professeur Jean-François Bruandet d'avoir facilité mes contacts avec l'ensemble du personnel de l'I.S.N. Je lui dois ma reconnaissance pour sa disponibilité malgré ses nombreuses occupations. Son aide, ses conseils et les discussions que nous avons eues m'ont beaucoup aidé. Je souhaite lui présenter mes remerciements pour son enseignement. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jacques Godart qui a bien voulu assurer l'extraction chimique de l'uranium des planchers stalagmitiques. Sans lui, les mesures par spectrométrie α du rapport d'activité relative $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ n'auraient pas été réalisées.

J'aimerais aussi exprimer ma gratitude aux nombreuses personnes de l'I.S.N. qui m'ont aidé et encouragé durant ces études.

L'étude RPE de l'émail dentaire a été rendue possible grâce à notre accueil par Messieurs Daniel Galland et Jean-Louis Laffon, au Laboratoire de Résonance Magnétique dirigé par Monsieur Alain Hervé, au Département de Recherche Fondamentale du CEN.G. Je souhaite les remercier pour cet accueil et pour avoir

facilité ces expériences. Je remercierais plus particulièrement Monsieur Daniel Galland pour la mise au point de programme d'acquisition permettant la mesure rapide des densités de spins.

Paul Rey a eu la gentillesse de m'accueillir au Laboratoire de Chimie (DRF/CEN.G). Grâce à sa précieuse expérience, des étalons de spin ont été réalisés. J'aimerais lui présenter ici mes remerciements.

Monsieur le Professeur Claude Béguin, mon ancien Professeur de Maîtrise es-sciences physiques, spécialiste en résonance magnétique, a bien voulu accepter de faire une lecture critique du manuscrit de ce travail. En outre, il m'a fait l'honneur d'accepter d'être membre de mon jury de thèse. Je lui présente mes remerciements.

J'aimerais remercier avec gratitude Monsieur le Professeur Michel Condomines qui a bien voulu accepter d'être membre de mon jury. En particulier, je souhaite lui exprimer ma reconnaissance pour ses suggestions et ses remarques.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Claude Guérin. Grâce à lui, le prélèvement d'émail dentaire du site de St-Vallier a pu être réalisé. Cet émail nous a servi d'étalon d'âge. Je remercierais le Professeur Guérin pour l'intérêt qu'il porte à cette étude et pour sa confiance.

Je souhaite également remercier Mme Colette Petit qui a assuré la frappe de cette thèse avec grand soin.

Il m'est agréable d'exprimer ici ma gratitude à mes parents qui m'ont beaucoup encouragé et soutenu. Je leur dois tout.

Enfin, que mes amis soient remerciés pour leur soutien moral.

TABLE DES MATIERES

	pages
AVANT PROPOS	1
I - DATATION RADIOACTIVE IONIUM - URANIUM PAR SPECTROMETRIE γ de formations carbonatées	9
. <u>Introduction</u>	10
. <u>Aspects géochimiques de U et Th</u>	13
. <u>Familles radioactives naturelles</u>	16
- Périodes radioactives et rayonnements γ et X	16
- Les familles radioactives naturelles	18
- Effet Radon	27
- Calcul de l'évolution radioactive I_0/U	29
. <u>Le spectromètre γ à faible bruit de fond</u>	35
- Détecteur et chaîne de mesures	35
- Performances de la chaîne spectrométrique γ	39
- Spectres γ et X	40
- Blindage	46
- Spectre de bruit de fond et performance du blindage	50
. <u>Application à la Caune de l'Arago</u>	60
- Les prélèvements	60
- Préparation des échantillons	63
- Intégration des pics photoélectriques et précision des mesures	68
- Rendement global de détection	72
- Détermination du taux apparent de déséquilibre radioactif de l'uranium	76
- Dosimétrie relative Th / U	79
- Mesure par spectrométrie α de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	81
- Resultats de la datation I_0 / U	83
. <u>Conclusion sur la datation radioactive I_0 / U par spectrométrie γ</u>	91

II - DATATION PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

	pages
d'émail dentaire fossile de <i>EQUUS mosbachensis</i> provenant de la Caune de l'Arago	95
. <u>Introduction</u>	96
. <u>Les échantillons</u>	103
- Spectres de diffraction X	105
- Teneur en U	105
- Teneur en Th	109
. <u>Spectre RPE de l'émail dentaire fossile</u>	110
- Densité de spin	112
- Rendement radio-paramagnétique électronique	112
. <u>Dose annuelle d'irradiation naturelle</u>	115
. <u>Détermination de l'âge</u>	117
- Détermination du rendement rpe R	120
. <u>Aspects spectroscopiques</u>	121
- Spectres RPE à 9 G.Hz et à 35 G.Hz	121
- Evolution thermique des spectres RPE	123
- En résumé	125
. <u>Discussion</u>	127
. <u>Conclusion générale</u>	131
. <u>Annexes</u>	142
. <u>Références</u>	145

AVANT PROPOS

. Nos efforts de compréhension des différentes civilisations et de leur évolution nécessitent l'association, à chaque étape, d'une position chronologique précise. L'étude des civilisations passées nous est d'autant plus aisée que les documents qu'elles nous livrent sont facilement interprétables et chronologiquement déterminés : documents écrits et datés ; monnaies Notre connaissance de certaines civilisations a ainsi pu être établie avec une bonne précision depuis environ cinq mille ans (Egypte ancienne ; -3100 B.C.).

. La préhistoire, science historique, ne dispose que de documents fossiles dont il est indispensable d'établir la position chronologique. C'est notamment un problème crucial en paléontologie humaine que de replacer, sur une échelle de temps, les grandes étapes des processus d'homínisation et de l'aventure humaine. De même, les variations climatiques, l'évolution des faunes et des flores ainsi que des dépôts géologiques, doivent être corrélées avec des datations physico-chimiques en vue d'établir une chronologie précise.

. Parmi les plus importantes méthodes de datation physico-chimiques, citons :

- la paléomagnétisme : concerne le magnétisme rémanent des roches volcaniques (ex : basalte). Il permet de préciser si la couche correspondante s'est déposée lors d'une période de polarisation 'normale' ou 'inverse' du champ magnétique terrestre. La datation des roches volcaniques (par la méthode radioactive $^{40}\text{K}-\text{Ar}$ par exemple) permet d'établir une chronologie paléomagnétique. La carte paléomagnétique des derniers cinq millions d'années est présentée fig. 1.

- la dendrochronologie : étude des cernes de croissance des arbres qui permet une datation couvrant les derniers millénaires (~ -7.000 B.P. : P pour 'présent' est fixé arbitrairement à l'an 1950).

- la méthode radioactive ^{14}C . Le ^{14}C ou radiocarbone est produit par l'action de neutrons (dus au rayonnement cosmique) sur l'atmosphère selon la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, celui-ci est un émetteur β^- de période (5730 ± 40 ans). Sa proportion $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} \sim 10^{-12}$ dans l'atmosphère dépend de l'intensité du rayonnement cosmique. Le ^{14}C se retrouve dans les tissus organiques et y demeure stable en raison des échanges gazeux dus à la respiration. Dès la mort de l'organisme, cette teneur en ^{14}C diminue progressivement. La mesure

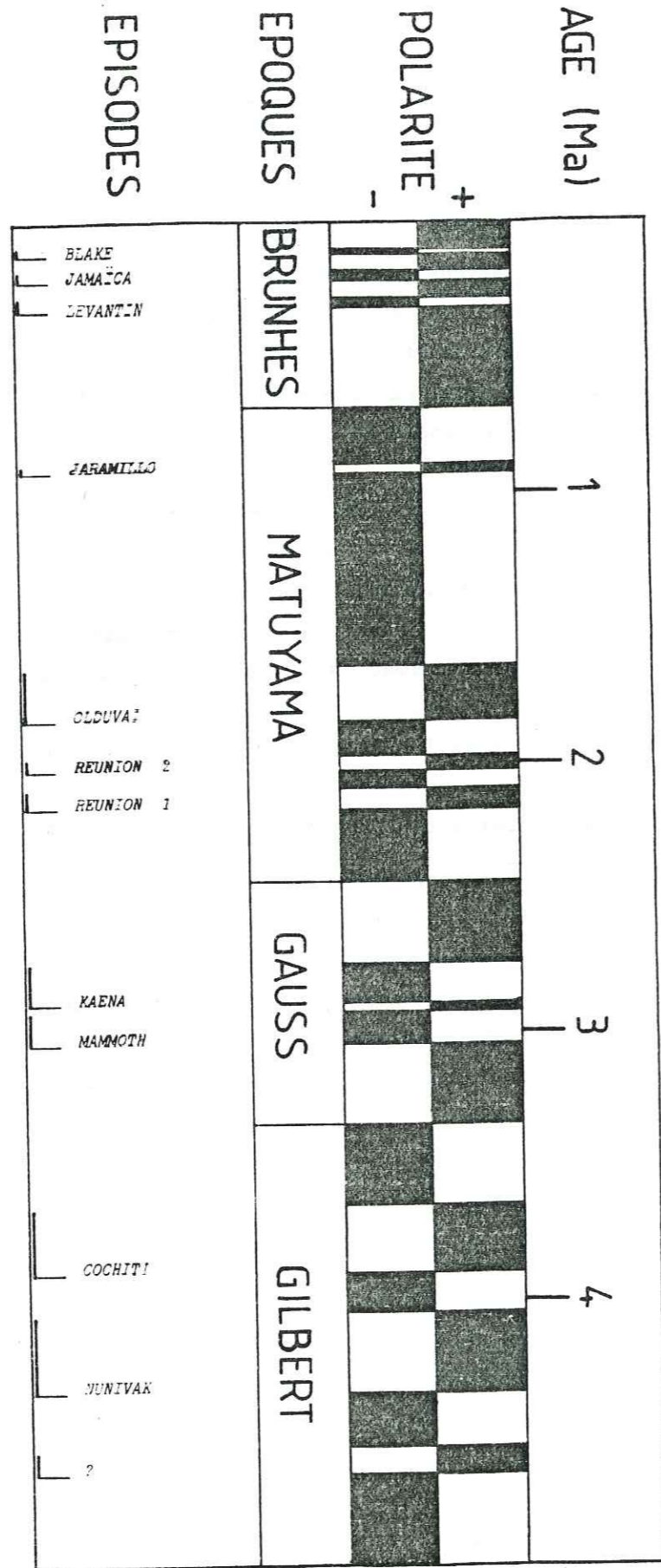
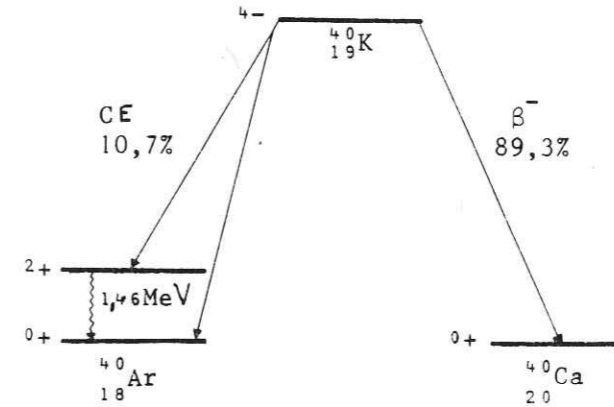


Fig. 1 - Echelle paléomagnétique des derniers cinq millions d'années (d'après Henry de Lumley, 1976).

de l'activité résiduelle du ^{14}C permet d'effectuer une datation d'échantillons (charbons de bois, ossements) d'âge $\lesssim 50.000$ ans. L'utilisation nouvelle d'accélérateurs électrostatiques de particules (tandems) permet de doser le ^{14}C à l'état d'ions (en évitant la contamination par ^{14}N atmosphérique) : la datation de matériaux aussi vieux que 100.000 ans pourrait ainsi être obtenue. Le domaine d'applications de la datation ^{14}C concerne les restes fossiles d'organismes.

- *La méthode radioactive $^{40}\text{K}-\text{Ar}$* : le potassium est un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre ($\sim 26\%$). Il existe dans la nature sous trois formes isotopique : ^{39}K , ^{41}K formes isotopiques stables, et ^{40}K isotope radioactif dont l'existence actuelle est due à sa longue période ($1,2778 \cdot 10^9$ ans). Leur pourcentage isotopique est respectivement : 93,26%, 6,73% et 0,0117%. Le ^{40}K se désintègre selon le schéma suivant :



Par capture électronique, ^{40}K se transforme en ^{40}Ar . L'argon est un gaz chimiquement inerte qui peut rester 'piégé' dans les minéraux. Le dosage de la quantité de ^{40}K présent dans le minéral étudié ainsi que celui de la quantité de ^{40}Ar produit (à condition qu'il soit resté piégé dans ce minéral), permet une datation d'environ 300 000 à plusieurs centaines de millions d'années. Cette méthode est appliquée avec succès aux roches contenant des minéraux potassiques (orthose, microcline, micas ..) ou mieux encore aux roches d'origine volcanique comme les coulées basaltiques. Cette méthode est très utilisée en paléontologie humaine (~ 1 à 5 Ma), en paléontologie, en géologie. L'un de ses résultats les plus remarquables est la datation de la limite Crétacé - Paléocène correspondante à l'extinction des dinosaures, il y a 65 Ma.

- *La thermoluminescence (TL)*. Les rayonnements (α β γ) des isotopes radioactifs naturels (essentiellement l'uranium, le thorium et le potassium) ionisent les atomes de la matière. Certains électrons ainsi créés sont 'piégés', notamment par les défauts du réseau cristallin, formant des centres excédentaires ou déficitaires en électrons. Par chauffage (quelques centaines de degrés) les électrons et les 'trous' acquièrent une nouvelle mobilité. Ils peuvent se recombiner (avec des ions luminogènes Ag^+ , Mn^{++} par exemple) en émettant de la lumière. L'intensité lumineuse (thermoluminescence) ainsi produite est proportionnelle au nombre de recombinaisons électron-trou sur un centre luminogène, lesquelles sont proportionnelles à la durée d'exposition du matériau étudié aux différents rayonnements des isotopes radioactifs naturels. La mesure de la thermoluminescence permet donc la datation du matériau à condition de pouvoir préciser l'instant origine : remise à zéro du géochronomètre lors de la cuisson d'une céramique ou de grains de quartz dans un foyer préhistorique, mise en place d'une formation carbonatée (calcite d'un plancher stalagmitique). La thermoluminescence est d'utilisation délicate. Elle est notamment utilisée pour dater les céramiques et certains minéraux (quartz, calcite). Elle couvre une échelle chronologique de quelques milliers à quelques centaines de milliers d'années. (Martin J. Aitken, 1974).

. Devant les difficultés rencontrées pour élaborer une échelle chronologique précise (fig.2) et pour dater les différents sites préhistoriques ou paléontologiques, de nouvelles méthodes de datation ont été proposées, notamment pour les derniers millions d'années témoins du processus d'homínisation. Le IX^e Congrès de l'Union des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques (1976), avait permis d'en faire le point. Une action internationale fut alors entreprise pour dater les différents niveaux du remplissage de la Caune de l'Arago (Tautavel, France), auprès de nombreux laboratoires, avec l'utilisation de différentes méthodes de datation : déséquilibre radioactif par spectrométrie α ou par spectrométrie γ , thermoluminescence, résonance paramagnétique électronique, racémisation des acides aminés, traces de fission, ...

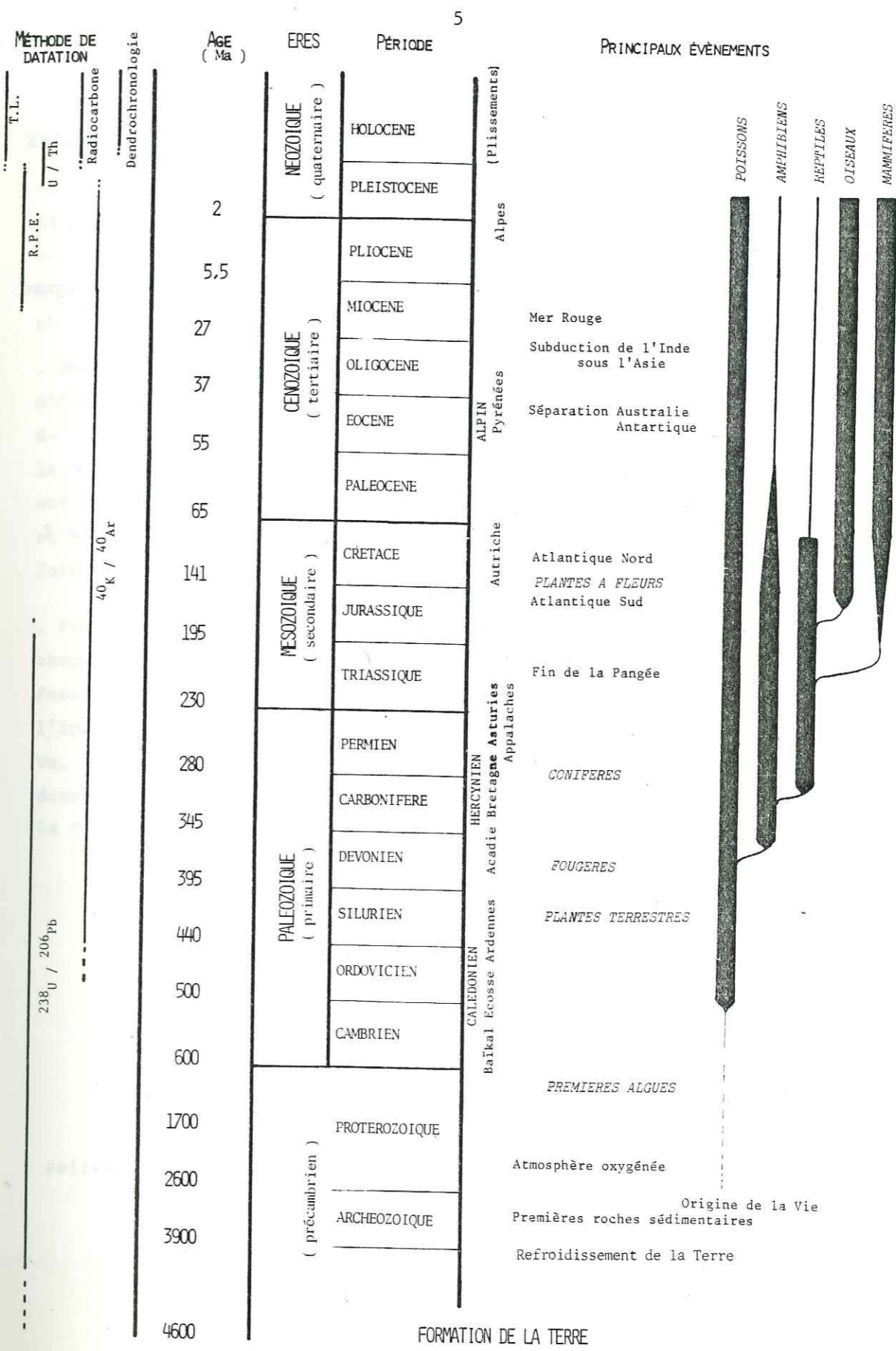


Fig.2 - Schéma de la géochronologie d'après Edwin H. Colbert (1980) Henry de Saint Blanquat (1984)

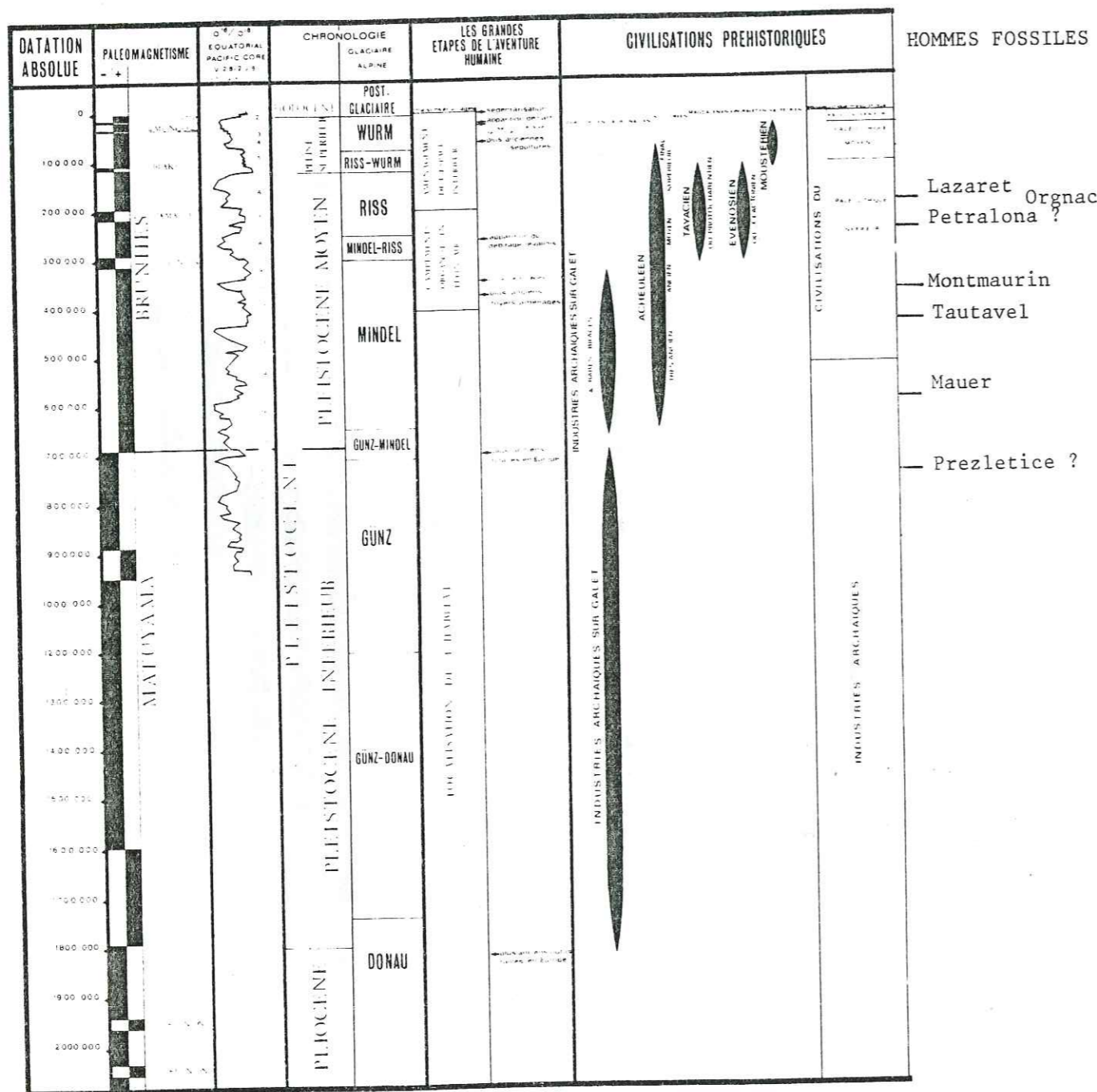


Fig. 2bis - Cadre chronologique du Pléistocène et principaux hommes fossiles d'après Henry de Lumley (1976)

. La présente étude a été effectuée, dans le cadre de cette action internationale lancée par le Professeur Henry de Lumley, en réponse à son invitation. Elle a pu être réalisée en partie grâce à une aide à la recherche de l'action ministérielle "Archéologie Métropolitaine", ainsi qu'à la constitution d'un groupe de travail interdisciplinaire réunissant paléontologues, géologues et physiciens.

. Notre contribution intervient tout d'abord pour la réalisation d'un spectromètre γ permettant de mesurer le taux de déséquilibre radioactif de la famille de l'uranium dans les concrétions calcaires. Ceci constituait une toute nouvelle méthode de datation "absolue" non destructive dont les premiers résultats ont été présentés lors du Colloque International du CNRS : 'Datations absolues et analyses isotopiques en préhistoire ; Méthodes et limites' Tautavel, Juin 1981.

. Puis devant les limites de cette méthode (~ 10 à 350 ka) a été étudiée la méthode de résonance paramagnétique électronique appliquée à l'émail dentaire fossile de mammifères herbivores (équidés, cervidés, mastodontes ... dont l'épaisseur d'émail est au moins de $5/10$ mm). Cette méthode de datation relative, pour la première fois appliquée à ce matériau, apparaît prometteuse et devrait permettre de couvrir les époques du Pléistocène, du Pliocène et même de la fin du Miocène ($\lesssim 10$ Ma).

I - DATATION RADIOACTIVE 10 / U PAR SPECTROMETRIE γ
de formations carbonatées .

	pages
. Introduction.	10
. Aspects géochimiques de U et Th.	13
. Familles radioactives naturelles U et Th.	16
. Le nouveau spectromètre γ au 1/100 ppm U.	35
. Application à la Caune de l'Arago.	60
. Conclusions.	91

INTRODUCTION

. Les isotopes radioactifs utilisés en géochronométrie sont de deux origines : les uns (^{14}C , ^{10}Be ..) sont produits par le rayonnement cosmique, les autres (les isotopes radioactifs naturels) ont une origine liée à la formation de la Terre. Les principaux isotopes radioactifs naturels, dont la période ne peut être petite comparée à l'âge de la Terre ($\sim 4,5 \cdot 10^9$ ans), sont présentés Tableau 1.

. La présente étude concerne principalement l'uranium et le thorium. Dès la découverte de la présence de radioéléments de la série de l'uranium dans les sédiments et les dépôts océaniques, plusieurs méthodes de datation ont été proposées (M. Haïssinsky, 1957 ; H.A.C. Mc Kay, 1971). Toutes tirent profit de la longue période de ^{238}U : $4,468 \cdot 10^9$ a : un simple calcul montre que 1 gramme d'uranium produit $1,34 \cdot 10^{-10}$ gramme de plomb et $1,17 \cdot 10^{-4}$ mm³ d'hélium par an. Ainsi la méthode de datation 'uranium-hélium' consiste à doser He qui resterait occlus dans les minéraux étudiés. Elle a été appliquée à la détermination de l'âge de certaines roches et de météorites. De mise en oeuvre délicate, elle est sujette à discussion, notamment en ce qui concerne la diffusion thermique de l'hélium dans les roches éruptives. Ainsi les méthodes de datation par dosage des isotopes du plomb radiogéniques ont permis d'estimer l'âge de la formation de la Terre. Ainsi la détermination des rapports isotopiques d'uranium, de thorium et de plomb, permet d'obtenir l'âge de nombreuses roches. Enfin de nombreuses méthodes de datation utilisant ^{230}Th (Ionium) ont été élaborées. J. Chaline (1972) indique que la datation $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ a été découverte dès 1930 par H. Petterson. Ces méthodes utilisent la spectrométrie α des radioéléments naturels. Elles nécessitent une extraction chimique quantitative des éléments concernés : ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th et parfois ^{235}U . Cette extraction présente de nombreux inconvénients : la destruction de l'échantillon, la difficulté de solubilisation totale des échantillons avec le risque de fractionnement chimique U/Th, la fluctuation du rendement des extractions chimiques nécessite l'utilisation de traceurs radioactifs, les problèmes inhérents à la réalisation de sources minces pour la spectrométrie α .

. La présente étude concerne la méthode de datation $^{230}\text{Th}/^{233}\text{U}$ par spectrométrie γ . Elle a pu être réalisée grâce aux progrès en instrumentation nucléaire,

Elément	Abondance ppm	Z	A	Période Ma	% isotopique
U	2,7	92	238	4,46	99,27
			235	0,70	0,72
Th	9,6	90	232	14,1	100
Pt	$5 \cdot 10^{-3}$	78	190	$6,95 \cdot 10^2$	0,013
Re	$5 \cdot 10^{-3}$	75	187	35	62,6
Os	$1 \cdot 10^{-5}$	76	186	$2,0 \cdot 10^6$	1,6
Ta	2	73	180	> 1 10^4	0,012
Lu	8	71	176	37,9	2,61
Hf	3	72	174	$2,0 \cdot 10^6$	0,16
Gd	5,4	64	152	$1,1 \cdot 10^5$	0,2
Sm	6	62	148	$8,2 \cdot 10^6$	11,3
			147	$1,0 \cdot 10^2$	15,1
Nd	28	60	144	$2,1 \cdot 10^6$	23,8
La	30	57	138	$1,1 \cdot 10^2$	0,089
Te	$4 \cdot 10^{-3}$	52	123	> 5 10^4	0,89
In	0,1	49	115	$5,1 \cdot 10^5$	95,7
Cd	0,2	48	113	$9,3 \cdot 10^6$	12,2
Rd	90	37	87	47,2	27,83
K	24000	19	40	1,28	0,0117

Tableau 1 - Les radioéléments naturels : abondance dans la nature, période radioactive et abondance isotopique - d'après les données de James E. Huhey (1983) de Michaël Lederer (1978) et de Stanley N. Naldrett (1984).

notamment ceux concernant les détecteurs 'germanium'. Nous avons appliqué cette méthode de datation, du fait de la géochimie particulière de l'uranium, à différents planchers stalagmitiques dont l'apparition est liée aux alternances climatiques du Pléistocène, et qui sont interstratifiés soit à des sols d'habitats préhistoriques, soit à des restes de mammifères fossiles.

. Une première série de mesures (Mai 1981 - Novembre 1982) effectuée au sous-sol du bâtiment abritant les cyclotrons de l'Institut des Sciences Nucléaires, avait permis de tester la faisabilité de la méthode, ainsi que de sensibiliser aux problèmes inhérents à la mesure de faible taux de comptage (réduction du taux de radioactivité ambiante, contamination du détecteur, stabilité en température et en temps de la chaîne de mesure ...). Cette première chaîne de mesure permettait d'effectuer le dosage du taux d'équilibre d'échantillons dont la teneur en uranium était de quelques ppm.

. Un nouvel ensemble spectrométrique γ a alors été élaboré pour la seconde série de mesures effectuées depuis février 1984 afin de permettre le dosage d'échantillons dont la teneur est inférieure au ppm ($\approx \frac{1}{10}$ ppm). Chaque échantillon

(~ 200 g. de calcite), après préparation (tri manuel, broyage) est enfermé dans une cellule de 'plexiglass' cylindrique s'ajustant au capot extérieur de protection du détecteur. L'ensemble échantillon-détecteur est placé au centre d'un château de cuivre électrolytique (10 cm d'épaisseur) et de plomb (~ 10 cm) afin de le protéger de la radioactivité ambiante.

. Le dosage du taux d'équilibre radioactif a été effectué par comparaison des rapports internes des pics photoélectriques de l'échantillon stalagmitique avec ceux d'un étalon constitué par un calcaire suffisamment ancien ($T > 100$ Ma) pour que l'uranium qu'il contient soit en équilibre avec ses descendants.

ASPECTS GÉOCHIMIQUES DE Th ET U

. L'uranium et le thorium appartiennent à la série chimique des actinides ($90 < Z < 108$). Ce sont des métaux de transition à caractère fortement électropositif, facilement oxydables. Ils présentent toutefois des comportements chimiques différents :

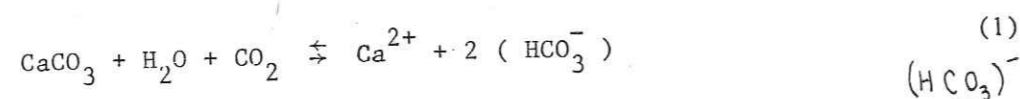
- *l'uranium* possède 6 électrons sur sa couche (5f,6d,7s) externe. Il appartient au groupe chimique du chrome et possède différents degrés d'oxydation : notamment +3, +4 et +6. L'état U^{III} est réducteur, les états plus stables sont l'état U^{IV} et surtout l'état U^{VI} dans l'ion linéaire uranyle ($U^{VI}O_2$)²⁺.

- *le thorium* présente 4 électrons sur sa couche (5f,6d,7s) externe. Il appartient au groupe du titane et possède seulement trois degrés d'oxydation : +2, +3 et +4. Mais en raison du caractère fortement réducteur des états Th^{II} et Th^{III} , seul l'état Th^{IV} possède une stabilité remarquable. Il se rencontre dans la nature, dans l'oxyde stable $Th^{IV}O_2$ par exemple.

. Haïssinsky (1957) indique que l'uranium et le thorium sont du point de vue géochimique des éléments 'oxyphiles', c'est-à-dire se combinant avec l'oxygène, et disséminés à l'état de traces dans les sols et les minéraux. Dans un modèle géochimique simple, il serait raisonnable de supposer que l'uranium et le thorium sont à l'état de traces (quelques ppm) sous forme de dioxydes : $Th^{IV}O_2$ et $U^{IV}O_2$ dans les sols. Les eaux de pluie, en percolant à travers ces sols vont agir sélectivement sur les traces uranifères. En effet, les dioxydes du groupe du titane sont chimiquement connus comme étant stables, non volatiles et insolubles. Dans le cas du thorium, la stabilité de ThO_2 est renforcée par sa passivité à température ordinaire aux attaques acides et basiques. En conséquence, ThO_2 est balayé par le ruissellement des eaux et se fixe dans les phases détritiques avec les argiles, les sables et les oxydes de fer. Il en va autrement pour l'uranium.

. Les eaux de pluie, rendues oxydantes par dilution d'oxygène, sont susceptibles de réagir sur $U^{IV}O_2$, en donnant l'ion uranyle ($U^{VI}O_2$)²⁺ dans lequel l'uranium se trouve dans l'état U^{VI} le plus stable. L'ion uranyle a la particularité de former de nombreux complexes chimiques, notamment les ions complexes carbonate-uranyles produits par l'effet des eaux de pluie chargées en CO_2 après percolation dans des

sols riches en racines de plantes. La régolite autour des racines est enrichie en CO_2 par la respiration des plantes. Le facteur d'enrichissement (relatif à la teneur en CO_2 dans l'atmosphère) peut dépasser 10^3 . La combinaison chimique ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$) forme l'acide carbonique, un acide faible. Des pluies abondantes imprégnant un sol riche en végétation produit de grandes quantités d'acide carbonique. La décomposition des minéraux par réaction avec l'acide carbonique est la carbonatation ('carbonation'). Ainsi la calcite contenue dans les sols est décomposée suivant la réaction d'équilibre de carbonatation :



Cette solution contient à la fois des ions Ca^{2+} et des ions carbonates. Les ions carbonates forment avec les ions uranyles deux types d'ions carbonate-uranyles : le di-carbonate - $[(\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2)^{2+} (\text{CO}_3)_2]^{2-}$ et surtout le tri-carbonate $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ très soluble. L'uranium est principalement transporté sous la forme du tri-carbonate-uranyle (Fig.3). Ce transport explique également la présence de l'uranium dans les eaux océaniques. Pratiquement par suite de l'insolubilité du thorium sous la forme ThO_2 , seul l'uranium est présent lors de la formation des planchers stalagmitiques. Puis l'isotope 238 de l'uranium se désintègre dans ces formations calcaires en donnant naissance à différents radioéléments dont l'isotope 230 du thorium (Ionium). L'accumulation au cours du temps de l'Ionium et de ses descendants (Ra, Rn..) dans les concrétions calcaires constitue ainsi un 'géochronomètre nucléaire', puisqu'il est associé au processus de formation de ces concrétions.

. Dans un réseau karstique (du Vercors ou de l'Arago), le bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ contenu dans les eaux de percolation précipite dès que dans la réaction (1) précédente il y a évaporation de l'eau ou dès que la pression diminue par dégagement de gaz carbonique dans une grotte. Alors le tri-carbonate-uranyle se dissocie en $(\text{UO}_2)^{2+}$ et CO_2 . Il en résulte que l'ion uranyle $(\text{UO}_2)^{2+}$ est co-précipité avec la calcite CaCO_3 , formant un système considérablement appauvri en thorium.

. Les aspects géochimiques U et Th résumés ci-dessus ont été précisés quantitativement par Donal Langmuir (1978) pour la mobilité de l'uranium, par D. Langmuir et Janet S. Herman pour celle du thorium dans les eaux naturelles.

(1980)

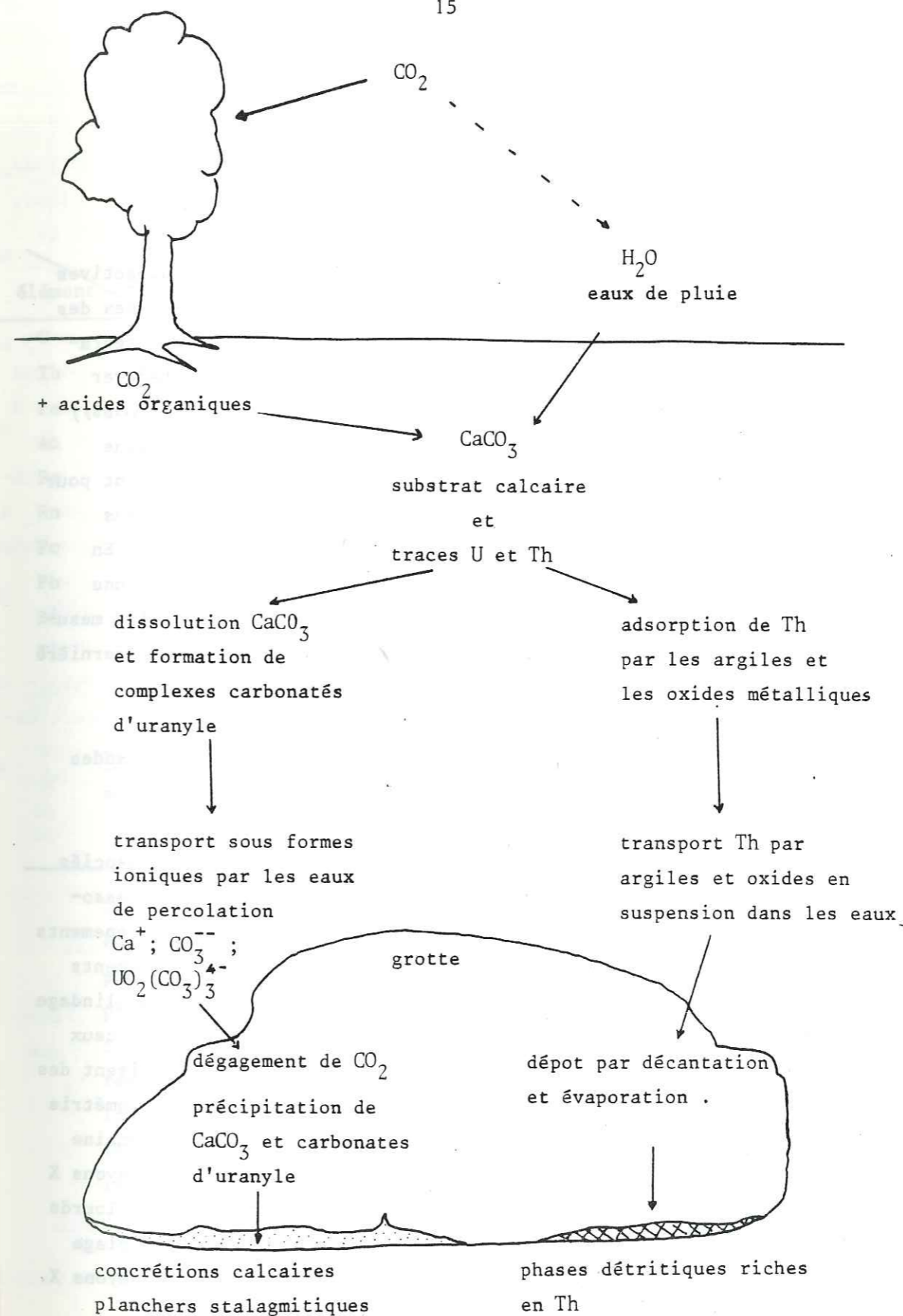


Fig.3 - Schéma de séparation géochimique U-Th

FAMILLES RADIOACTIVES NATURELLES

PERIODES RADIOACTIVES et RAYONNEMENTS γ et X DES SERIES U et Th -

. Dans la présente étude, sont utilisées les valeurs des périodes radioactives des différents isotopes des séries U et Th, ainsi que les caractéristiques des rayonnements γ (énergie, intensité, multiplicité) associés à leur désintégration. Si un consensus existe entre les différents auteurs (Michaël Lederer et al (1978), Von G. Erdtman und W. Soyka (1974), U. Reus and W. Westmeier (1983)) quant à la période de certains isotopes (Th^{234}) ou l'intensité de certains rayonnements γ , par contre il y a parfois désaccord. Un exemple important pour la datation Io/U est précisément la période radioactive de Th^{230} (Io). Dans 'Table of Isotopes' de Lederer trois valeurs différentes sont proposées. En éliminant la référence la plus ancienne, la moyenne des plus récentes donne $77 \text{ ka} \pm 3\%$. Récemment J.W. Meadows et al. (1980), a effectué une nouvelle mesure par dosage d'activité spécifique α donnant $T(\text{Io}) = (75,4 \pm 0,3) \text{ ka}$. Cette dernière valeur a été adoptée dans cette étude.

. En ce qui concerne l'intensité des rayonnements γ , seules les plus grandes intensités (supérieures à $\sim 1\%$) ont été retenues.

. Outre les rayonnements γ , il existe de nombreux rayonnements X soit associés à la 'conversion interne' de l'énergie de certaines transitions γ , soit associés à l'ionisation de la matière par les rayonnements α , β , γ . Les rayonnements X dus au réarrangement électronique des atomes ionisés sont ceux des éléments chimiques constituant les matériaux du détecteur (Al, Ge, Mg ...) ou du blindage (Pb, Cu) ou encore ceux de l'échantillon (calcite et plexiglass) ou même ceux (négligeables) de l'air. En fait, hormis le Pb, tous ces éléments produisent des rayons X de faible énergie ($< 15 \text{ keV}$) qui ne sont pas détectés en spectrométrie γ , du fait de l'efficacité pratiquement nulle du détecteur Ge dans ce domaine d'énergie. Les rayons X du Pb seront étudiés à propos du blindage. Les rayons X de conversion interne liés aux transitions γ produites par des éléments lourds (surtout le bismuth) possèdent des énergies qui se situent dans la plage d'énergie utilisée. Le Tableau 2 donne les valeurs des énergies de ces rayons X.

élément	K	α_2	α_1	$\sim \beta'_1$		$\sim \beta'_2$	
				β_3	β_1	β_2^{II}	β_2^{I}
U		94,665	98,439	110,406	111,300	114,4	114,6
Th		89,953	93,350	104,831	105,609	108,511	108,717
Pa		92,287	95,868	107,6	108,427	111,4	111,62
Ac		87,67	90,884	102,10	102,84	105,67	105,86
Ra		85,43	88,47	99,43	100,13	102,89	103,07
Rn		81,07	83,78	94,24	94,87	97,47	97,64
Po		76,862	79,290	89,25	89,80	92,26	92,40
Pb		72,804	74,969	84,450	84,936	87,23	87,364
Bi		74,815	77,108	86,834	87,343	89,733	89,864
Tl		70,832	72,871	82,118	82,576	84,836	84,946

Tableau 2 - Energie (keV) des rayons X (κ) qui peuvent intervenir en spectrométrie X et γ de U et Th (d'après 'Handbook of Chemistry and Physics' CRC 1976).

Le plus souvent d'intensité faible ($< 1\%$ pour 100 désintégrations pour les éléments les plus lourds U $\text{K}\alpha$), atteignant parfois une intensité notable pour les éléments relativement plus légers (le rayonnement $\text{K}\alpha$ du bismuth produit par Pb^{214} a une intensité $\sim 17,32\%$), ces rayons X semblent difficilement exploitables. Ces rayons X donnent parfois des raies X qui recouvrent plus ou moins partiellement les raies γ utiles pour la datation : la raie $\sim 93 \text{ keV}$ du ^{234}Th (dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en uranium) interfère avec U $\text{K}\alpha_2$ (94,6 keV), et surtout avec Th $\text{K}\alpha_1$ (93,35 keV). Cet aspect important sera discuté plus loin.

LES FAMILLES RADIOACTIVES NATURELLES U et Th -

. Les radionuclides lourds naturels sont regroupés en trois familles radioactives engendrées par les isotopes ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th . Par émission α ou β successives, elles aboutissent aux isotopes stables du plomb, respectivement ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . De par la nature de leur processus de désintégration, les membres d'une même famille radioactive ont des nombres de masses du type $(4n+2)$ pour la famille ^{238}U , $(4n+3)$ pour ^{235}U et $(4n)$ pour ^{232}Th . La dernière famille radioactive $(4n+1)$, correspondant à la série du ^{237}Np ($\sim 2,1$ Ma), s'obtient artificiellement par réaction nucléaire. La série $(4n+1)$ a une période bien trop courte par rapport à l'âge de la Terre pour survivre actuellement. Les schémas de désintégration de chacune de ces séries sont présentés Fig.4, 5, 6. Les transitions de faible intensité (en pointillés sur les schémas) ne sont pas considérées dans cette étude. Seules les valeurs utiles des périodes radioactives, et des intensités de rayonnements γ sont indiquées. En ce qui concerne la famille radioactive de ^{238}U , ont été soulignés les rayonnements γ concernés par les phénomènes de multiplicité. Leur schéma de multiplicité γ a été donné dans l'Annexe 1. L'intensité mesurée de ces rayonnements à multiplicité γ pourrait en effet diminuer en cas d'utilisation d'un dispositif anti-compton qui serait installé pour réduire le bruit-de-fond continu du nouveau spectromètre γ réalisé. Un tel dispositif sera discuté dans la conclusion.

LA FAMILLE RADIOACTIVE ^{238}U (Fig.4) peut se décomposer en trois parties :

a)- Les éléments lourds de ^{238}U à ^{234}U (245 ka) et ^{230}Th (~ 75 ka), ont des périodes radioactives longues. Les nuclides intermédiaires ^{234}Th (~ 24 j.) et ^{234}Po (1,2 min) se mettent rapidement en équilibre avec ^{238}U . Ils évoluent donc avec la période de ^{238}U . Ces radioéléments à vie longue constituent par suite de leur comportement géochimique particulier, le géochronomètre (le 'sablier') nucléaire permettant la datation.

b)- Le ^{226}Ra (~ 1600 a) produit par Io (^{230}Th ~ 75 ka) compte tenu du domaine chronologique considéré (> 10 ka) ^{226}Ra se met dans l'échantillon en équilibre radioactif avec l'ionium.

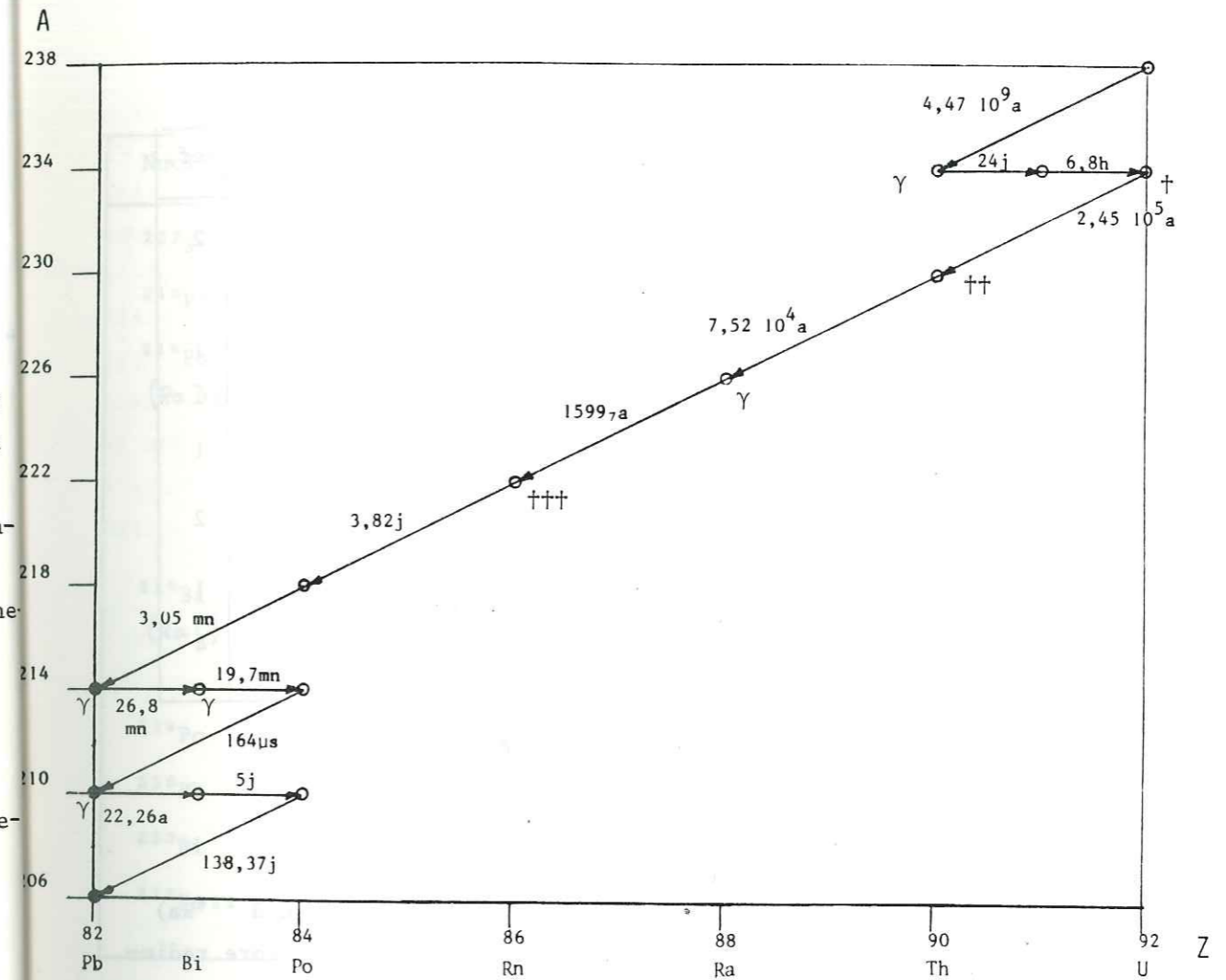


Fig.4 Famille radioactive naturelle ^{238}U
(série $4n+2$)

\dagger : Risque de fractionnement isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (cf p. 29 et 31) .

$\dagger\dagger$: Risque de contamination ^{230}Th (cf p. 32) .

$\dagger\dagger\dagger$: Effet Radon (cf p. 25) .

γ : Principaux émetteurs γ .

Nuclide	T	Ref.	E γ keV	I γ %	Ref.
^{238}U	4,47 10^9 a	2	49,6	0,05	2
^{234}Th	24,1 j	1	62,86 63,29	3,79	1
			92,38 92,80	5,39	
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1,17 mn	1	1001,03	0,59	
^{234}U	2,45 10^5 a	2	53,2 120,9	0,12 0,04	2
^{230}Th	7,54 10^4 a	3	67,73	0,37	1
^{226}Ra	1,6 10^3 a	2	186,0	3,5	4

- Ref. 1 C. Michaël Lederer et al. (1978)
 Ref. 2 U. Reus and W. Westmeier (1983)
 Ref. 3 J.W. Meadows et al. (1980)
 Ref. 4 Dale G. Olson (1983)

Tableau 3a - Rayonnements γ (en keV) des nuclides (jusqu'à ^{226}Ra) de la série radioactive ^{238}U . Les intensités I γ (en équilibre radioactif) correspondent à 100 désintégrations α de ^{238}U .

c)- à partir de ^{222}Rn les radioéléments les plus légers de la série ^{238}U produits par ^{222}Rn constituent le 'dépôt actif'. Ils ont des périodes radioactives relativement courtes ($T < 20\text{a}$). Ils se mettent rapidement (pour l'âge des échantillons mesurés) en équilibre radioactif avec ^{226}Ra et donc avec ^{230}Th . Mais comme ils sont produits par désintégration du gaz rare ^{222}Rn , inerte chimiquement, leur activité mesurée dépend du taux éventuel de fuite de radon piégé dans l'échantillon. Cet aspect important sera étudié au chapitre suivant.

Nuclide	T	Ref.	E γ	I γ	Ref.
^{222}Rn	3,82 j	2	-	-	-
^{218}Po	3,11 mn	2	-	-	-
^{214}Pb (Ra B)	26,8 mn	1	74,8 X 77,1 X 87,2 89,8 X 241,9 295,2 351,9 785,9	6,4 10,8 3,7 1,12 7,12 18,2 35,1 1,0	2 2 2 2 5 5 5 5
^{214}Bi (Ra C)	19,9 mn	2	609,3 1120,3 1238,1 1764,5	44,6 14,7 5,78 15,1	5 5 5 5
^{214}Po	1,64 10^{-4} s	2	-	-	-
^{210}Pb	22,26 a	1	46,5	4,2	5
^{210}Bi	5,01 j	1	-	-	-
^{210}Po	138,38 j	2	-	-	-

- Ref. 1 et 2 (Cf. Tableau 3a)
 Ref. 5 U. Schötzig and K. Debertin (1983)

Tableau 3b - Radon et dépôt actif : périodes et principaux rayonnements γ . Intensité I γ (en équilibre radioactif) correspondant à 100 désintégrations α de ^{238}U . Le symbole X indique des rayons X de conversion interne.

LA FAMILLE ^{235}U (Fig.5) dont les deux périodes les plus longues sont celles de ^{235}U (0,7.10⁹a) et ^{231}Pa ($\sim 32,8$ ka) est remarquable par le fait que tous les autres nuclides de cette famille ont des périodes beaucoup plus courtes. L'équilibre radioactif de cette famille est donc géré par ces deux périodes. Comme dans le cas de la série ^{238}U , avec la même réserve concernant la fuite de radon, les éléments les plus légers de la série ^{235}U sont en équilibre radioactif avec ^{227}Ac (22 a) fils de ^{231}Pa .

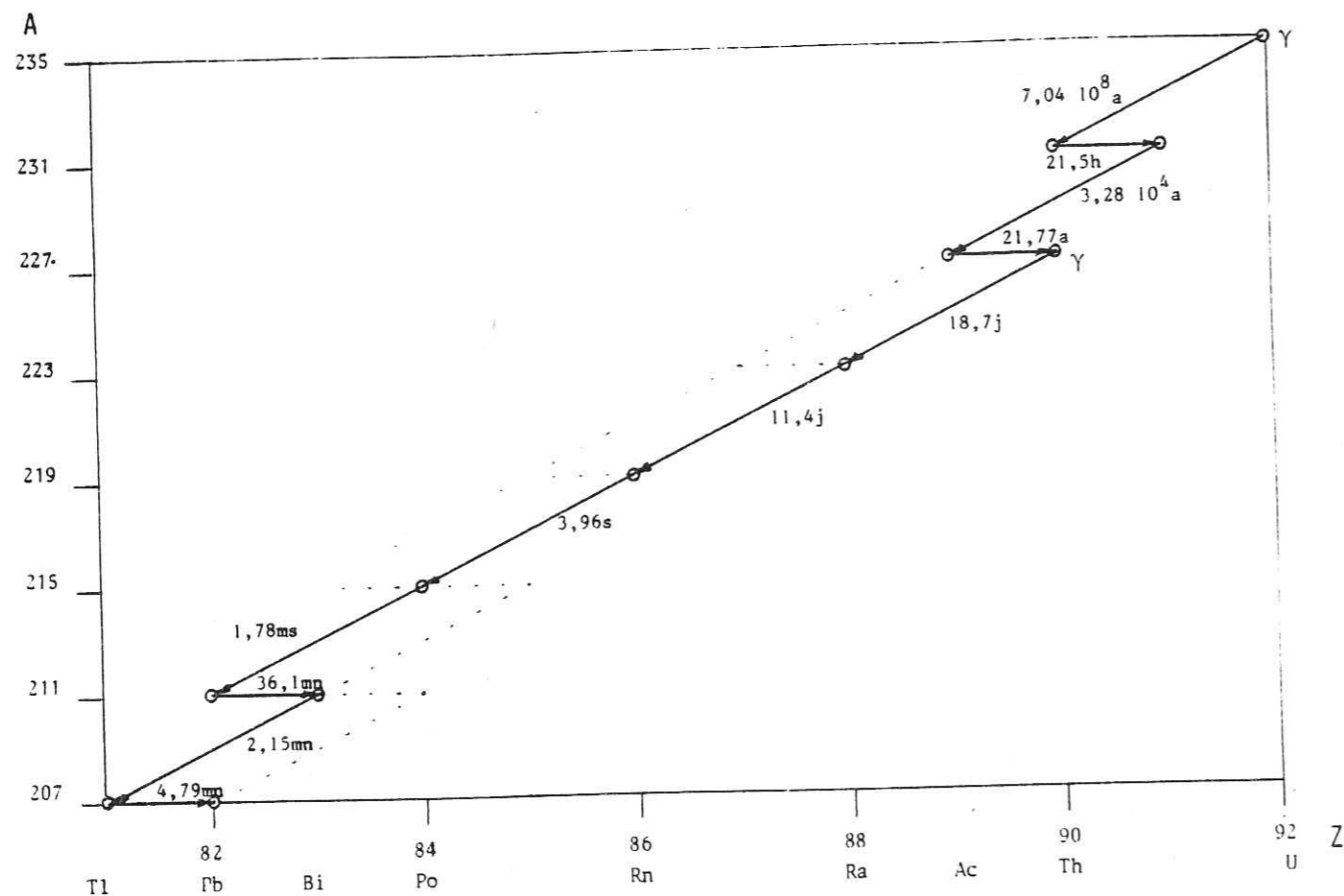


Fig.5 Famille radioactive naturelle ^{235}U
(série $4n+3$)

γ : Principaux émetteurs γ

. En conséquence, l'équilibre radioactif $^{235}\text{U} \rightarrow ^{231}\text{Pa}$ se réalise en une durée (~ 120 ka) plus courte que celle nécessaire à l'équilibre $^{238}\text{U} \rightarrow ^{230}\text{Th}$. Ceci permet une datation croisée pour les ossements ou les planchers stalagmitiques jeunes (10-120 ka) notamment utilisée en spectrométrie α (Cf. Claude Lalou et Chi Trach Hoang, 1981). Toutefois l'abondance isotopique (0,7%) de ^{235}U , faible relative à celle (99,3%) de ^{238}U , conduit, lorsque ces deux familles sont en équilibre, à de faibles ($\sim \frac{1}{22}$) activités relatives. Une telle datation a été utilisée (Bischoff, 1981a; Harmon, 1975) pour des échantillons osseux dont la teneur en uranium est au moins égale à plusieurs ppm. Du fait de ce faible rapport d'activité relative ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$), seuls sont pris en compte les rayonnements γ dont l'intensité (en % par désintégration de ^{235}U) est suffisamment élevée ($\geq 10\%$).

Nuclides	T	Ref.	E_γ (keV)	I_γ (%)	Ref.
^{235}U	7,04 10^8 a	2	143,8	10,93	4
			185,7	56,06	4
^{231}Th	25,52 h	2	25,6	14,5	2
^{231}Pa	32,8 ka	2	27,4	9,5	2
^{227}Ac	21,77 a	2	-	-	-
^{227}Th	18,72 j	2	50,2	8,5	2
			236,0	11,2	2
^{223}Ra	11,43 j	2	81,1 X	14,9	2
			83,8 X	24,7	2
			94,6 X	8,7	2
			269,4	13,6	2
^{219}Rn	3,96 s	2	271,2	9,9	2
^{215}Po	1,78 ms	2	-	-	-
^{211}Pb	36,1 min	2	-	-	-
^{211}Bi	2,15 min	1	351,0	12,8	2
^{211}Po	0,516 s	2	-	-	-
^{207}Tl	4,77 min	2	-	-	-

Réf. 1, 2 et 4 (voir Tableau 3)

Tableau 4 - Famille ^{235}U : périodes et rayonnements γ (E_γ en keV, I_γ en %).
Les intensités I_γ (en équilibre radioactif) correspondent à 100 désintégrations α de ^{235}U . Le symbole X indique un rayonnement de conversion interne.

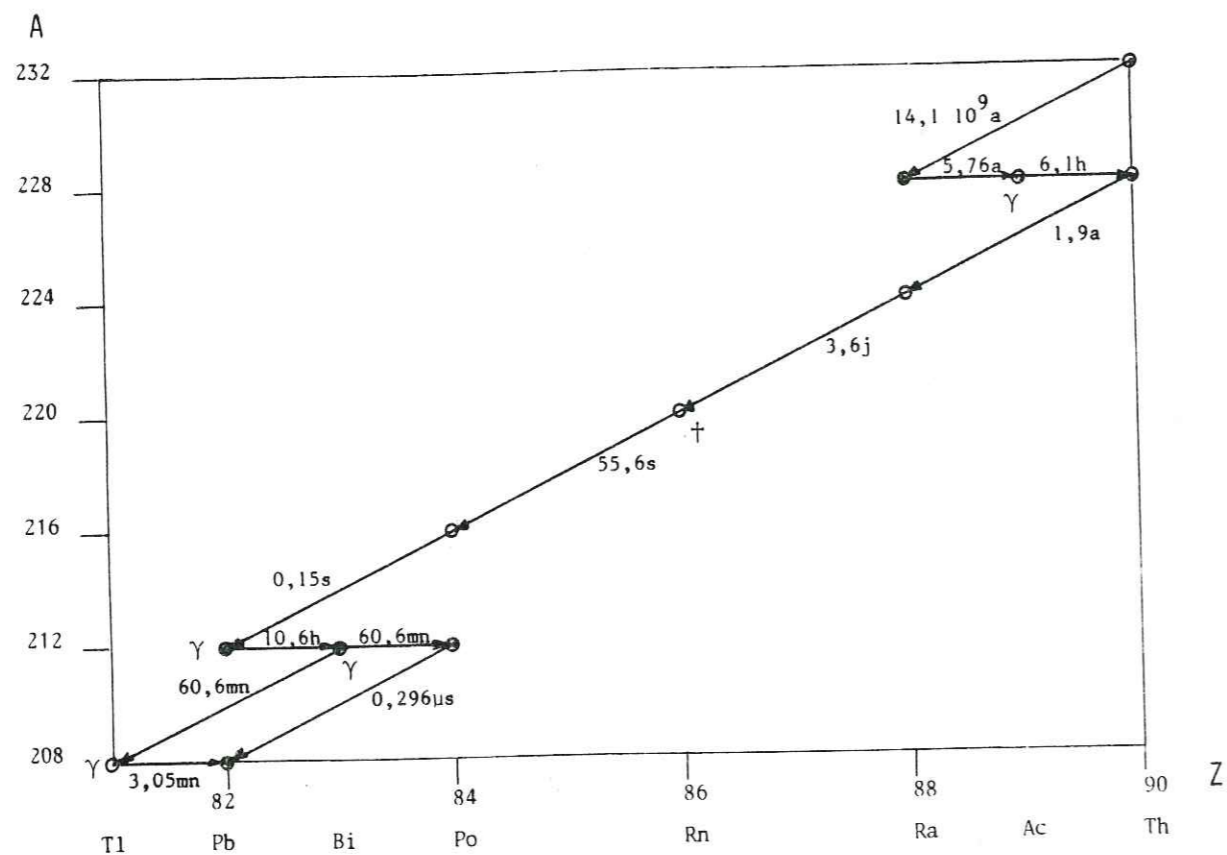


Fig. 6 Famille radioactive naturelle ^{232}Th
(série 4n)

γ : Principaux émetteurs γ .
†: Effet Radon (cf p.25).

LA FAMILLE ^{232}Th (Fig.6) est constituée du ^{232}Th (14.10^9 a) de grande période radioactive se désintégrant en nuclides dont les périodes sont bien plus courtes ($\lesssim 5$ a). Les radioéléments de cette famille, avec les précautions relatives au radon (^{220}Rn), sont très vite (~ 40 a) en équilibre radioactif. Du fait de la séparation chimique entre U et Th dans les formations carbonatées, l'intensité mesurée des rayonnements γ de la série Th est proportionnelle au degré de contamination en thorium dans les phases détritiques de l'échantillon. Par exemple une forte teneur (~ 1 ppm) en ^{232}Th dans un échantillon (~ 1 ppm U) indique un apport exogène de thorium, donc aussi de ^{230}Th (Io) d'origine détritique qui viendrait s'ajouter à l'ionium radiogénique de la série ^{238}U . L'influence de cet apport éventuel est abordé page 32.

Nuclides	T	Ref.	E_{γ} (keV)	I_{γ} (%)	Ref.
^{232}Th	$14,1 \cdot 10^9$ a	1	-	-	-
^{228}Ra	5,77 a	1	-	-	-
^{228}Ac	6,13 h	2	89,95 X	1	2
			93,35 X	1,6	2
			99,5	1,4	2
			129,1	2,23	5
			209,4	3,8	5
			270,3	3,44	5
			338,4	11,26	5
			409,4	1,95	5
			463,0	4,5	5
			794,8	4,34	5
			911,1	26,6	5
			964,6	5,05	5
			968,9	16,23	5
			1587,9	3,26	5
^{228}Th	1,91 a	2	84,4	1,21	2
^{224}Ra	3,66 j	2	241,0	4,04	5

Nuclides	T		Ref.	E γ (keV)	I γ (%)	Ref.
^{220}Rn	55,6	s	2	-	-	-
^{216}Po	0,15	s	2	-	-	-
^{212}Pb	10,64	h	2	74,8 X	11,8	2
				77,1 X	17,5	2
				87,2 X	6,17	2
				89,8 X	1,83	2
				238,6	43,5	5
				300,1	3,27	5
^{212}Bi	60,55	mn	2	727,2	6,65	2
^{212}Po	296,2	μs	1	-	-	-
^{208}Tl (35,9%)	3,07	mn	2	277,43	2,44	2
				510,7	7,7	2
				583,14	30,9	2
				860,38	4,55	5
				2614,47	35,6	5

Ref. 1, 2 et 5 (voir Tableau 3).

Tableau 5 - Famille ^{232}Th : périodes et principaux rayonnements γ .
Les intensités I γ (en équilibre radioactif) sont données pour 100 désintégrations de ^{232}Th . Le facteur d'embranchement α pour ^{208}Tl est de 35,92%.

EFFET RADON - Chacune des familles radioactives comporte un isotopes de l'élément chimique Rn. Un atome de radon ($Z = 86$) possède la couche $(6s)^2(6p)^2$ de valence remplie par un octet. C'est un gaz 'noble', inerte chimiquement. L'activité du radon constitue la principale partie de la radioactivité naturelle de l'atmosphère. Dans des conditions normales, il existe en moyenne dans l'air 0,1 pico-Curie/litre de radon. Dans une cave, non ventilée, construite dans du granite ou dont les murs sont en béton, la dose du radon peut atteindre 10 pCi/l, correspondant pratiquement à la dose maximale admissible (dma). Produit dans les trois séries radioactives, le radon est présent sous trois formes isotopiques : ^{222}Rn (3,8 j), ^{220}Rn (56 s) et ^{219}Rn (4s). En fait l'activité de l'actinon ^{219}Rn (de la série ^{235}U) est négligeable dans la radioactivité atmosphérique, due au faible rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (1/140) et aussi à sa période courte (inférieure à 4 secondes) qui rend négligeable sa diffusion dans les roches, et sa contribution à la radioactivité atmosphérique.

. En bref, la radioactivité atmosphérique est essentiellement imputable au thoron (^{220}Rn) et surtout au radon (^{222}Rn) dont la période (3,8 j) permet d'atteindre des niveaux d'activité élevés : selon Jacob Shapiro (81) cette activité atteindrait de 0,02 à 1 pCi/litre avec en moyenne un dégagement gazeux correspondant à une activité de 0,42 pCi/cm² sec. La quantité totale de radon émis dans l'atmosphère par l'ensemble des sols émergés pourrait atteindre une activité considérable (~ 50 Ci/sec).

. Dans la présente étude, le phénomène radon est important dès la préparation de l'échantillon. Après broyage (grain $< 100\mu$) de l'échantillon, l'équilibre Radium-Radon est détruit si la poudre n'est pas enfermée. Les échantillons utilisés pour la datation sont contenus dans une boîte étanche en plexiglass. Après plusieurs semaines (< 1 mois) l'équilibre Ra-Rn-dépôt actif à évolution rapide Ra(B+C) est réalisé et la mesure peut être faite. La mesure d'une fuite éventuelle de radon peut être faite en comparant les intensités relatives des raies 186 keV du radium et des raies 295, 362 et 609 keV du dépôt actif ^{214}Pb , ^{214}Bi .

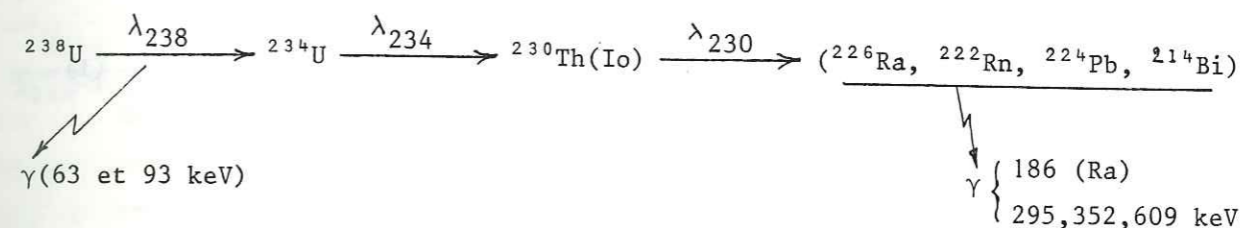
. Enfin, il est nécessaire, lors d'une mesure, de se protéger de la radioactivité atmosphérique J. Shapiro (1981) indique que la concentration de radon à l'intérieur des bâtiments dépend de nombreux facteurs dont la nature du sol, des matériaux

de construction et de la ventilation de la pièce. Par exemple cette concentration a été mesurée aussi faible que 0,01 pCi/l dans un appartement de Boston et peut dépasser ~ 50 pCi/litre dans une cave creusée dans le granit et non ventilée. Une concentration en radon de ~ 1 pCi/l correspond pour une pièce de 10 m^3 à plusieurs centaines de désintégrations par seconde.

. La solution retenue dans la présente étude a été d'enfermer le dispositif de détection dans une 'bulle' en polyéthylène. Le détecteur Ge dans sa cellule blindée est ainsi protégé non seulement des rayonnements γ du radon de l'air à l'extérieur de la bulle, mais aussi de ceux provenant du thoron émanant du sol (ouvert) sur lequel le spectromètre γ repose. Cette question sera discutée dans le chapitre 'blindage'.

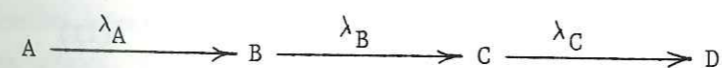
CALCUL d'EVOLUTION RADIOACTIVE -

. Compte tenu du domaine chronologique considéré (~ 10 à 350 ka), le schéma des désintégrations radioactives de la famille ^{238}U se réduit à :



$$\left. \begin{aligned} \lambda_{238} &\sim 1,550_6 \cdot 10^{-10} \text{ an}^{-1} \\ \lambda_{234} &\sim 2,829_2 \cdot 10^{-6} \text{ an}^{-1} \\ \lambda_{230} &\sim 9,192_9 \cdot 10^{-6} \text{ an}^{-1} \end{aligned} \right\}$$

Le calcul d'évolution s'établit comme suit :



soit à l'instant $t = 0$, A_0 , B_0 , C_0 le nombre respectif de nuclides A, B et C.

Les équations différentielles d'évolution s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -\lambda_A A. & (1) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dB}{dt} &= +\lambda_A A - \lambda_B B & (2) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= +\lambda_B B - \lambda_C C & (3) \end{aligned} \right.$$

L'équation (1) conduit à l'expression simple :

$$A = A_0 e^{-\lambda_A t}$$

En posant $B = a e^{-\lambda_A t} + b e^{-\lambda_B t}$ et en reportant l'expression $A(t)$ dans (2), le rapport $L(t)$ de l'activité $\lambda_B B = (B)$ à celle $\lambda_A A = (A)$ peut se mettre sous la forme :

$$L(t) - \frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A} = (L_0 - \frac{\lambda_B}{\lambda_B - \lambda_A}) e^{(\lambda_A - \lambda_B)t} \quad (I)$$

avec $L_0 = \frac{(B)_0}{(A)_0}$ et $L = L(t)$.

De la même manière l'équation (3) conduit au rapport de l'activité $\lambda_C C = (C)$ à celle $\lambda_A A = (A)$ qui peut se mettre sous la forme :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{(C)}{(A)} &= 1 - e^{-(\lambda_C - \lambda_A)t} + \\ &+ \frac{\lambda_C}{\lambda_C - \lambda_B} (L_0 - 1) e^{-(\lambda_B - \lambda_A)t} \left[1 - e^{-(\lambda_C - \lambda_B)t} \right] + \\ &+ \frac{(C)_0}{(A)_0} e^{-(\lambda_C - \lambda_A)t} \end{aligned} \right. \quad (II)$$

• Appliquée à la série de ^{238}U (en négligeant λ_{238} devant λ_{234} et λ_{230}) les expressions (I) et (II) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{aligned} L(t) - 1 &\sim (L_0 - 1) e^{-\lambda_{234} t} \\ \frac{(^{230}\text{Th})}{(^{238}\text{U})} &\sim 1 - e^{-\lambda_{230} t} + \\ &+ \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (L - 1) \left[1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right] + \\ &+ P_0 e^{-\lambda_{230} t} \end{aligned} \right.$$

avec $L_0 = \frac{(^{234}\text{U})_0}{(^{238}\text{U})_0}$ et $P_0 = \frac{(^{230}\text{Th})_0}{(^{238}\text{U})_0}$

Le rapport des activités $(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$ est pratiquement égal à 3 termes :

• $(1 - e^{-\lambda_{230}t})$: le terme principal d'équilibre donne la croissance de l'activité de l'ionium relative à celle de ^{238}U .

• $\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} (L - 1) \left[1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right] \sim 1,44(L - 1)(1 - e^{-6,35t})$ avec t en million d'années.

Ce terme induit en général pour les formations carbonatées une faible correction. Par exemple pour $(L - 1) \sim 5\%$, et pour t égal à 0,1 Ma, il vaut $\sim 4\%$. Ce terme dû à l'enrichissement relatif ^{234}U versus ^{238}U dans les formations carbonatées est discuté page 31.

• $P_0 e^{-\lambda_{230}t}$: le terme de 'pollution' est dû à l'ionium (^{230}Th) détritique entraîné avec le thorium naturel (^{232}Th) lors de la mise en place de la formation carbonatée. Il est estimé en mesurant $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ contenu dans l'échantillon. Ce terme I_0 détritique est évidemment à soustraire à celui I_0 radiogénique produit par la radioactivité de l'uranium.

L'expression du facteur d'équilibre $(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$ ainsi obtenu n'est valable que dans le cas d'un système clos, dans lequel l'apport de U et de Th s'effectue uniquement lors de la mise en place de la concrétion calcaire. L'on doit supposer qu'aucun remaniement géochimique ultérieur ne vient modifier les teneurs isotopiques originelles de U et de Th. Ceci conditionne le choix des prélèvements. En effet, il apparaît, à priori, préférable d'analyser des concrétions présentant un profil stratigraphique net, formées de phases (calcite) bien cristallisées, brillantes et de couleur blanche ou faiblement ocrée (due aux oxydes ferriques). En général ces couches blanches de calcite alternent avec des dépôts argileux détritiques de couleur orangée (riches en oxydes ferriques) ou noirâtre (riches en manganèse). Ces horizons noirâtres sont vraisemblablement des témoins de périodes d'arrêt de la cristallisation durant des épisodes climatiques plus secs. Une telle séquence ne devrait pas avoir été remaniée par une solubilisation suivie de recristallisation de la concrétion.

• En bref, le premier terme de croissance de l'activité de $^{230}\text{Th}(I_0)$ est dû à sa réapparition au cours du temps ; il constitue l'horloge de la méthode I_0/U . Ce terme évolue exponentiellement. Il admet une asymptote horizontale correspondant au retour à l'équilibre radioactif de la série ^{238}U . Il fournit la limite

chronologique supérieure T_0 d'application de la méthode. Si le facteur d'équilibre ($\alpha = 1 - e^{-\lambda t}$) peut être mesuré avec une précision d'environ 5%, la limite supérieure est alors donnée par $(1 - e^{-\lambda T_0} \sim 0,95)$ — $\lambda \sim 9,24 \text{ (Ma)}^{-1}$ étant la probabilité de désintégration de ^{230}Th . L'âge T_0 ainsi calculée est $T_0 \sim 325 \text{ ka}$. Il correspond à l'âge maximal mesurable par la méthode radioactive Io/U . Si la précision de la mesure est 4%, T_0 est alors environ 350 ka.

. La limite chronologique inférieure de la méthode est donnée par la sensibilité du spectromètre γ pour détecter les très faibles activités. Raisonnablement pour un échantillon de teneur en poids de 1 ppm U, un facteur d'équilibre de 10% peut être mesuré (à $\sim 10\%$), conduisant à un âge de $\sim 10 \text{ ka}$.

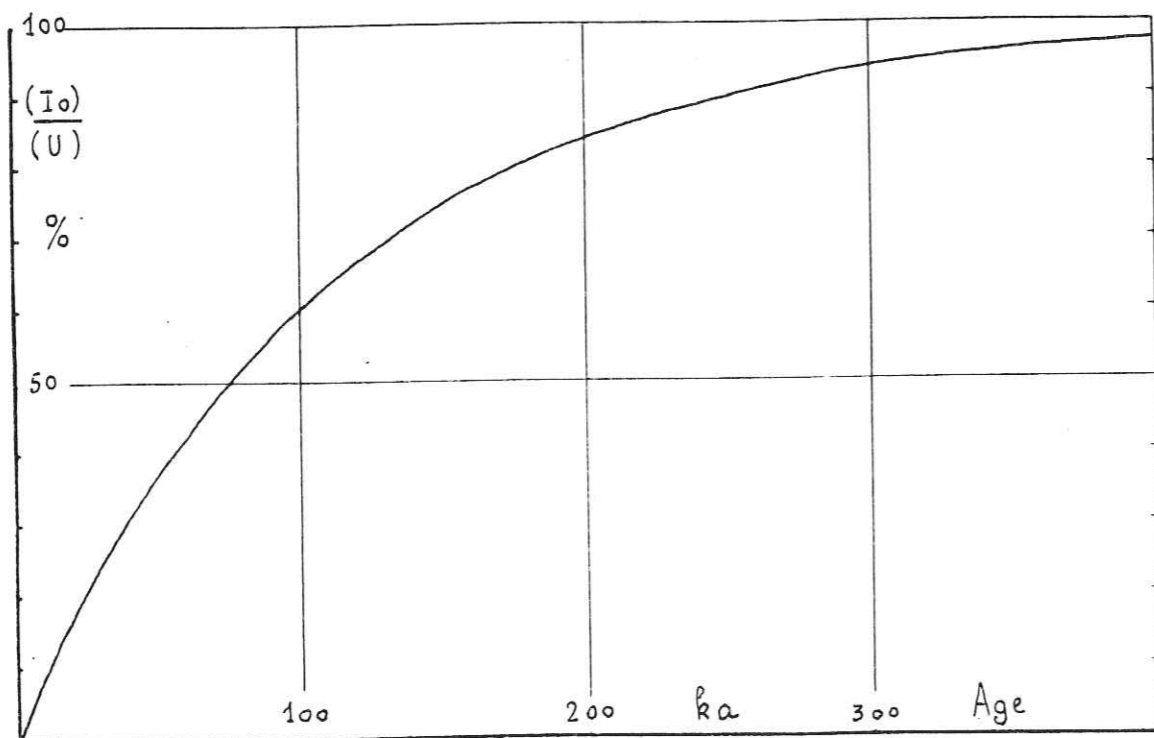


Fig. 7 - Accumulation de l'activité (I_0) de l'Ionium, relativement à celle (U) de ^{238}U , en fonction de l'âge (en ka) de l'échantillon carbonaté, depuis l'époque-origine de fractionnement, en supposant $(I_0)_0 = 0$, $(P_0 = 0)$ et $L = 1$.

. Le facteur $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$. Un premier terme de correction est dû à un effet Szilard-Chalmers responsable de l'écart par rapport à l'équilibre du rapport d'activité $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$. Lors de la désintégration de ^{238}U par émission d'une particule α de grande énergie ($\sim 4 \text{ MeV}$), le noyau de recul ^{234}Th (UX1) acquiert une énergie cinétique de recul d'environ 75 keV. Son parcours dans la matière est alors assez grand ($\sim 550 \text{ \AA}$ dans un silicate) pour pouvoir quitter non seulement son site cristallographique, mais quitter le milieu cristallin s'il est près de la surface et être entraîné dans le flux des eaux de percolation. En outre U^{IV} peut être oxydé en U^{VI} plus soluble. Il est alors entraîné plus facilement par les eaux. Ce phénomène a été étudié par K. Kigoshi ⁽¹⁹⁷⁴⁾ qui tentait d'expliquer par ce procédé le rapport d'activité anormalement élevé $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U}) = 3 \text{ à } 4$ mesuré dans les eaux des nappes phréatiques profondes de la ville de Tokyo.

. D'après les travaux de DL. Thurber (1964), ce facteur d'enrichissement est constant pour les eaux océaniques et atteint 1,15. En ce qui concerne les concrétions calcaires et notamment les planchers stalagmitiques, ce facteur devrait être proche de l'unité. J. Labeyrie (1981) indique que lors de la mise en place de ces concrétions calcaires, si l'activité de ^{234}U est présente dans les eaux de percolation (due à l'effet Szilard-Chalmers) ^{238}U devrait aussi être présent en proportion à peu près égale, puisqu'il provient de la même roche calcaire solubilisée par la percolation des mêmes eaux. Le facteur d'enrichissement $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$ serait ainsi proche de l'unité dans les concrétions calcaires. En supposant que les planchers stalagmitiques étudiés soient des systèmes clos, une détermination de ce facteur d'enrichissement L , au temps actuel, permettrait de calculer sa valeur originale L_0 et donc de corriger le facteur d'équilibre. Cette correction compte tenu du faible taux d'enrichissement vraisemblable des concrétions calcaires devrait être $\sim 10\%$.

. La mesure par spectrométrie α du facteur de lessivage $L = (^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$ effectuée sur différents prélèvements de concrétions calcaires de l'Arago par les laboratoires de Palo Alto de US Geological Survey (James L. Bischoff et Robert J. Rosenbauer, 1981 b) ont donné $L = 1,05 \text{ à } 5\%$.

. La mesure par spectrométrie α de ce facteur L a également été faite par J. GODART à l'ISN sur la seule fraction chimique contenant l'uranium. Les mesures ont confirmé que l'excès de l'activité de ^{234}U (sur celle de ^{238}U) ne dépasse pas $\sim 10\%$. Les résultats détaillés sont présentés page 78.

. Ionium détritique. Un dernier terme de correction fait intervenir la présence éventuelle de ^{230}Th dès la mise en place de la concrétion calcaire. Cet apport, soit éolien, lors de phases climatiques sèches (dans le cas de grotte ouverte), soit dû au 'débouillage' de cavités du karst à la suite de grosses pluies ont une origine détritique. Cet apport est formé de phases insolubles (argiles, sables, oxydes ferriques). Il conduit à un âge apparent de l'échantillon carbonaté plus grand que son âge réel.

. Une première indication du degré de contamination en Io détritique est donnée par la teinte ocrée ou noirâtre des concrétions. D'un blanc brillant ou laiteux pour les concrétions constituées de calcite quasi pure (tel le plancher stalagmitique supérieur de la grotte de Prélétan, Vercors) elles peuvent présenter une coloration jaune-orangée due à une contamination argileuse ou sableuse (phase thorifère) et même parfois une teinte plus sombre due aux ions manganés Mn^{2+} .

. Ce degré de contamination peut être estimé en mesurant par spectrométrie α le rapport d'activité $(\text{Io})/({}^{232}\text{Th})$. Une valeur de ce rapport au moins égale à 20 semble nécessaire pour tenir Io détritique faible devant Io radiogénique (Bischoff, 1981b). Ainsi le prélèvement YCP4 a été mesuré à Palo Alto pour déterminer ce rapport. La faible valeur (~ 5) obtenue indique qu'il est vraisemblablement contaminé, comme le laisse supposer sa position proche de la zone décarbonatée.

. Une deuxième estimation du degré de contamination en Io détritique peut être obtenue à partir de l'activité relative $({}^{232}\text{Th})/({}^{238}\text{U})$, laquelle peut être aisément obtenue par spectrométrie γ . Une assez grande teneur initiale en thorium naturel (${}^{232}\text{Th}$) est alors vraisemblablement associée à une grande contamination en Io détritique. Ainsi pour le même prélèvement YCP4 la spectrométrie γ donne une activité d'environ 30% en thorium naturel, relative à celle de l'uranium ; laquelle conduit à pratiquement la même valeur du rapport de Bischoff $(\text{Io})/({}^{232}\text{Th}) \sim 3$ - puisque $(\text{Io})/({}^{234}\text{U}) \sim 70\%$ et $({}^{234}\text{U})/({}^{238}\text{U}) \sim 1$ -.

LE SPECTROMÈTRE γ À FAIBLE BRUIT-DE-FOND

DETECTEUR ET CHAÎNE DE MESURES.

. Deux détecteurs semi-conducteurs en germanium - Ge(Li) d'abord, puis Ge(HP) - ont été utilisés. Les détecteurs-Ge présentent une bonne résolution ($\Delta E/E \sim 10^{-3}$, soit 1 à 2 keV pour la raie γ de 352 keV de RaC) utile dans cette étude pour séparer notamment les pics voisins ($\Delta E \sim 3$ keV) du Pb^{212} (ThB) et du Pb^{214} (RaB). Leur rendement global étant assez faible ($\sim 1\%$), un compromis a dû être trouvé entre les dimensions du cristal, son coût, le poids de l'échantillon, et la dimension du blindage nécessaire à l'atténuation de la radioactivité ambiante. Les deux détecteurs utilisés, coaxiaux, avaient des dimensions voisines (hauteur et diamètre d'environ 4 cm.), offrant ainsi environ 50 cm^3 de volume pour les échantillons d'environ 200 g qui enveloppaient l'extrémité des détecteurs.

. Une première série de mesures (Mai 1981 - Novembre 1982) a été effectuée avec un détecteur Ge(Li). Elle a permis de tester la faisabilité de la méthode ainsi que de proposer un âge pour deux échantillons de planchers stalagmitiques - R. Bouchez et al (1981) -. En outre elle a permis de mettre en évidence l'existence d'une contamination interne en uranium ^{du détecteur} dont l'importance pour de telles mesures avait déjà été signalée à Livermore par David C. Camp (1974). Une attention particulière a alors dû être portée au choix des matériaux nécessaires à la réalisation des enveloppes du nouveau détecteur. Ainsi la contamination de ~ 1 ppm U observée lors de la première série de mesures provenait vraisemblablement de l'aluminium utilisé pour la réalisation des deux capots de protection du cristal de germanium. Une analyse (Tableau 6) par activation neutronique d'un alliage d'aluminium (Al 60-61) utilisé pour la réalisation de ces capots a donné une teneur en uranium égale à 1,2 ppm.

. Pour réduire cette contamination, le nouveau détecteur (modèle EGPC 10 Schlumberger) constitué d'un cristal de Ge pur a été protégé par des matériaux de faible activité. Sa géométrie comportait une longue canne (d'environ 50 cm) coudée permettant de réaliser un blindage total ($\sim 4 \pi$ stéradian). Les

matériaux proches du cristal-Ge ont été choisis à la suite d'une série d'analyses par activation neutronique en raison de leur faible teneur en U et Th [Mg sublimé pour les capots de protection du cristal, Cu électrolytique pour le 'doigt froid' maintenant le cristal à basse température (77° K)]. Le préamplificateur (type PSC 761, Schlumberger) a été également placé loin du cristal (voir figure 7) pour diminuer une contamination toujours possible et pour permettre une meilleure fermeture de la cellule blindée entourant le détecteur.

Matériaux	U ppb	Th ppb	K ppm	Observations
Al 60-61	1200	500	< 2	Al, Mg 5%
GA 5	10	100	1,8	
Al/Mg (AG5)	< 50	<400	0,4	
E 54K	< 20	<400	0,4	
Mg sublimé	≤ 12 ppb	< 8 ppb	<u>3,1 ppm</u>	

TABLEAU 6 - Résultats du dosage par Activation Neutronique (effectué au CEN/Grenoble) de différents matériaux.

. En outre lors de cette seconde série de mesures, la préférence a été donnée à un cristal de Ge haute pureté ($\sim 2 \cdot 10^{10}$ impuretés/cm³). Un tel détecteur contrairement aux diodes Ge(Li) ne comporte pas de zone compensée au Lithium. Cette configuration permet d'augmenter le volume efficace de la diode. La "zone morte" est alors réduite à la seule couche extérieure servant de contact électrique - un dépôt métallique aussi fin que 0,3 μm pour une diode Ge HP de type N ou une épaisseur de lithium (Li) de 100 à 500 μm assurant le contact N des diodes Ge HP de type P (alors que pour une diode Ge(Li), outre l'épaisseur de lithium dû au contact N, un écran supplémentaire dû à la présence de Li diffusé dans le germanium induit une absorption. Cette dernière est responsable de la faible efficacité de ce détecteur pour les faibles énergies $E \lesssim 100$ keV). Il est important de réduire l'épaisseur de la couche N. Cette dernière constitue en effet un écran particulièrement gênant pour la détection des rayonnements γ et X de faible énergie

Le Tableau 7 résume cet effet d'atténuation.

Energie keV	μ cm ⁻¹	Atténuation (en %)				
		0,3 μ	160 μ	300 μ	600 μ	1000 μ
40	33,1	1	41,1	63	86,3	96,4
50	17,4	0,5	24,3	40,7	64,8	82,4
60	11,2	0,3	16,4	28,5	48,9	67,4
80	5	0,1	7,7	13,9	25,9	29,3
100	2,89	0,1	4,5	8,3	15,9	25,1
150	1,26	0	2	3,7	7,3	11,8
200	0,83	0	1,3	2,5	4,9	8
400	0,5	0	0,8	1,5	3	4,9
600	0,380	0	0,6	1,1	2,3	3,7

Tableau 7 - Atténuation (en %) des rayonnements γ et X par un écran de Ge [calculée d'après la courbe $\mu(\text{cm}^{-1})$ publiée par Harshaw].

. L'absence de zone compensée au lithium, outre une maintenance facilitée (stockage possible à température ambiante) permet une meilleure collection des charges électriques lors de la pénétration des rayonnements γ ou X dans le germanium. La résolution du détecteur en est améliorée - largeur à mi-hauteur du pic photoélectrique de 1,33 MeV de ⁶⁰Co : 1,8 keV pour Ge HP contre $\sim 2,2$ keV pour Ge(Li)- Cette amélioration de la résolution permet une meilleure séparation des pics voisins de ²¹²Pb(ThB) et ²¹⁴Pb(RaB) - d'énergie respectivement 238,6 et 241,9 keV.

. Bien qu'ayant une efficacité intrinsèque inférieure à celle d'un détecteur de Ge HP de type N, le Ge HP de type P a été choisi en raison de son coût moins élevé. La diode Ge HP de type P finalement utilisée avait une épaisseur de la couche N (Li diffusé) assez faible (~ 160 μm). Cette épaisseur lui confère une efficacité intrinsèque satisfaisante (Tableau 7) sur la plage d'énergie étudiée (60-700 keV).

. Le préamplificateur de charge utilisé (modèle PSC 761R Schlumberger) comporte, à l'étage d'entrée, un transistor à effet de champ maintenu à basse température ($\sim 77^\circ\text{K}$) afin de réduire le bruit électronique. En outre, une sonde de température (résistance de platine) placée à proximité du détecteur et associée à un circuit électronique d'alerte (modèle 7160 Schlumberger) constitue un système de protection qui coupe la haute tension appliquée au détecteur, lors d'un réchauffage accidentel.

. L'alimentation haute tension (modèle 7161 Schlumberger) permet de délivrer une tension régulée de 2000 volts au détecteur Ge. Cette alimentation est protégée contre les courts-circuits et possède un système contrôlé de la tension de sortie ($\sim 100 \text{ V/s}$ à la montée et à la descente).

. Amplificateurs linéaires des impulsions : différents amplificateurs ont été essayés. La plupart des résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus en utilisant un amplificateur de spectroscopie (modèle 472 Ortec) dont la stabilité longue durée (> 1 semaine) n'a pas toujours été excellente. Un amplificateur construit pour les taux de comptage élevés (modèle 7169 Schlumberger) a donné de meilleurs résultats, peut-être dus à un choix de composants électroniques de meilleure qualité n'ayant pas subi de vieillissement. Les mesures nécessitant plusieurs semaines de comptage, il est indispensable d'utiliser un amplificateur stable pendant ces durées.

. L'alimentation électrique de ces différents appareils est réalisée grâce à un rack d'alimentation basse tension (type 7000 H, standard NIM 5 U Schlumberger)

. L'acquisition des spectres est effectuée par un analyseur multicanal (modèle S 35 Camberra) comportant un codeur d'amplitude 4096 canaux. Afin de conserver une bonne résolution, ce codeur d'amplitude est piloté par une horloge de fréquence 100 M.Hz. Une telle fréquence permet par ailleurs de minimiser le temps-mort introduit par le convertisseur ($< 50 \mu\text{s}$ pour une amplitude de 10 Volts correspondant au 4096ème canal). L'enregistrement sur papier du spectre est réalisé par édition du contenu du bloc mémoire, canal par canal, grâce à une imprimante (modèle GP 100 A, Seikosha) directement reliée à l'analyseur. L'exploitation des spectres (tracés et intégrations des pics photoélectriques utiles) est réalisée manuellement.

PERFORMANCE DE LA CHAÎNE SPECTROMÉTRIQUE γ .

. Le rendement de détection du spectromètre γ est étudié dans le chapitre sur les résultats expérimentaux.

. La résolution $\Delta E/E$ en énergie obtenue (Tableau 8) est légèrement moins bonne que celle annoncée par le constructeur du détecteur GeHP (0,18% au lieu de 0,13 pour le pic de 1,33 MeV du ^{60}Co). La cause principale de cette légère altération de la résolution pourrait être due à la qualité de l'amplificateur.

Source	^{241}Am	^{57}Co	^{203}Hg	^{85}Sr	^{137}Co	^{88}Y	^{60}Co
Energie (keV)	59,5	122,0	279,2	513,9	661,6	898,0	1332,47
Résolution $\frac{\Delta E}{E}$ (%)	1,7	0,9	0,42	0,3	0,24	0,22	0,18

Tableau 8 - Résolution $\Delta E/E$ en énergie de la chaîne spectrométrique γ , équipée d'un amplificateur ORTEC 472.

. Stabilité du gain du spectromètre γ . Les mesures effectuées nécessitent une longue durée (> 1 semaine) du comptage. En effet une concentration de 1 ppm en uranium naturel correspond à une activité de 0,7407 dpm/g de ^{238}U et donne un taux de comptage de ~ 25 c/heure dans le pic de 609 keV, pour un échantillon de ~ 200 g. Une bonne stabilité du gain de la chaîne spectrométrique est donc primordiale. Bénéficiant, du fait de l'installation en sous-sol, de l'inertie thermique de la cave ($\Delta T \sim 1^\circ\text{C}$ sur une semaine) l'effet des variations de température sur le gain de la chaîne semble négligeable. Par contre la stabilité du gain de la chaîne peut être affectée par celle des différents appareils la constituant ainsi que par celle de l'alimentation secteur. Toutefois, les variations de tension du secteur étant amorties par le rack d'alimentation, doivent peut concourir à ce phénomène. Beaucoup plus gênantes (perte totale du spectre !) sont les coupures de courant occasionnées par les orages ou les interventions humaines. Les différents essais effectués ont montré que l'amplificateur semble être le principal responsable de l'instabilité observée. Certains amplificateurs possédaient une fluctuation du gain se traduisant par un dédoublement rapide (relatif à la durée totale de mesure) du pic photoélectrique de 609 keV (^{214}Bi).

Après de nombreux essais, l'amplificateur ORTEC 472 utilisé présentait une stabilité assez bonne pour permettre une exploitation satisfaisante des spectres. Son vieillissement dû à une utilisation continue d'environ 6 mois est probablement responsable de la dégradation de ses qualités observée sur les derniers spectres.

SPECTRES γ et X .

. Un spectre γ d'échantillon carbonaté (nombre de coups observés en fonction de l'énergie des rayonnements) comprend une distribution continue en énergie 'le fond continu', des pics photoélectriques des raies X (KBi, KRn, KTh...) et les raies γ des différents isotopes radioactifs présents (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th et leurs descendants, ^{40}K ...).

. Le fond continu présente un maximum correspondant à une énergie d'environ 140 keV. Il provient des rayonnements X et γ des radioéléments naturels : superposition des distributions Compton, différentes rétrodiffusions dans les briques de cuivre et de plomb constituant le blindage ainsi que dans l'échantillon lui-même entourant le détecteur. Il provient aussi des rayonnements γ induits par le rayonnement cosmique. Les neutrons d'origine cosmique notamment peuvent être (partiellement) thermalisés puis absorbés par réaction de capture radiative (n, γ). Ces rayons γ de capture contribuent donc aussi au fond continu. Ils sont en particulier responsables du "fond" de grande énergie ($E > 2615$ keV). Enfin le bruit électronique intervient à basse énergie ($E < 40$ keV). Au cours du présent travail, du fait des échantillons traités (teneur en uranium $\gtrsim 0,1$ ppm et degré d'équilibre $\alpha > 50\%$) le rapport signal/bruit (aire du pic photoélectrique/aire du fond continu sous-jacent) est resté en général suffisamment grand ($\gtrsim 1$) pour permettre une bonne exploitation de la plupart des spectres γ . Néanmoins, une amélioration de la sensibilité du spectromètre γ qui permettrait la datation d'échantillons de teneur plus faible ($< 0,1$ ppm uranium) sera vraisemblablement subordonnée à la réduction de ce fond continu.

. Toutes les raies γ et X observées ont été identifiées comme provenant des différents isotopes radioactifs naturels : ^{40}K ; familles ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th ...

. Les spectres ont été enregistrés sous trois formats :

- Spectre γ total ($\sim 0,7$ keV/canal) incluant le rayonnement γ naturel du ^{208}Tl (Th C" $\sim 2,615$ MeV) de plus grande énergie. L'intérêt d'un tel spectre est - comme l'ont montré Ph. Hubert et al (1984) - de visualiser l'importance de la contribution du fond d'origine cosmique. En effet, les événements présents au-delà de $\sim 2,6$ MeV sont uniquement imputables au fond d'origine cosmique. Cet aspect sera discuté ci-après.

- Spectre γ ($\sim 40 - 1500$ keV) incluant le rayonnement γ de 1460 keV de ^{40}K . Un gain plus grand ($\sim 0,3$ keV/canal contre $\sim 0,7$ keV/canal) a été utilisé. La définition de la ligne de base du fond continu et l'intégration des pics photoélectriques en sont facilitées. La dosimétrie de ^{40}K est ainsi faisable par spectrométrie γ . La sensibilité de la méthode (~ 1 ppm K) pourrait être améliorée en veillant plus particulièrement à la réduction du bruit de fond de raies par un meilleur choix du matériau entourant le détecteur Ge. Le magnésium sublimé utilisé contenait peu ($\simeq 10$ ppb) d'uranium, mais relativement beaucoup (~ 1 ppm) de potassium. Une telle teneur en potassium, relativement grande, n'a toutefois pas gêné la dosimétrie de l'uranium et du thorium.

- Spectre γ ($\sim 40 - 700$ keV) obtenu avec un gain encore plus grand ($\sim 0,2$ keV/canal). Ces spectres comprennent l'ensemble des pics photoélectriques de 40 keV à 609 keV qui sont nécessaires à la datation par la méthode Io/U. Le choix d'un tel gain permet une meilleure visualisation du 'fond', notamment entre les pics voisins de ^{214}Pb (RaB) et ^{212}Pb (ThB). Ce dernier format a été celui utilisé principalement dans ce mémoire. Les spectres γ et X de ce format, pour chacune des familles radioactives naturelles ont été présentés schématiquement figure 8. L'intensité portée correspond à 100 désintégrations de ^{238}U , ^{235}U ou ^{232}Th . Leurs descendants ont été supposés en équilibre radioactif et les rapports d'embranchement (ex. : ^{208}Tl) ont été pris en compte. Chacun des spectres γ peut être découpé en deux régions :

- Le premier domaine (100-700 keV) montre une faible densité de pics de pleine énergie (pics photoélectriques). Ces pics sont en général simples et bien séparés, permettant ainsi une bonne exploitation (intégration des pics au-dessus de la ligne de base).

. Hormis les raies de 143,8 et 185,7 keV provenant de la série ^{235}U , tous les pics présents dans cette région sont produits par des isotopes de fin de série. L'aire en coups/heure de ces différents pics photoélectriques est évidemment

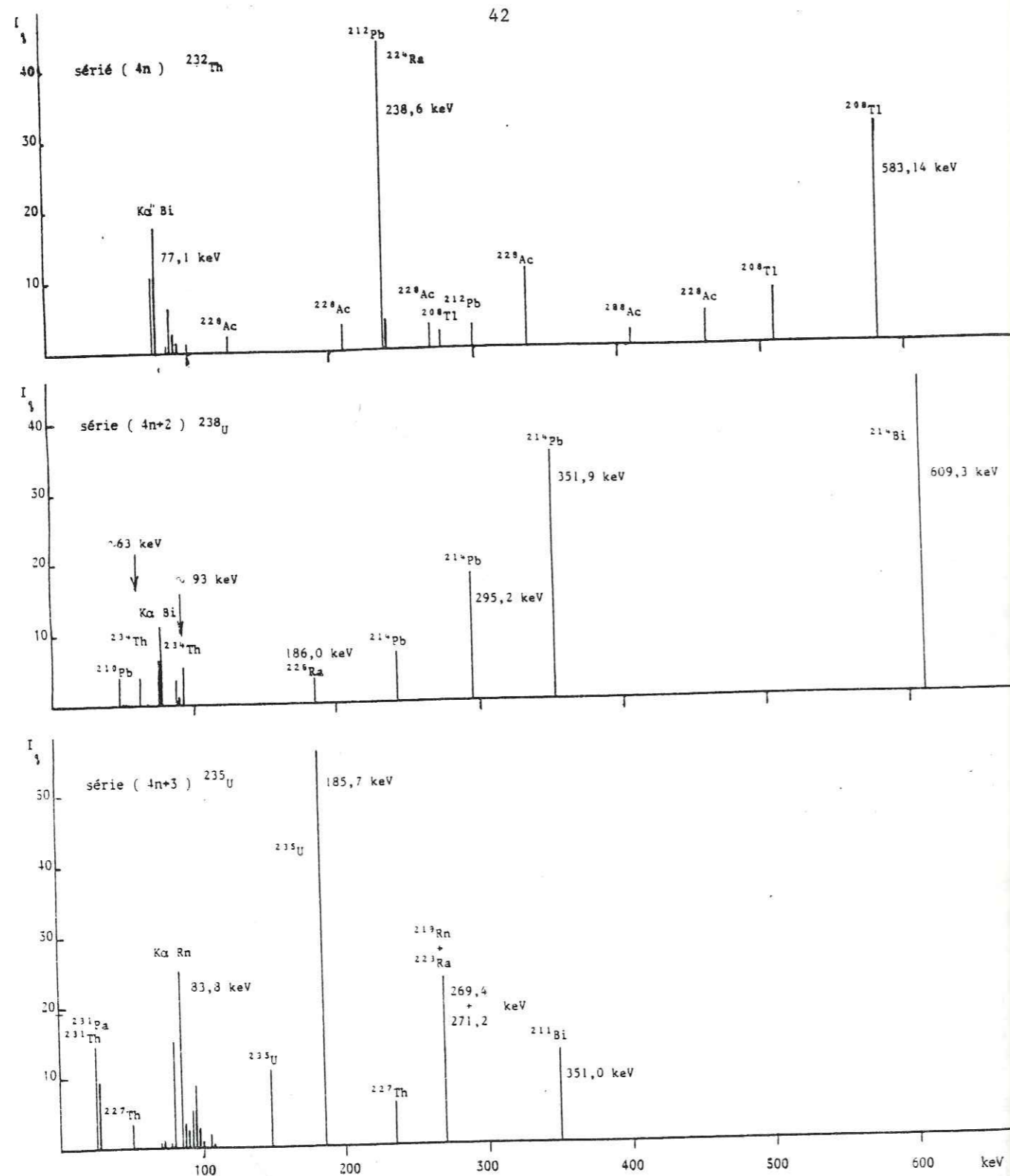


Fig.8 - Représentation schématique des spectres γ (en énergie et en intensité) pour les séries U et Th supposées en équilibre radioactif .

proportionnelle à la teneur en uranium et en thorium des échantillons. Par ailleurs pour les rayons γ de la famille de l'uranium, l'aire de ces pics photoélectriques est aussi fonction du taux d'équilibre radioactif atteint puisque produits par les descendants de ^{230}Th . C'est notamment le cas des pics photoélectriques de ^{214}Pb et ^{214}Bi (295, 352 et 609 keV) du dépôt actif à évolution rapide Ra(B+C). Le domaine d'énergie autour de 240 keV permet une détermination directe et simple du taux de contamination en thorium naturel (^{232}Th). En effet, s'y inscrivent les rayons γ de 238,6 keV de ^{212}Pb (ThB) et ceux de 241,9 keV de ^{214}Pb (RaB). Le rendement global du spectromètre γ est pratiquement le même pour ces deux énergies voisines. La mesure d'une contamination en thorium est favorisée par le fait que l'intensité I_γ de la raie γ de 238,6 keV du ThB est $\sim 6,1$ fois plus intense que celle de 241,9 keV du RaB (pour 100 désintégrations de ^{238}U ou de ^{232}Th).

Enfin, s'inscrit aussi dans ce domaine un pic photoélectrique remarquable : le pic complexe de ~ 186 keV. Pic double constitué par le rayon γ de 186,0 keV de ^{226}Ra et par le rayon γ de 185,7 keV de ^{235}U . Ainsi ce pic contient non seulement l'information du taux d'accumulation ($\alpha \sim 1 - e^{-\lambda t}$) au cours du temps de I_0 , mais aussi directement l'information de la teneur U en uranium de l'échantillon. Tout calcul effectué (présenté en annexe), pour un échantillon en équilibre radioactif ($\alpha=1$), l'aire de ce pic proportionnelle à $[U(\alpha a + b)]$ — due pour ($a \sim 57,5\%$) à ^{226}Ra de la série ^{238}U et pour le reste, soit ($b=1-a \sim 42,5\%$) à ^{235}U .

Par contre, l'autre domaine d'énergie ($\sim 40-100$ keV) présente une densité de pics bien plus grande. Outre les rayons γ , viennent s'y inscrire les rayons X de conversion interne. L'exploitation de ces pics est considérablement gênée par la relativement grande intensité du 'fond continu' dans cette région, par la faible intensité des rayons γ ($\lesssim 5\%$) et enfin par les nombreux rayons X présents (KBi, KRn, KTh ...). Ainsi le pic correspondant aux rayons γ de 92,38 et 92,8 keV de ^{234}Th est difficile à exploiter quantitativement. En effet, comme il apparaît dans le Tableau 9, le pic double de 93 keV a une intensité relativement faible : $\sim 5,4$ pour 100 désintégrations de ^{238}U et il possède de nombreux voisins. Dans ce tableau les intensités correspondent à 100 désintégrations de ^{238}U , ^{235}U ou ^{232}Th et leurs descendants sont supposés en équilibre radioactif.

Transitions (X, γ)	Energie (keV)	Intensité (%)		
		Série : ^{238}U	^{235}U	^{232}Th
^{234}Th	~ 93	$\sim 5,4$	-	-
$K\beta_2$ Po	92,3	faible	$\sim 0,1$	-
$K\beta_1$ Rn	94,5	.1	<u>8,7</u>	($\sim .1\%$ Th)
$K\alpha_1$ Ac	90,9	-	0,7	-
$K\beta_2^1$ Bi	89,8	<u>$\sim 1,3$</u>	faible	-
$K\alpha_2$ Th	89,9	-	<u>~ 3</u>	<u>37</u>
$K\alpha_1$ Th	93,35	-	<u>5,4</u>	1,6

Tableau 9 - Intensité des rayons X de conversion interne au voisinage du pic de 93 keV du ^{234}Th .

Bien que la contribution de la série ^{235}U relative à la série ^{238}U soit à tempérer par le rapport d'activité - $(^{235}\text{U})/(^{238}\text{U}) \sim 4,6\%$ - elle n'en n'est pas moins notable ($\sim 15\%$). L'utilisation des pics de 93 keV est dès lors subordonnée à de délicates corrections. L'ensemble de ces facteurs a conduit à abandonner provisoirement le pic de 93 keV pour la datation d'un échantillon carbonaté.

. Malgré ces difficultés, la région inférieure à 100 keV est intéressante. En effet, la teneur en ^{238}U peut être déterminée uniquement par les rayons γ du début de la chaîne radioactive : à savoir ^{238}U , ^{234}Th ou ^{234}Pa . Or les rayons γ associés à ces isotopes ont une faible énergie et une faible intensité. Seules sont utilisables les raies de 62,86 et 63,29 keV de ^{234}Th ($\sim 3,8\%$) qui ne sont pas séparables avec ce spectromètre γ et constituent le pic complexe de 63 keV.

. Enfin, le domaine de basse énergie permet de mesurer une éventuelle anomalie dans l'activité du radon. Ainsi une diminution de l'activité du dépôt actif à évolution rapide (accessible par les pics de ^{214}Pb et ^{214}Bi ou éventuellement par les pics $K\alpha$ Bi) relative à celle de ^{210}Pb (mesurable par les rayons γ de 46,5 keV) de période 22,2 ans indique une fuite de radon. Inversement un excès de radon dans l'enceinte de mesure conduirait à un vieillissement apparent et par conséquent à un rejet de la mesure.

. L'ensemble des pics photoélectriques utilisés pour la mesure du taux d'accumulation de Ionium, ainsi que pour la mesure des teneurs en uranium et en thorium des échantillons est présenté Tableau 10. Les intensités correspondent à 100 désintégrations de ^{238}U , ^{235}U ou ^{232}Th , et leurs descendants sont supposés en équilibre radioactif.

Famille	Activité relative	Nuclide	Energie E_γ keV	Intensité I_γ %	Intensité mesurée (coups/h)	Observations
^{238}U	1	^{210}Pb (RaD) $\sim 22,3$ a	46,52	4,2	-	non utilisé
^{238}U	1	^{234}Th	62,86 } 63,29 } 63	3,8	u	1)
^{238}U	1	^{226}Ra	186,0 } 185,7 } 186	3,5	r	2)
^{235}U	4,60%	^{235}U	185,7	56,1		
^{232}Th	$\lesssim 5\%$	^{212}Pb (ThB)	238,6	43,5	p_1	4)
^{238}U	1	^{214}Pb (RaB)	241,9	7,12	p_2	
^{238}U	1	^{214}Pb ^{214}Bi	295,2 351,9 609,3	18,2 35,1 44,6	d_1 } d_2 } $d = \sum_i d_i$ d_3 }	3)

† pour une activité en ^{232}Th supérieure à $\sim 5\%$ (relative à celle de ^{238}U) il y a risque de contamination en ^{230}Th détritique.

Tableau 10 - Liste des raies γ utilisées dans la datation radioactive I_o/U par spectrométrie γ . L'intensité I_γ est donnée pour 100 désintégrations de ^{238}U (ou ^{232}Th).

- 1) u, due à ^{234}Th , est proportionnelle à la teneur en uranium U.
- 2) r due à la fois à l'accumulation de ^{230}Th , vue par ^{226}Ra , et à ^{235}U , peut s'écrire : $r \propto U(a\alpha + b)$ avec α : taux d'équilibre, $a+b=1$ et $a \sim 57,5\%$.
- 3) d permet une lecture de l'activité de ^{230}Th . d est proportionnelle à $U\alpha$.
- 4) Le rapport des intensités p_2/p_1 est proportionnel au rapport d'activité $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

BLINDAGE -

. Le bruit-de-fond des spectres γ a différentes origines : outre la contamination éventuelle du détecteur, y contribuent la radioactivité atmosphérique (Rn et dépôt actif), la radioactivité naturelle (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th et ^{40}K pour l'essentiel) et quelques radioéléments artificiels de longue période (^{60}Co , ^{137}Cs ...). Remarquons que cette radioactivité artificielle peut ne pas être négligeable compte tenu du faible taux de comptage des échantillons carbonatés à dater (1 ppm/g d'uranium équivaut à une activité de $\sim 0,35$ pCi) et du fait de l'utilisation courante au laboratoire de sources ^{radioactives}. Enfin le rayonnement cosmique (notamment les rayons γ associés aux neutrons) contribue au bruit-de-fond. Les différentes solutions retenues pour le réduire sont décrites ci-dessous. Les résultats (efficacité du blindage et commentaires) seront ensuite présentés.

. Radioactivité ambiante. Afin de réduire la contribution de la radioactivité ambiante, le détecteur (figure 8) a été entièrement blindé (4π stéradian) par une couche (10 cm d'épaisseur) de plomb de faible activité (obtenu par multi-fusion) et doublée intérieurement d'une couche (10 cm) de cuivre électrolytique réputé comme ayant des teneurs en uranium et en thorium particulièrement faibles. Les résultats d'analyse par activation neutronique (effectuée au CEN.G) de ces matériaux sont donnés dans le tableau 11. Les résultats concernant le cuivre n'ont pu être obtenus par activation neutronique, le dosage étant fortement gêné par l'activité propre du cuivre. Les valeurs citées tableau 11 sont déduites à posteriori des mesures obtenues avec le spectromètre γ ainsi réalisé.

Matériau	Sb ppm	U ppb	Th ppb
Briques en Pb.	0,7	< 10	< 5
Briques en Cu	-	< 10	< 10

Tableau 11 - Teneurs en uranium, en thorium et en antimoine des matériaux constituant le blindage.

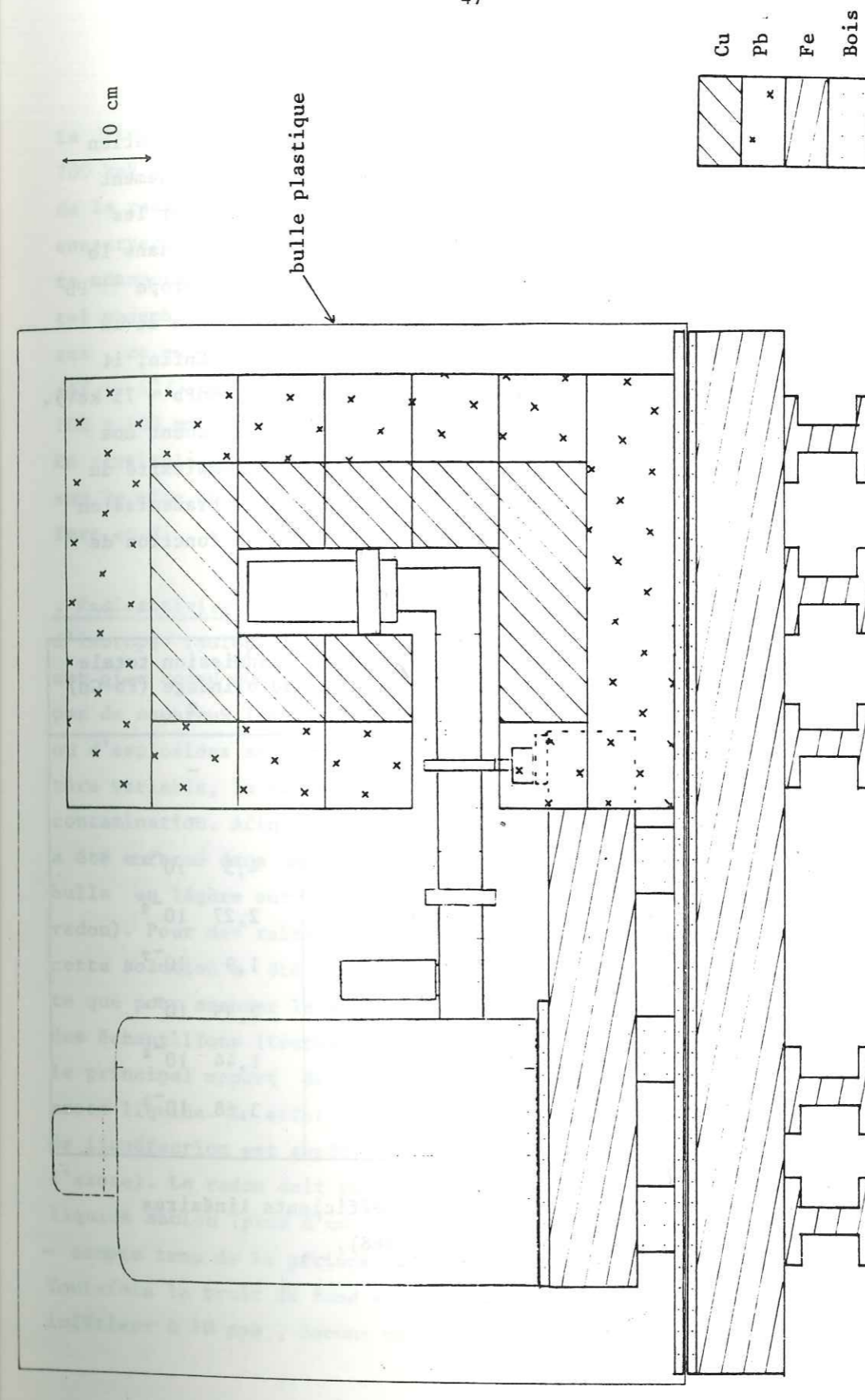


Fig. 8 - Coupe schématique du blindage du détecteur.

L'écran de cuivre a une triple fonction. Il participe (peu) à l'atténuation des rayonnements γ de l'environnement, car ceux-ci sont déjà pratiquement absorbés par l'écran de plomb. Il absorbe les rayonnements γ émis par les radioéléments (U, Th et leurs descendants) éventuellement présents dans le plomb constituant la première couche de blindage. Notamment l'isotope ^{210}Pb (γ de 46,52 keV), de période 22,2 an, dépôt actif à évolution lente de la série ^{238}U , produit surtout par désintégration du radon (^{222}Rn). Enfin, il constitue une protection efficace contre les rayons X du plomb ($K\alpha\text{Pb} \sim 75$ keV). En effet, les atomes de plomb ionisés par les rayonnements constituent une source de rayons X relativement intense qui augmenteraient la complexité du spectre de basse énergie (< 100 keV). Le Tableau 12 présente la transmission à travers un écran (cuivre ou plomb) de 10 cm d'épaisseur en fonction de l'énergie (MeV) de rayonnement γ .

Energie MeV	Plomb (10 cm)		Cuivre (10 cm)		Transmission totale du blindage (Pb+Cu) %
	μ cm ² /g	transmission %	μ cm ² /g	transmission %	
0.01	137	-	224	-	-
0.1	5,56	-	0,425	$3,4 \cdot 10^{-15}$	-
0.3	0,370	$6,9 \cdot 10^{-17}$	0,108	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-21}$
0,5	0,152	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,0822	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$
0,6	0,118	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,0752	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
1	0,0684	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0,0586	$5,36 \cdot 10^{-1}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$
2	0,0451	$6,1 \cdot 10^{-1}$	0,0420	2,4	$1,44 \cdot 10^{-2}$
3	0,0417	$8,9 \cdot 10^{-1}$	0,0358	4,1	$3,68 \cdot 10^{-2}$

Tableau 12 - Atténuation du blindage. Les coefficients linéaires d'atténuation μ sont ceux de K. Siegbahn (1968).

Le blindage (Pb+Cu) réalisé possède une transmission aux rayonnements γ jusqu'à 700 keV inférieure à 10^{-6} . En conséquence, la signature par pic photoélectrique de la radioactivité ambiante devrait être extrêmement faible. Ceci a permis de conserver une assez faible dimension du blindage ($70 \times 50 \times 50$ cm³). Il représente néanmoins un poids respectable (~ 1400 kg de plomb, ~ 500 kg de cuivre). Un tel ensemble a dû être installé au sous-sol de l'Institut des Sciences Nucléaires, ce qui permet de bénéficier en outre d'une grande inertie thermique ($\Delta T \sim 1^\circ\text{C}$). Le blindage est monté sur des poutres en Fer (en H de section 100×100 mm²) afin d'assurer une bonne résistance mécanique à l'affaissement. En particulier, le cryostat et le pied de la longue canne du détecteur reposent sur la même poutre qui est elle-même solidaire du plancher constitué par les fers en H.

. Radioactivité atmosphérique. Outre le radon et ses descendants, des aérosols d'isotopes radioactifs artificiels (^{60}Co , ^{137}Cs ...) peuvent être présents. Il est bien connu que cette radioactivité atmosphérique est enregistrée et étudiée par de nombreux laboratoires comme signe diagnostique de tremblements de terre ou d'explosions atomiques aériennes (G. Lambert 1984). Essentiellement de caractère variable, la radioactivité atmosphérique constitue un risque notable de contamination. Afin de la diminuer, l'ensemble détecteur, cryostat et blindage a été enfermé dans une bulle-plastique. Il avait été prévu de maintenir cette bulle en légère surpression grâce à un dégazage intérieur d'azote liquide (sans radon). Pour des raisons techniques (étanchéité du sac, épuration de l'azote) cette solution a été provisoirement abandonnée. La bulle plastique n'est ouverte que pour assurer la maintenance du détecteur (chaque semaine) et le changement des échantillons (toutes les deux ou trois semaines). Il est vraisemblable que le principal apport de radon s'effectue pendant le remplissage du cryostat en azote liquide. En effet, le radon étant un gaz assez lourd ($Z=86$), sa température de liquéfaction est supérieure à celle de l'azote ($-61,8^\circ\text{C}$ contre $-195,8^\circ\text{C}$ à l'azote). Le radon doit rester piégé par l'azote liquide. L'utilisation d'azote liquide ancien (plus d'un mois après liquéfaction) éliminerait évidemment - compte tenu de la période de ^{222}Rn : 3,82 j - tout risque de contamination. Toutefois le bruit de fond en uranium et en thorium du spectromètre γ étant déjà inférieur à 10 ppb, aucune mesure supplémentaire n'a été tentée.

. Rayonnement cosmique. Le rayonnement cosmique doit aussi contribuer à la distribution continue du bruit-de-fond. Si sa composante molle ($\lesssim 10$ cm Pb) photonique et électronique est pratiquement éliminée par le blindage (Pb+Cu) par contre les composantes plus dures et notamment la composante neutronique subsistent. Partiellement thermalisés par les couches de cuivre et de plomb, les neutrons cosmiques produisent par réaction de capture (n, γ) des rayonnements γ . L'utilisation de paraffine ou mieux de borax (tétraborate décahydrate de sodium : $\text{Na}_2 \text{B}_4 \text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) pour thermaliser et capturer les neutrons d'origine cosmique, associée à un compteur-véto, devrait permettre de réduire notablement le bruit-de-fond continu des spectres γ .

SPECTRE DE BRUIT DE FOND ET PERFORMANCE DU BLINDAGE.

Le spectre γ total du bruit-de-fond obtenu, incluant l'énergie de 2615 keV de ^{206}Tl (ThC'') est représenté figure 9. Il correspond à une durée de comptage de 7465,4 minutes (~ 125 heures). Ce spectre se présente comme une distribution continue sur laquelle s'inscrivent de rares pics photoélectriques. La position des principaux pics photoélectriques des séries uranium et thorium a été indiquée sur la figure.

Bruit de fond de raies. Compte tenu de la grande intensité relative du fond continu, il n'apparaît pas de manière significative ^(< 10 ppb) de raies correspondantes aux pics photoélectriques des séries uranium et thorium. A titre de comparaison l'aire ^(~ 3 c/h) correspondante au pic photoélectrique de 609 keV d'un échantillon de teneur 1/10 ppm uranium, en équilibre radioactif, est représentée (en pointillés). Seuls quelques pics émergent nettement :

Le pic de 46,5 keV du ^{210}Pb (RaD). ^(< 10 ppb U) Devant l'absence ^(< 10 ppb U) des pics photoélectriques des rayons γ produits par le dépôt actif à évolution rapide (^{214}Pb , ^{214}Bi) ce pic est interprété comme étant la signature de la contamination résiduelle du dépôt actif à évolution lente (^{210}Pb) de la série ^{238}U . Cette contamination ^(~ 8) pourrait provenir ^{de RaD déposé sur} les briques de plomb et de cuivre constituant la couche interne du blindage. Ces briques ont en effet séjourné à l'air libre (~ 3 ans). Le spectre présenté ayant été enregistré six mois après fermeture de l'enceinte plastique, le radon et le dépôt actif à évolution rapide (^{218}Po à ^{214}Po) se sont désintégrés. Seul subsiste ^{210}Pb de longue période (22,26 a).

En supposant que le rendement de détection du spectromètre soit $\sim 100\%$ pour cette énergie, l'aire de ce ^{pic} équivaut à une activité de $\sim 1,7$ pCi (soit $\sim 10^{-16}$ mole de ^{210}Pb).

Le pic situé à une énergie de 511 keV correspond à la détection du rayonnement γ d'annihilation $e^+ - e^-$. Les positrons sont vraisemblablement produits par création de paires des rayonnements γ dus à la capture (n, γ) des neutrons cosmiques. L'absence quasi-totale d'un pic de pleine énergie ($E > 1$ MeV) indique que ces paires $e^+ - e^-$ sont vraisemblablement produites dans la matière entourant le détecteur. La relativement grande intensité ^(~ 10 c/h) de ce pic de 511 keV constitue une indication importante de la grande contribution des rayons cosmiques dans le spectre continu.

Le pic de 1460 keV est dû à la présence de potassium (^{40}K) au voisinage du détecteur (~ 1 ppm K dans les 2 capots en magnésium sublimé). L'aire de ce pic correspond environ à 0,5 c/heure.

Afin d'estimer l'intensité du bruit-de-fond des raies des séries U et Th, comparaison est faite (fig 11) avec l'étalon UO_3 de 2,5 ppm Uranium. Le spectre de bruit-de-fond enregistré durant 16750 minutes (~ 280 h) donne le pic photoélectrique de ^{210}Pb (RaD) ainsi que quelques pics photoélectriques de faible intensité dus aux dépôts actifs des séries uranium et thorium. Ces faibles raies γ sont celles que l'on obtiendrait avec un échantillon calcaire en équilibre radioactif dont les teneurs en uranium et en thorium seraient égales à ~ 10 ppb. Elles peuvent être dues à une contamination résiduelle par la radioactivité atmosphérique lors des ouvertures périodiques de l'enceinte plastique. Le tableau 13 présente une estimation de l'activité résiduelle de chacun de ces pics. La précision statistique est évidemment faible, due au petit nombre de coups (~ 1 MeV $\sim 0,1$ c/h.keV). Le taux de contamination observé ($\lesssim 10$ ppb U ou Th) permet d'envisager de doser des échantillons dont la teneur équivalente en uranium et en thorium est supérieure à $\sim \frac{1}{10}$ ppm. Pour une mesure plus précise, il serait nécessaire de réduire encore le bruit-de-fond et d'augmenter la durée des mesures (~ 1 mois). Pour les mesures d'échantillons de teneur $> 1/10$ ppm U (La Caune de l'Arago, le Vercors) le bruit-de-fond de raies intervient seulement comme une correction, le plus souvent de l'ordre de l'incertitude statistique attachée aux différents pics de l'échantillon. Cet aspect sera discuté au chapitre traitant des résultats expérimentaux. (p. 65)

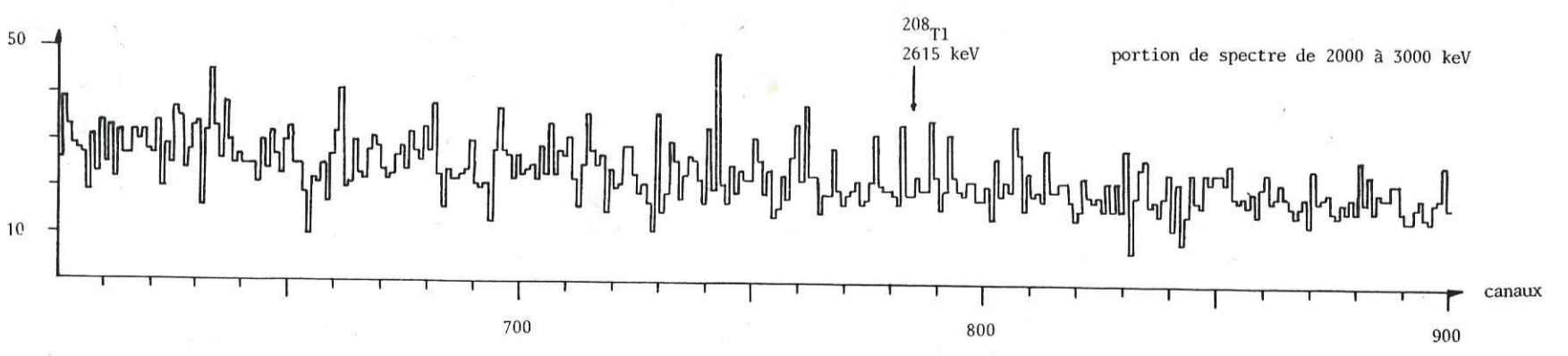
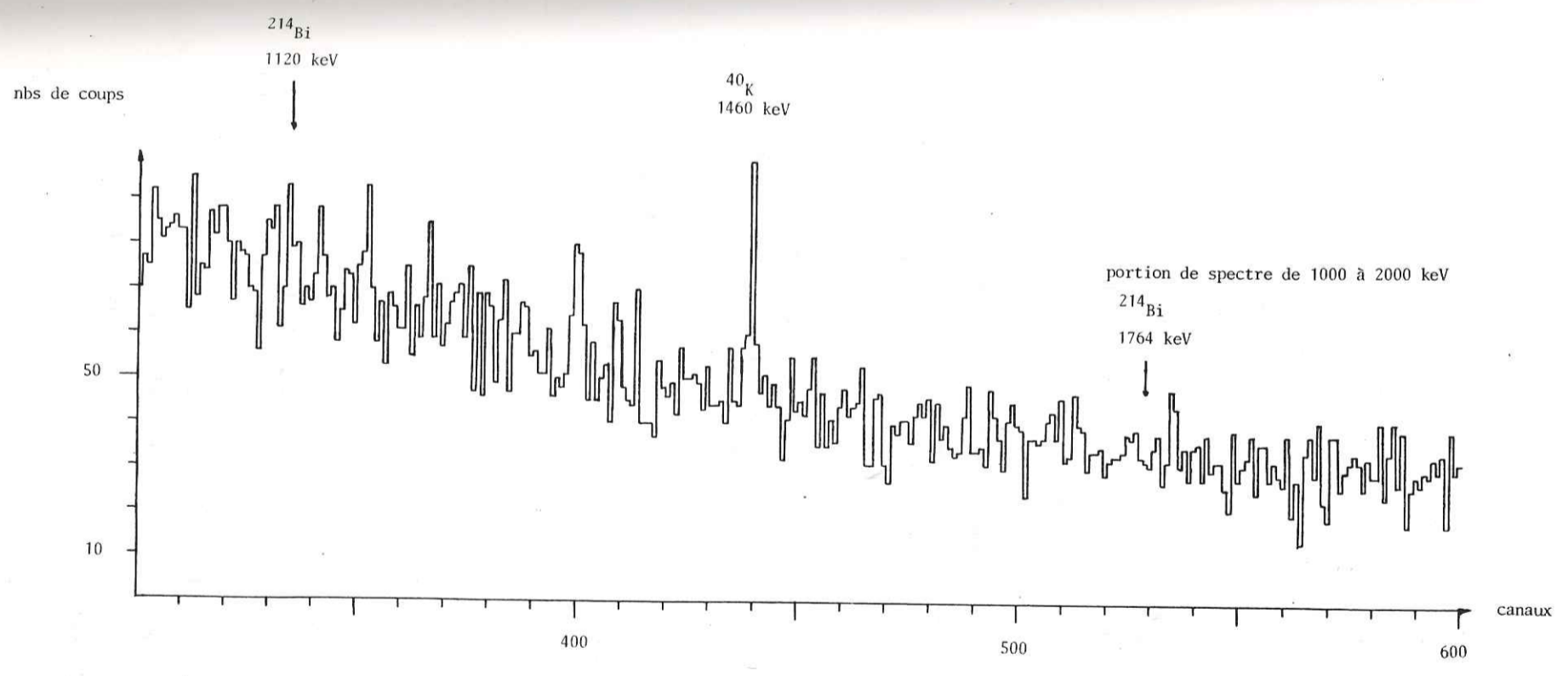
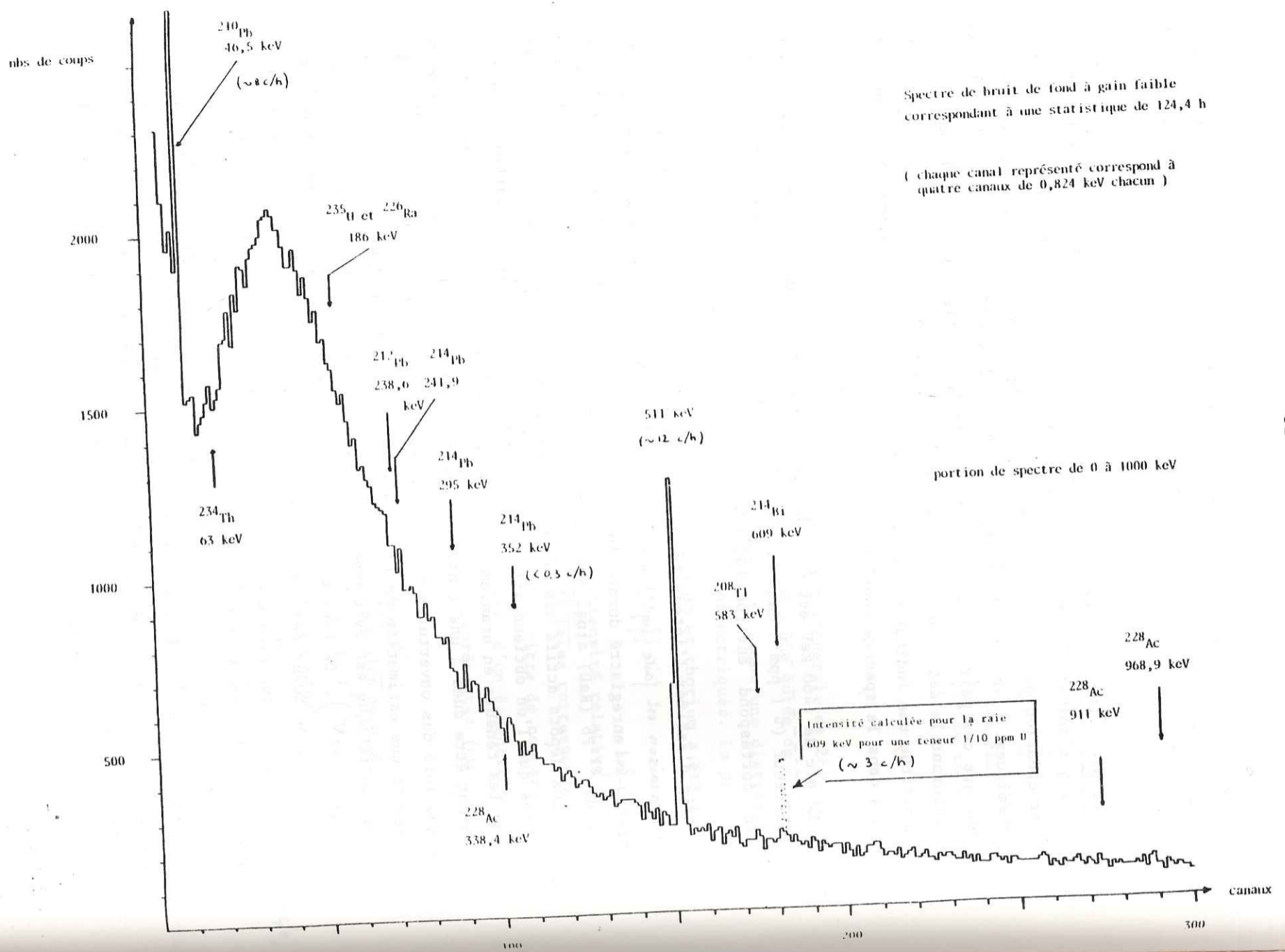


Fig.10 Spectre γ de bruit de fond (3,3 keV/canal) enregistré pendant \sim 125 heures .
 Les seules raies visibles sont celles de 46,5 keV (RaD) , 511 keV (anihilation)
 et 1460 keV (^{40}K) .

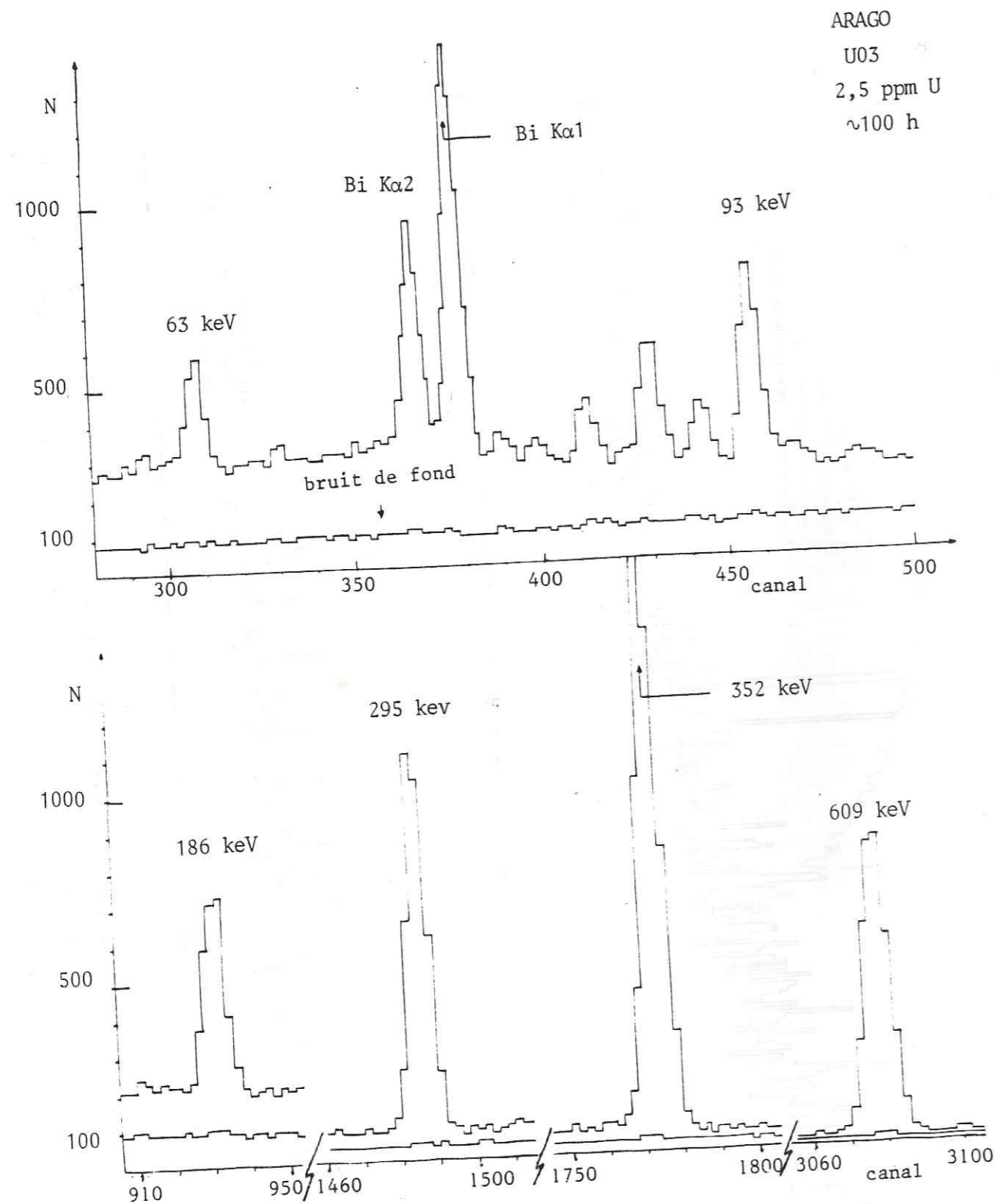


Fig.11 - Spectre γ du bruit de fond (correspondant à une statistique de ~ 250 h) comparé avec celui de l'étalon U03 de 2,5 ppm U provenant du substratum calcaire de la Caune de l'Arago .

Nuclide	^{234}Th	$^{226}\text{Ra}+^{235}\text{U}$	^{212}Pb (ThB)	^{214}Pb (RaB)			^{214}Bi (RaC)
	Energie (keV)	63	186	238	242	295	352
Taux de comptage (coup /heure)	ϵ	0,5	1,3	ϵ	0,5	0,8	0,4

Tableau 13 - Taux de comptage résiduel en nombre de coups par heure mesuré en l'absence d'échantillon dans les différents pics des séries U et Th utilisés pour la datation.

. 'Bruit-de fond' continu. En l'absence d'échantillon carbonaté uranifère, le spectre continu est dû au rayonnement cosmique et à l'ensemble des distributions compton des rayons γ des séries uranium et thorium provenant de l'environnement. L'absence de pics de pleine énergie ($E > 1$ MeV) indique qu'il est principalement dû aux rayonnements γ de capture (n, γ) produit dans le blindage. Ceci est confirmé, d'après la comparaison avec les travaux de Ph. Hubert et al. (1984), par le taux de comptage relativement élevé observé à grande énergie ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ coup /h. keV pour $E > 2615$ keV) ainsi que par la grande intensité (~ 10 c/h) du pic d'annihilation (511 keV). Le spectre continu d'un échantillon contient en outre évidemment la distribution compton associée à chacun des rayons γ produits par l'uranium et le thorium contenu dans l'échantillon.

. Le tableau 14 présente (en coup par heure et par keV) le taux de comptage du spectre continu résiduel mesuré avec le spectromètre réalisé. Il est comparé avec celui obtenu dans d'autres laboratoires.

Coup heure . keV	E(keV)	100	300	600	1000	1500	2000	Protection
Grenoble 1984		4,3	1,8	0,5	0,18	0,1	0,09	.Pb+Cu électrolytique .capots Mg+bulle plastique
Bordeaux 1984 ¹⁾		-	-	-	0,83	0,39	0,19	. Borax + Pb
Modane 1984 ¹⁾					0,15	0,03	6,3 10 ⁻³	. Borax + Pb . Tunnel Modane
Haïfa 1971 ²⁾		17,4	2,8	0,9	0,3	-	-	.Pb+anti-Compton
Livermore 1974 ³⁾		6,9		1,26	0,64		0,12	. Pb
		1,2		0,07	0,016		2,6 10 ⁻³	. Pb+anti-Compton

Tableau 14 - Spectre continu (coup/heure.keV) en l'absence d'échantillon, mesuré à Grenoble, et comparé avec ceux obtenus dans les laboratoires donnés en références.

- 1)- Ph. Hubert et al. (1984)
2)- S.R. Lewis et N.H. Shafir (1971)
3)- David C.Camp et al. (1974)

Commentaires concernant le Tableau 14 -

. Un système anti-compton semble une bonne solution. Ainsi, le groupe de Livermore ³⁾ a considérablement amélioré les performances de leur appareil (facteur 6 à 100 keV, 40 à 1 MeV). Un tel dispositif réduit à la fois le rayonnement γ rétrodiffusé et celui produit par le rayonnement cosmique. Toutefois un dispositif anti-compton entourant le détecteur Ge comme à Livermore réduirait aussi l'intensité de certains pics photoélectriques (609 keV par exemple) présentant un caractère de grande multiplicité γ . En outre une bonne efficacité de la cellule de protection serait plus difficile à assurer.

. Comparaison des résultats obtenus à Modane ¹⁾ et à Grenoble - L'intensité du spectre continu vers 1 MeV (0,15 contre 0,18 c/h.keV) est voisine pour les deux

spectromètres. Par contre vers 2 MeV (610^{-3} contre 910^{-2}) la grande réduction des événements du rayonnement cosmique enregistrés à Modane est dû à la protection supplémentaire constituée par la montagne. L'intensité extrêmement faible du pic d'annihilation observée à Modane (~ 15 fois moins qu'à Grenoble) est aussi due à la réduction correspondante du rayonnement cosmique. Par contre la présence de nombreuses raies atteste, outre une pollution accidentelle (^{60}Co , ^{137}Cs) du détecteur, une contamination notable de leur appareil tant par le potassium que par la radioactivité atmosphérique (radon, thoron et leurs descendants). Ce sont ces éléments, vraisemblablement, qui sont responsables du fond continu (diffusion Compton) observé en dessous de ~ 1 MeV. A Grenoble, l'absence de pic de dépôt actifs U et Th indique une protection satisfaisante. Indiquons de nouveau que la grande intensité du pic d'annihilation confirme l'origine principalement cosmique du fond enregistré à Grenoble. Il pourrait être réduit (facteur ~ 10) par une protection convenable (écran de paraffine ou de borax thermalisant et capturant les neutrons associé à un détecteur-véto cosmique.

. Enfin il sera impératif d'effectuer un contrôle sévère de la pureté (teneur en uranium, thorium et leurs descendants, ainsi qu'en potassium) des matériaux constituant un tel dispositif. Par exemple l'utilisation d'un détecteur BaF_2 pour assurer le véto ^{-Compton} est rigoureusement à proscrire, par suite des radioéléments lourds associés au baryum. De même l'utilisation d'un détecteur NaI risque d'augmenter l'intensité du rayonnement γ de 1460 keV due à la présence de potassium (similitude chimique Ba-Ra et Na-K). Un tel contrôle de la pureté radioactive de matériaux peut être effectué avec un spectromètre γ à grande sensibilité (au 1/100 ppm U ou Th) tel que celui qui vient d'être réalisé à Grenoble.

. En conclusion. L'ensemble de protection adopté - plomb multifusion et cuivre électrolytique de très faibles activités, enceinte de mesure isolée par une bulle polyéthylène, les deux capots du détecteurs Ge en magnésium sublimé - assure une réduction satisfaisante des rayonnements de l'environnement. Seule persiste une faible contamination, due aux dépôts actifs, équivalente à ~ 10 ppb U ou Th. Une partie de cette contamination est vraisemblablement due au radon (^{222}Rn), provenant du cryostat ou de l'atmosphère introduite dans l'enceinte de mesure lors du remplissage périodique. Un balayage de l'enceinte, avec un gaz exempt de radon, avant toute mesure devrait la diminuer.

. Notons que le spectromètre γ à bas bruit-de-fond ainsi réalisé présente une sensibilité 'étonnante' : témoin la présence de raies γ de très faible intensité de ^{60}Co et ^{137}Cs correspondant à environ 0,3 coup /heure pour le pic de 1,17 MeV ou pour le pic de 661,6 keV. Leur origine pourrait être due à une contamination du détecteur (par exemple lors de l'utilisation pour l'étalonnage en énergie de sources radioactives de ^{60}Co et ^{137}Cs insuffisamment protégées) ou plus vraisemblablement à des aérosols radioactifs dont la présence est due à une utilisation courante au laboratoire de telles sources. En supposant une répartition de ^{137}Cs identique à celle de l'uranium dans les échantillons utilisés pour la datation, et en supposant un rendement global de détection de $\sim 6 \cdot 10^{-2}$ - mesuré dans ce travail - l'activité due aux aérosols de césium serait de quelques dizaines de femto-Curie - 10^{-14}Ci - ! La précision d'une telle mesure ($\sim 0,1$ c/h) ne peut évidemment excéder 10 à 20%. Une telle sensibilité a été obtenue par le groupe de Livermore³⁾ (David Camp et al, 1974) avec un dispositif anti-Compton.

. La très faible contamination ($\lesssim 10$ ppb) en uranium, indiquée par la quasi-absence des raies γ de ^{234}Th , est due à la pureté du plomb (obtenu par multi-fusion) et du cuivre (électrolytique) constituant la cellule de protection ainsi qu'à celle du magnésium (sublimé) utilisé pour la confection des deux capots du détecteur Ge.

. Réduction du bruit-de-fond continu. Le spectre continu actuel est de l'ordre de $0,2$ c/h.keV/et limite la sensibilité du spectromètre pour la détection des pics photoélectriques par suite de sa propre fluctuation statistique. Ce spectre continu résiduel a plusieurs origines :

- Le blindage (en cuivre) proche (~ 1 cm) de l'échantillon favorise la rétro-diffusion (Compton des γ émis par l'échantillon. Leur énergie dégradée par de multiples rétrodiffusions produit alors des impulsions d'énergie continue dans le spectre γ .
- L'effet Compton des rayonnements γ émis par l'échantillon qui diffusent dans la matière du détecteur.
- Les neutrons cosmiques finalement capturés dans la matière du blindage produisent par réaction (n, γ) un rayonnement γ de grande énergie (~ 8 MeV).

. Le gain en sensibilité du spectromètre γ par réduction de ce bruit-de-fond continu peut être obtenu en utilisant :

- Un écran de paraffine ou de borax (tétraborate décahydrate de sodium) pour thermaliser et capturer à l'extérieur du blindage les neutrons d'origine cosmique.
- Un dispositif anti-Compton, entourant l'échantillon. Il devrait permettre d'aveugler le détecteur Ge aux rayonnements retrodiffusés par le cuivre ainsi que de réduire la diffusion Compton dans le germanium. Un tel dispositif diminuerait peu l'absorption photoélectrique : seule la raie γ de 609 keV associée à de multiples photons (annexe 1) serait amoindrie.
- Un détecteur-véto cosmique (analogue à ceux utilisés par le groupe 'neutrino' de l'ISN) placé au-dessus de l'enceinte de protection, éventuellement entre plomb et écran de paraffine. Ce 'véto' aurait l'avantage de ne pas modifier la protection (Pb+Cu) existante. La sensibilité actuelle ($\sim 1/100$ ppm U ou Th) est suffisante pour permettre la datation Io/U d'échantillons carbonatés de teneur uranium plus grande que $\sim 1/10$ ppm U et d'un âge assez ancien ($\gtrsim 100$ ka) comme ceux de la Caune de l'Arago.

APPLICATION À LA CAUNE DE L'ARAGO

LES PRELEVEMENTS.

. La découverte (en 1971) par le Professeur Henry de Lumley et son équipe du crâne Arago XXI ainsi que celle (en 1979) d'un pariétal droit se raccordant parfaitement à ce crâne d'*HOMO erectus* ont conféré à la Caune de l'Arago une renommée internationale.

. Située sur la commune de Tautavel, à une vingtaine de kilomètres au Nord-Ouest de Perpignan (Pyrénées Orientales), la Caune de l'Arago se présente (fig. 12) comme une vaste grotte d'environ 35 mètres de longueur sur 10 mètres de largeur maximale. Creusée dans le calcaire urgonien (Aptien) du massif des Corbières, elle surplombe, d'une centaine de mètres, la plaine de Tautavel irriguée par le Verdoube. Les fouilles délicates qui y sont entreprises depuis 1964 ont permis de dégager d'importantes industries lithiques, une faune abondante et variée ainsi qu'une quarantaine d'ossements humains.

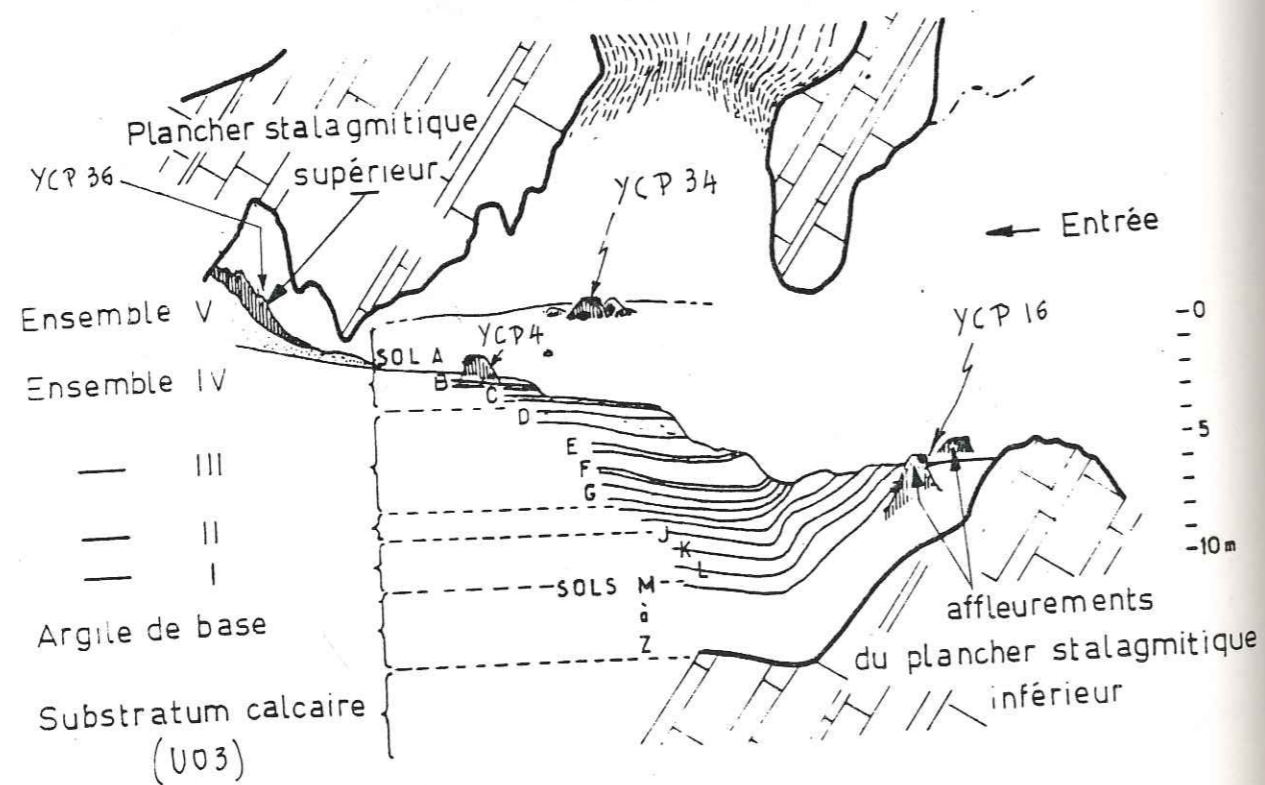


Figure 12 - Coupe schématique Est-Ouest de la Caune de l'Arago à Tautavel.

. Les études qui y ont été entreprises (palynologie, géochimie, géologie ...) ont permis d'en dresser la coupe stratigraphique ainsi que de reconstituer les grandes lignes de l'histoire du remplissage de cette grotte.

. Le remplissage (figure 13) de la Caune de l'Arago est constitué par de nombreux (~ 20) sols d'habitats préhistoriques alternant avec des dépôts d'alluvions (sable, argile ...). A la base de ce remplissage, un plancher stalagmitique s'est formé. Chronologiquement postérieur à l'époque paléomagnétique de Matuyama (~ 700 ka) d'après les travaux de François Semah et Daniel Biquand (1981) et de J. Steeve Kopper et K.M. Creer (1981), ce plancher se serait déposé durant une phase climatique tempérée et humide du Pléistocène moyen, très ancien (chronologie H. de Lumley, 1976).

. Dans une séquence supérieure de l'Arago (ensemble stratigraphique IV) d'autres planchers stalagmitiques se sont formés probablement au cours du Mindel supérieur moyen.

. Enfin, tout au fond de la grotte, un plancher stalagmitique apparemment plus récent scelle le remplissage. Les différents sols (pédologiques ou préhistoriques) sont ainsi interstratifiés avec des formations carbonatées stalagmitiques.

. Le sol G, qui a livré le crâne Arago XXI, se trouve entre le plancher stalagmitique inférieur et les planchers stalagmitiques intermédiaires (ensemble IV). Appartenant à l'espèce *HOMO erectus*, la détermination de l'âge de ce crâne a fait l'objet de nombreux travaux tant sur les ossements recueillis dans les paléosols que sur les formations carbonatées de la Caune de l'Arago. Lancé par le Professeur H. de Lumley, un Colloque International du CNRS a été consacré en 1981, à Tautavel, à l'étude de la Caune de l'Arago et à sa datation. Ce travail représente une contribution à cette étude.

. En vue de dater la formation des différentes formations carbonatées, des prélèvements des différents planchers stalagmitiques ont été effectués. En outre pour permettre de comparer l'état d'équilibre radioactif des échantillons à dater avec celui d'un échantillon suffisamment ancien pour être en équilibre, un prélèvement du calcaire (Aptien), dans lequel l'Arago a été progressivement

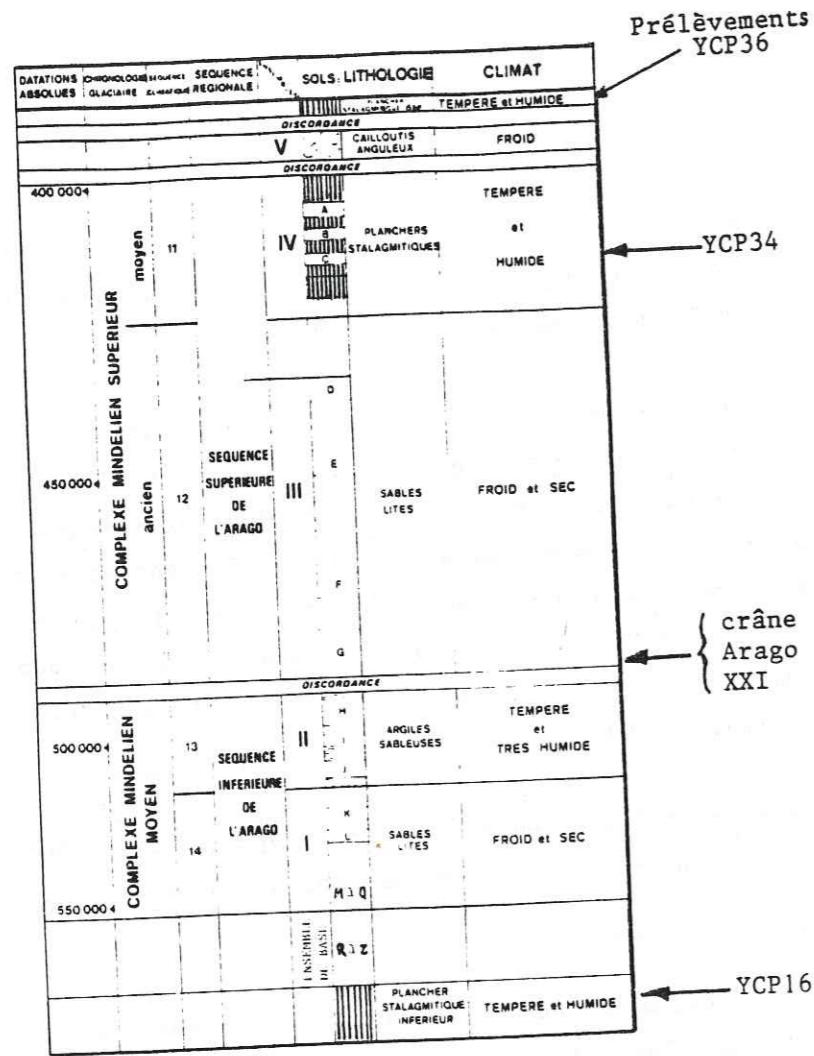


Figure 13 - Schéma stratigraphique du remplissage de la Caune de l'Arago.

creusée, a été effectué. Obtenu par forage, ce dernier prélèvement (U03) d'origine urgonienne (> 100 Ma) constitue l'échantillon de référence de ce travail. L'ensemble des échantillons étudiés est présenté dans le tableau suivant. Leur localisation est portée sur le plan ainsi que sur le schéma stratigraphique de la grotte (fig. 12 à 14).

Echantillon	Zone	coordonnées			provenance
		X	Y	Z	
YCP 36	H37	-	-	+ 165 à + 180	Formation carbonatée supérieure
YCP 34	I22	20	13	- 168	Plancher stalagmitique intermédiaire (sol C/D)
YCP 16	A11	96	7	- 544	Plancher stalagmitique inférieur
U03	G26	76	36	-1551 à -1564	Calcaire de base carotte n°2

Tableau 15 - Localisation des prélèvements carbonatés de la Caune de l'Arago utilisés dans ce travail.

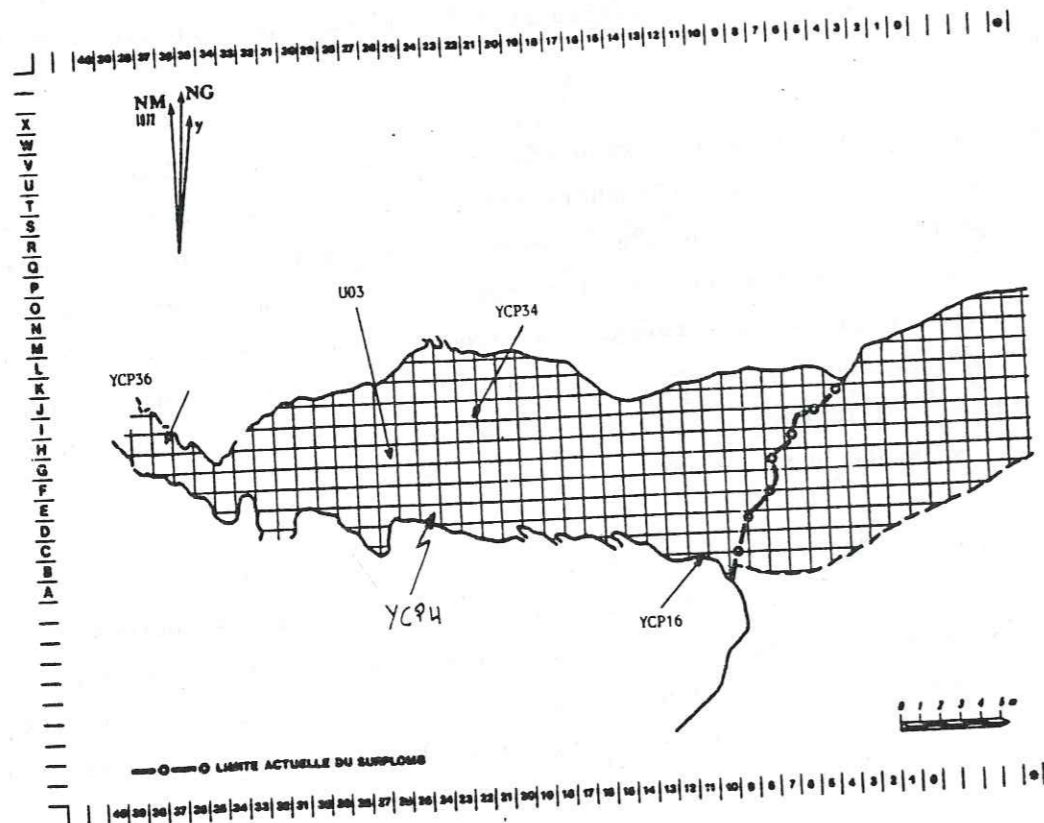


Figure 14 - Plan de la Caune de l'Arago.

Préparation des échantillons -

Les prélèvements effectués se présentent comme des blocs de calcite en général de teinte ocre ou légèrement rosée, comportant souvent des veines plus sombres dues à des apports détritiques - sable, argile, oxydes métalliques de fer, de manganèse ... En outre les prélèvements effectués en surface comportent le plus souvent une couche superficielle visiblement très contaminée par des dépôts détritiques ou à la suite d'une certaine remobilisation ionique. Le thorium, par suite de son comportement géochimique particulier (grande insolubilité de son oxyde ThO_2), se concentre naturellement dans des dépôts riches en silice, en alumine et en oxyde de fer et manganèse. Il convient donc de réduire, autant que possible, les contaminations d'origine détritique. Afin d'éviter un fractionnement chimique éventuel des éléments chimique U et Th concernés, toute séparation chimique est à proscrire. Aussi, un tri mécanique a été utilisé. Chaque prélèvement a été découpé au moyen d'un disque diamanté, refroidi par un goutte à goutte d'eau désionisée, permettant ainsi le rejet des zones suspectes

(couches de surface, zones sombres noirâtres ou fortement colorées ...). Les veines foncées ont été grattées au moyen de burin de corindon artificiel de grande pureté. Les fragments ainsi recueillis ont été placés dans un mortier en corindon, vibrant, pour assurer dans un premier temps un débouillage mécanique des petites cavités toujours présentes. Après contrôle au microscope, les morceaux sont broyés soit dans un broyeur à anneaux en agate, soit dans un mortier à bille sauteuse en corindon. La teneur en fer (mesurée par spectrométrie d'absorption atomique à l'Institut Dolomieu de Géologie) des échantillons a été utilisée comme indicateur quantitatif de décontamination. Ce procédé a permis de réduire d'un facteur notable (~ 5 à 10) la teneur en éléments détritiques des échantillons. Le prélèvement YCP1, non retenu pour l'essai de datation, car trop peu abondant, a permis de tester cette procédure. Les résultats d'analyse par absorption atomique de la teneur en fer des différents échantillons du prélèvement YCP1 sont résumés ci-dessous :

Echantillon de YCP1	Fe%
Bloc brut	1,16
Bloc brut après débouillage mécanique	0,310
Fraction polluée récupérée	0,906
Tri des parties les plus claires	0,18

Le contrôle final du degré de pureté des échantillons a été effectué par l'analyse des teneur en silicium, aluminium et fer au moyen de la spectrométrie par absorption atomique. Les résultats obtenus (Tableau 16) confirment la relativement faible contamination résiduelle par apport détritique (argile, sable).

Echantillon	SiO ₂ ppm	Al ₂ O ₃ ppm	Fe ₂ O ₃ ppm	Argiles %
U03	1800	930	560	$\sim 0,5$
YCP16	2400	520	460	$\sim 0,3$
YCP34	2280	642	330	$\sim 0,3$
YCP36	1140	200	83	$\sim 0,1$

Tableau 16 - Teneurs résiduelles en Si, Al, Fe des échantillons.

. Pour permettre de comparer entre eux les différents échantillons, chacun a été, après broyage, introduit dans une boîte en plexiglass - métacrylate de méthyl (C₅H₈O₂)_n - de forme cylindrique (hauteur extérieure 78 mm, hauteur intérieure 71 mm, $\phi_{ext.} \sim 84$ mm, $\phi_{int.} \sim 70$ mm, $e \sim 1$ mm; cf. fig 14 bis) fermée de manière étanche pour éviter une fuite du radon. Les dimensions ont été choisies pour entourer le mieux possible le détecteur Ge et augmenter le plus possible le rendement. L'épaisseur (~ 5 mm) de poudre, limitée par l'auto-absorption, a permis de mettre dans chaque boîte environ 200 grammes de calcite. Le taux de comptage, relativement élevé - 200 grammes d'échantillon à 1 ppm uranium en équilibre radioactif équivaut à $\sim 2,5$ dps, donne en une semaine $\sim 1,4 \cdot 10^4$ coups dans les pics du dépôt actif - conduit à une durée de comptage raisonnable. Le diamètre intérieur de la boîte permet de la positionner directement sur le capot en magnésium du détecteur, assurant ainsi une bonne mise en place géométrique reproductible. Des difficultés ont été rencontrées. L'épaisseur (~ 1 mm) de la boîte n'a pas toujours assuré une bonne tenue mécanique. Lors d'un tassement accidentel de la poudre, les flancs de la boîte peuvent subir une déformation entraînant une légère courbure nécessitant un réalésage. Cet inconvénient est intervenu pour deux boîtes en passant de l'ancien spectromètre Ge(Li) au nouveau GeHP. En outre l'inhomogénéité de la taille des grains (du millimètre au début de l'étude à quelques dizaines de microns) d'un échantillon à l'autre est responsable des différences de poids des échantillons. Cette inhomogénéité est due au mode de préparation des échantillons (broyage par mortier à bille sauteuse au début, puis par mortier à anneaux) et a ensuite été évité. Ainsi le calcaire de base (échantillon U03)

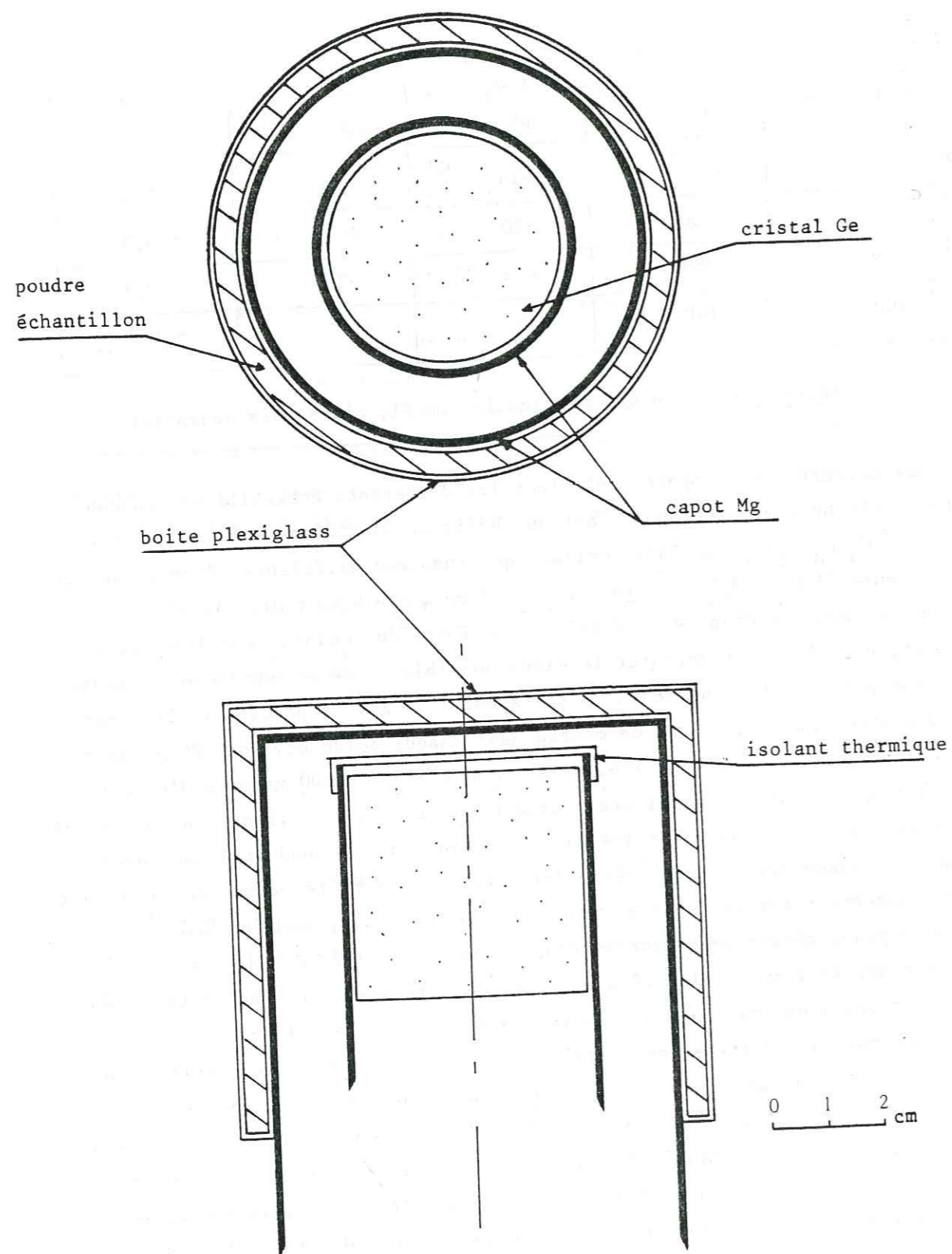


Figure 144- Schéma de mise en place du porte-échantillon sur le détecteur .

étant d'origine marine peut correspondre à une taille de grains beaucoup plus petite que celle des grains de concrétions calcaires obtenus par cristallisations et non par dépôt. Cette différence de dureté est probablement responsable de la différence après un même broyage (mortier à anneaux) entre l'échantillon U03 et YCP36 (~ 40 contre $200 \mu\text{m}$ respectivement). Il en résulte une différence de correction dans l'évaluation de l'auto-absorption. Le poids des différents échantillons ainsi qu'une estimation de leur densité sont présentés ci-dessous :

Echantillon	Poids (g)	(g/cm ³)	Observations
YCP36	197,05 ± 0,01	1,755	Mortier à anneaux.
YCP34	201,55 ± 0,01	1,795	Mortier à anneaux.
YCP16	223,52 ± 0,01	1,99	Mortier à bille sauteuse. Tassement accidentel.
U03	165,36 ± 0,01	1,473	Mortier à anneaux.

Tableau 17 - Poids et densité des échantillons utilisés.

Chaque échantillon, après fermeture, a été stocké au minimum un mois avant toute mesure. L'équilibre radium-dépôt actif est alors assuré. Il se maintient si la cellule est étanche. L'utilisation simultanée de l'intensité des pics u ($\sim 63 \text{ keV}$ de ^{234}Th), r ($\sim 186 \text{ keV}$ de ^{226}Ra et ^{235}U) et d (295, 352 et 609 keV du dépôt actif) a permis de contrôler l'étanchéité de la boîte ainsi que toute contamination éventuelle. Les boîtes sont nettoyées à l'alcool avant d'être mises en place sur le détecteur.

. Intégration des pics photoélectriques.

Chaque échantillon a été analysé en adoptant un gain élevé ($\sim 0,2$ keV/canal). Afin d'atteindre une précision suffisante le temps de comptage de chaque échantillon a été adapté à sa teneur en uranium (d'une à plusieurs semaines de comptage). Les spectres ont été édités canal par canal grâce à une imprimante. Leur tracé graphique a été effectué manuellement, offrant ainsi un support visuel à leur exploitation.

La ligne de base du spectre continu correspondant à un pic photoélectrique a été déterminée à partir d'un grand nombre de canaux (parfois 100) pris de part et d'autre du pic. Cette procédure, appliquée de manière identique pour les pics correspondants des différents spectres, a permis, par triangulation, de séparer le fond continu et le pic photoélectrique. Elle est justifiée par la variation lente et, à courte distance, linéaire du fond continu. Si la détermination de la ligne de base est aisée pour les pics r et d au-dessus de 100 keV, il en va tout autrement pour le pic u de 63 keV. La présence des nombreux rayons X (en particulier K Bi) ne permet pas l'estimation de la ligne de base à partir de larges domaines situés de part et d'autre du pic u . Ces domaines doivent être choisis sur des plages d'énergie vierge de tout pic, soit entre 55 et 60 keV soit au-delà de 95 keV. Cette procédure a permis une estimation de l'aire du pic u . Pour améliorer la précision $\frac{\Delta u}{u}$ de ce pic, il devient indispensable d'augmenter le rapport 'signal sur bruit'. Cette amélioration semble possible par réduction du fond continu grâce à des dispositifs veto anti-compton ou anti-cosmique ainsi que par augmentation du rendement photoélectrique de détection des rayons γ de faible énergie. Il conviendrait dans ce but, d'utiliser un détecteur Ge H.P. de type N à la place du détecteur actuel de type P dont l'épaisseur de la zone morte ($\approx 160 \mu$ de germanium), relativement grande, réduit son efficacité à basse énergie notamment à 63 keV.

Notons que le tracé graphique des spectres γ permet de mieux établir la ligne de base à adopter pour chaque pic. Ainsi, pour le pic u (63 keV), la ligne de base passe par les minima entre les pics produits par les rayons X notamment K Bi.

. Précision des mesures

L'incertitude totale ΔP de l'aire $\frac{P}{d}$ d'un pic photoélectrique, mise à part celle - souvent négligeable pour les raies γ intenses du dépôt actif (295, 352 et 609 keV) - sur le bruit-de-fond de raies (évaluée à ~ 10 ppb équivalent

uranium) propre à l'appareil, comprend essentiellement celle sur l'aire de chaque pic. Celle-ci est due non seulement à sa fluctuation statistique, mais aussi au caractère aléatoire propre au fond continu. Soit S la surface totale mesurée due à la somme des aires du pic photoélectrique P et du fond continu B : $S = P + B$. La mesure de P est alors entachée de l'erreur maximale $\Delta P = \Delta S + \Delta B$. Or le fond continu ayant été estimé, de part et d'autre du pic photoélectrique, sur un grand nombre (parfois 100) de canaux, l'erreur ΔB est souvent négligeable vis-à-vis de celle ΔS de la surface totale. Pratiquement, l'erreur sur l'aire P du pic photoélectrique a été prise égale à celle ΔS de la surface totale soit $\Delta P \sim \sqrt{S}$. Un exemple de résultats du nombre de coups obtenu pour chaque échantillon est présenté tableau 18.

Echantillon	Temps (heures)	keV n	63 u	186 r	238 P1	242 P2	295 d1	352 d2	609 d3
Bruit-de-fond	279,17	S	2090	2547	1490	1120	1420	1125	510
		P	+	~ 127	~ 370	+	~ 135	~ 215	~ 110
UO3	114,41	S	4806	6540	1486	4653	7928	11827	7113
		P	1873	3940	473	3260	6867	10827	6793
YCP16	149,11	S	5880	8200	2479	5678	8200	11765	7070
		P	2045	4440	925	3340	6490	10365	6420
YCP34	320,67	S	4280	5665	3851	3258	4081	5120	2900
		P	925	1635	1678	1140	2310	3885	2320
YCP36	168,64	S	2705	3375	1580	2445	2942	4012	2405
		P	725	1365	505	1080	2000	3330	2085

+ non mesurable.

Tableau 18 - Exemple de résultats bruts du nombre de coups obtenu pour différents échantillons de la Caune de l'Arago.

Le Tableau 19 suivant permet de comparer les mêmes résultats normalisés par heure. Les erreurs (en %) sont celles adoptées pour le nombre de coups des pics photoélectriques. La teneur équivalente en uranium du bruit-de-fond a pu alors

être estimée. Elle correspond à la sensibilité du spectromètre γ . Elle est 10 à 100 fois plus faible que la teneur en uranium des échantillons étudiés. Ceci permet à posteriori de contrôler la grande pureté des matériaux utilisés lors de la réalisation du spectromètre γ à faible bruit-de-fond. Ce bruit de fond intervient comme une correction inférieure à la précision des mesures.

Pic (keV) Echantillon	u (63)	r (106)	p ₁ (238)	p ₂ (242)	d ₁	d ₂	d ₃	d= Σ d _i
B d F	+	$\sim 0,5$	$\sim 1,3$	+	$\sim 0,5$	$\sim 0,8$	$\sim 0,4$	$\sim 1,7$
UO ₃	16 (3,7%)	34 (2,1%)	2,8 (8,1%)	28 (2,1%)	60 (1,3%)	94 (1%)	60 (1,2%)	214 (0,6%)
YCP16	14 (3,7%)	29 (2%)	5 (5,4%)	22 (2,3%)	43 (1,4%)	69 (1%)	43 (1,3%)	155 (0,7%)
YCP34	3 (7,1%)	4,6 (4,6%)	3,9 (3,7%)	3,5 (5%)	6,7 (2,8%)	11,3 (1,8%)	6,8 (2,3%)	25 (1,3%)
YCP36	4,3 (7,2%)	7,6 (4,3%)	1,7 (7,9%)	6,4 (4,6%)	11,4 (2,7%)	19 (1,9%)	11,9 (2,4%)	42,3 (1,3%)

+ non mesurable.

Tableau 19 - Taux de comptage obtenu pour les principaux pics photoélectrique des différents échantillons de la Caune de l'Arago. Les résultats sont ceux du Tableau 18 normalisés en coups/heure (corrigé du BdF).

Commentaires sur le tableau 19 -

• Les erreurs varient de $\sim 0,5\%$ (sur 114 heures) pour la somme d des trois pics (295, 352 et 609 keV) du dépôt actif de l'étalon UO₃ ($\sim 2,5$ ppm U obtenu par activation neutronique) à $\sim 7\%$ (sur 169 heures) pour la raie u (63 keV) de YCP 36 ($\sim 0,6$ ppm U) du plancher intermédiaire. Si ce dernier échantillon était en équilibre radioactif, la dosimétrie de l'uranium pourrait être effectuée grâce à l'aire relativement grande d. La précision serait alors $\sim 1\%$ pour $\sim 0,5$ ppm uranium mesuré en 169 heures. Il semble donc possible de mesurer de faibles teneurs en

uranium ($\sim 0,1$ ppm) de roches anciennes avec une précision d'environ quelques % grâce à un comptage par spectrométrie γ de durée ~ 1 mois. Au-delà du mois, la stabilité de la chaîne spectrométrique n'a pas été testée. Pour la dosimétrie d'échantillon, pauvre en uranium ($\leq 1/10$ ppm) et dont l'équilibre radioactif ne peut être assuré, une amélioration de la précision de la teneur en uranium ne peut être obtenue qu'en réduisant la part du spectre continu B ou(et) en augmentant celle du pic P photoélectrique de 63 keV (^{234}Th). En effet P/B n'est que $\sim 22\%$ pour l'échantillon YCP34. B peut être réduit par l'utilisation de veto-cosmique et(ou) de veto-compton ; P peut être accru par l'utilisation d'un détecteur Ge HP de type N (épaisseur de la 'zone morte' $\sim 0,3$ μm). Il convient de préconiser pour le spectromètre réalisé, la mise en place d'un veto-cosmique plus aisée à mettre en oeuvre en l'état actuel de l'appareil qu'un dispositif anti-compton.

• Inhomogénéité radioactive d'un échantillon. Une dispersion géochimique de l'uranium dans les matériaux étudiés risque d'entraîner une variation du taux de comptage en fonction du mode de préparation d'un échantillon donné, par exemple en fonction de la taille de ses grains utilisés lors du remplissage de la boîte en 'plexiglass'. Les échantillons préparés avec le broyeur à anneaux (en agate) de l'Institut Dolomieu (pour un temps de broyage ~ 5 min) ont des grains de $\sim 0,1$ mm. Il semble nécessaire de réduire encore la taille des grains des prochains échantillons à $\sim 0,05$ mm. Ainsi un temps de broyage plus long (~ 15 mn) devrait permettre d'atteindre une telle finesse ainsi vraisemblablement qu'une meilleure homogénéité. Par ailleurs, cet effet d'inhomogénéité pourrait être contrôlé en préparant des échantillons de composés naturels d'uranium (uraninite, pechblende, autunite) dilués dans du carbonate de calcium ou de sulfate de calcium de haute pureté. Ceci permettrait par ailleurs d'adopter un mode de préparation des échantillons incluant des procédés de 'quartage' pour assurer une meilleure homogénéité des échantillons.

• L'inhomogénéité de dispersion du radon dans un échantillon devrait aussi être étudiée. Un tel effet pourrait produire la légère variation d'intensité relative des pics du dépôt actif (d₁, d₂, d₃) observée d'un échantillon à l'autre. Un contrôle de la taille des grains (≤ 100 μ), comme il est fait en thermoluminescence, devrait permettre une meilleure diffusion du radon dans l'échantillon de mesure.

Rendement global de détection -

Ce rendement outre l'efficacité du détecteur comporte un terme géométrique : l'angle solide moyen sous lequel le détecteur voit la source. Ainsi le rendement global photoélectrique ρ_γ peut s'écrire :

$$\rho_\gamma = A \varepsilon_\gamma \frac{\omega}{4\pi} = \frac{n_\gamma}{(\lambda N) I_\gamma}$$

avec ε_γ : efficacité photoélectrique du détecteur.

$\omega/4\pi$: angle solide moyen.

I_γ : intensité (%) du rayonnement γ par désintégration du nuclide.

λN : activité (dpm) du nuclide considéré.

A : facteur de transmission due à l'auto-absorption par Ca CO_3 , aux absorptions dans le plexiglass, le magnésium et la zone morte du détecteur.

n_γ : coups par minute (cpm) mesurés dans le pic photoélectrique.

Un tel rendement pourrait être calculé par la méthode de Monte Carlo appliquée à la géométrie du montage utilisé. Il a été mesuré. En effet, l'échantillon UO_3 est en équilibre radioactif. Il constitue l'étalon de référence pour la datation par la méthode comparative I_0/U . Le dosage par activation neutronique (effectué au CEN.G) de sa teneur en uranium et en thorium permet de calculer son activité. Les aires mesurées de ses différents pics photoélectriques (Tableaux 18 et 19) permettent donc la mesure du rendement photoélectrique global de détection du dispositif expérimental. Ce rendement (Figure 13) est un rendement moyen. Il prend en compte l'auto-absorption dans la calcite, ainsi que l'absorption dans le plexiglass de la boîte contenant l'échantillon, le magnésium des deux capots du détecteur et la zone morte de germanium. Cette courbe présente un comportement exponentiel en $e^{-\mu x}$ à grande énergie ($E \gtrsim 200 \text{ keV}$). En-dessous de 150 keV, la forte diminution du rendement de détection est due à l'efficacité ($\varepsilon_\gamma \sim 1$) du détecteur mais à l'atténuation des rayonnements γ par les différents écrans du dispositif expérimental. L'efficacité à basse énergie du détecteur Ge HP de type P atteste une perte de comptage (Cf Tableau 7) des rayonnements γ du fait de leur absorption dans la zone morte ($\sim 160 \mu\text{m}$ de Ge). Ainsi, pour l'échantillon UO_3 , de teneur en U $\sim 2,5 \text{ ppm/g}$ et de masse $\sim 165,2 \text{ g}$, le facteur A de transmission totale est la somme des contributions dues à l'absorption dans la calcite ($e \sim 2,5 \text{ mm}$) et à l'absorption dans le plexiglass ($\sim 1 \text{ mm}$), les capots de magnésium ($e \sim 2 \text{ fois } 1 \text{ mm}$) et la zone morte ($\sim 160 \mu$ de Ge).

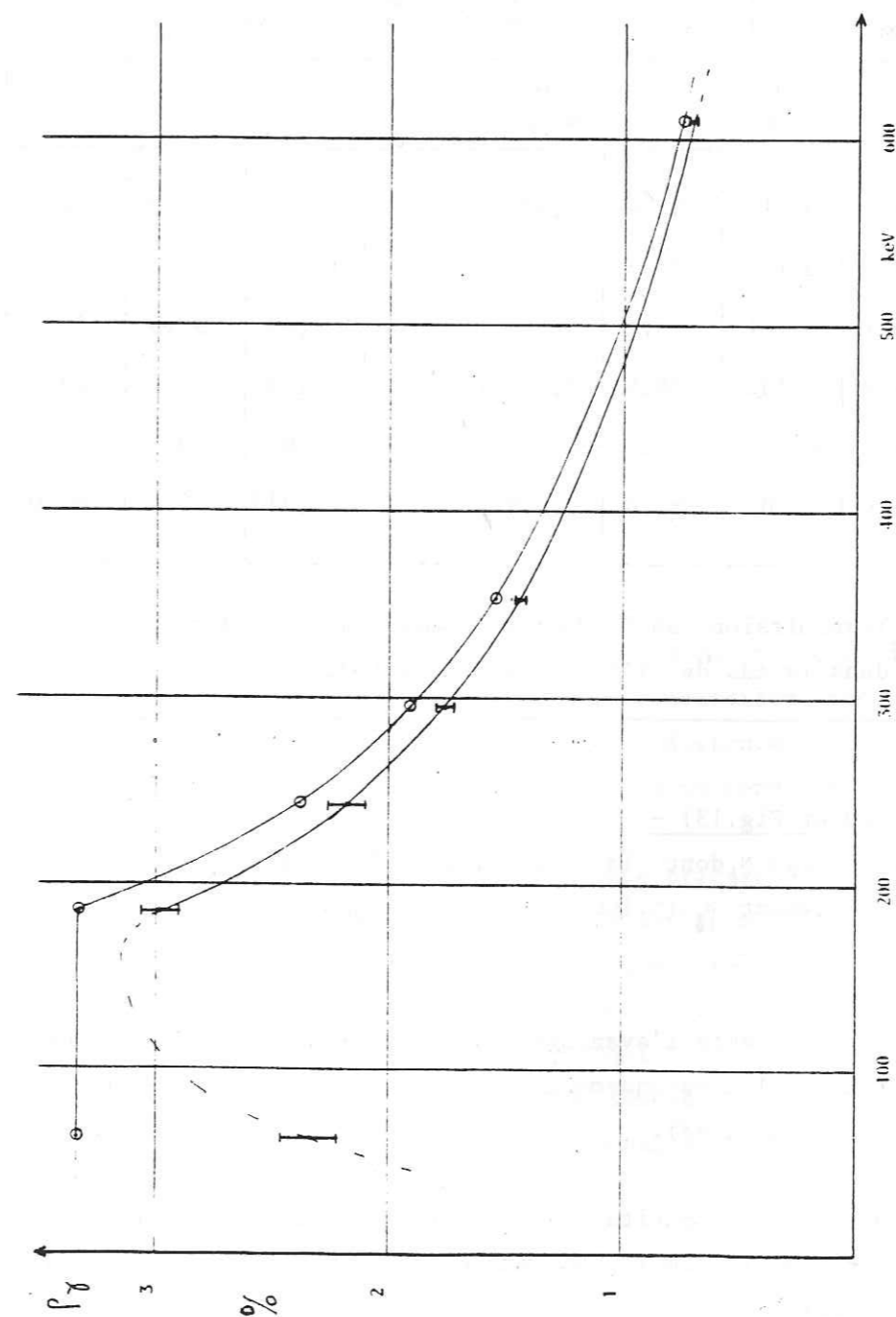


Figure 15 - Rendement photoélectrique global de détection γ mesuré avec l'étalon UO_3 . Les points ϕ correspondent aux mesures expérimentales, les points θ à leurs valeurs corrigées des effets d'absorption, notamment dans la couche morte ($\sim 160 \mu$) du détecteur Ge HP (type P).

Le Tableau 20 résume ces différentes contributions ainsi que la transmission A totale du dispositif expérimental.

Energie keV	CaCO ₃ p ~ 1,473 g/cm ³ e ~ 2,5 mm		Plexiglass p ~ 1,2 g/cm ³ e ~ 1 mm		Mg p ~ 1,74 g/cm ³ e ~ 2 mm		Ge e ~ 160 μ		A %
	μ cm ² /g	I %	μ cm ² /g	I %	μ cm ² /g	I %	μ cm ⁻¹	I %	
40	0,8104	74,2	0,217	97,4	0,422	86,3	33,1	58,9	37,9
60	0,3408	88,2	0,185	97,8	0,229	92,3	11,2	83,6	66,6
100	0,1852	93,4	0,161	98,1	0,159	94,6	2,89	95,5	82,8
200	0,127	95,4	0,132	98,4	0,122	95,8	0,83	98,7	88,8
300	0,1077	96,1	0,115	98,6	0,106	96,4	0,6	99	90,4
600	0,0807	97,1	0,087	99,0	0,0796	97,3	0,380	99,4	93,0

Tableau 20 - Transmission (en %) du spectromètre γ , calculée dans le cas de l'étalon calcaire UO₃.

Commentaires (Tableau 20 et Fig.13) -

. Un détecteur Ge HP de type N, dont la zone morte ($< 1 \mu$ Ge) est négligeable, éviterait la chute du rendement ρ_{γ} ($\sim 100\%$ contre $\sim 60\%$ pour Ge HP de type P) observé à $\lesssim 50$ keV.

. Le magnésium des capots présente l'avantage, outre sa grande pureté (~ 1 ppb en U et Th) d'absorber moins les rayonnements γ de faible énergie que du cuivre électrolytique (quelquefois utilisé).

. Un échantillon d'épaisseur plus petite (2 mm contre 5 actuellement) conduirait certes à une meilleure transmission ($\sim 95\%$ contre 88%). Mais la durée du comptage deviendrait vite prohibitive.

. Angle solide moyen ($\omega/4\pi$) - La courbe de rendement corrigé des effets d'absorption a permis d'atteindre le produit ($\epsilon_{\gamma} \cdot \omega/4\pi$) de l'efficacité ϵ_{γ} par l'angle

solide moyen du spectromètre. Or en-dessous de ~ 200 keV l'efficacité est maximale. Si on la pose proche de l'unité, on est conduit à une valeur de ($\omega/4\pi$) bien faible ($\sim 3\%$), qu'il faut essayer dans un proche avenir d'augmenter. Cette faible valeur n'est pas particulière au nouveau cristal Ge HP, car une valeur voisine avait été obtenue avec l'ancien détecteur Ge(Li) : 280 c/h contre ~ 215 pour Ge HP avec UO₃.

. En bref - le spectromètre γ ainsi réalisé a une sensibilité de $\sim 1/100$ ppm U pour $E_{\gamma} \gtrsim 100$ keV. Il permet une dosimétrie fine de l'uranium (en équilibre radioactif dans les roches anciennes) ou de radioéléments ($E_{\gamma} \gtrsim 100$ keV) : $\sim 1\%$ pour $\sim 1/10$ ppm équivalent U, en comptant l'activité de ~ 200 g d'échantillon durant ~ 1 mois.

- Pour les radioéléments dont l'énergie des rayonnements γ est $\lesssim 100$ keV, la relative grande intensité du spectre continu d'origine cosmique ainsi que le rendement ($\epsilon_{\gamma} \cdot \omega/4\pi$) assez faible limitent la sensibilité à ~ 50 ppb. Le spectromètre γ permet encore de doser les radioéléments à $E_{\gamma} \lesssim 100$ keV à $\sim 5\%$ pour $\sim 5/10$ ppm équivalent U.

- Des étalons uranifères, homogènes, contenant une petite quantité de minerai d'uranium, seront à réaliser. Leur comparaison avec la même quantité de ce minerai placée préalablement à bonne distance ($\gtrsim 25$ cm) du détecteur permettra de mesurer avec plus de précision le rendement moyen du spectromètre.

. Il a été possible d'éviter la mesure précise de la teneur en uranium des échantillons à dater par la méthode Io/U, en utilisant une double méthode comparative : en comparant le rapport d'intensité de différentes raies du spectre γ d'un même échantillon avec le rapport équivalent obtenu pour l'étalon UO₃ du substratum calcaire en équilibre radioactif. Ainsi l'écart relatif au rapport étalon est une fonction simple du taux d'équilibre. Il est indépendant à la fois de la durée des comptages, et de la teneur en U des différents échantillons et de l'étalon.

DETERMINATION DU TAUX APPARENT D'EQUILIBRE RADIOACTIF.

. En fait trois rapports différents peuvent être utilisés pour déterminer le taux apparent α de l'équilibre radioactif I_0/U . Ces différents rapports utilisent l'aire des raies suivantes d'un spectre γ :

- u : aire de la raie complexe de 63 keV (^{234}Th)
- r : aire de la raie complexe de 186 keV (^{226}Ra et ^{235}U)
- d : aire-somme des raies du dépôt actif Ra(B+C) de 295, 352 et 609 keV.

. Les aires (u, r en d) de ces différentes raies peuvent en effet s'écrire :

$$\begin{cases} u = \rho_u U t \\ r = \rho_r U (a \alpha + b) t \\ d = \rho_d (\alpha U + c) t \end{cases}$$

avec :

- ρ_i = rendement photoélectrique global de détection du pic i (u, r, d).
- α = taux d'équilibre radioactif.
- c = effet de contamination par le radon (et le dépôt actif) de la série ^{238}U .
- t = durée du comptage.
- a et b correspondant respectivement à la contribution de la voie ^{235}U et celle de la voie ^{226}Ra dans l'intensité du pic r (a = 57,5% ; b = 42,5%).
- U = activité de l'uranium de l'échantillon (proportionnelle à sa teneur en ppm uranium).

. Utilisation des pics r et d. Pour un échantillon donné, le rapport des intensités des pics de 186 keV et ceux (295, 352, 609 keV) du dépôt actif s'écrit (avec c = 0) :

$$\left(\frac{r}{d}\right)_s = \frac{\rho_r}{\rho_d} \frac{a\alpha + b}{\alpha}$$

Alors que pour l'étalon référent UO_3 , en équilibre radioactif ($\alpha = 1$) et si le radon s'est accumulé complètement et uniformément dans la boîte, ce rapport s'écrit :

$$\left(\frac{r}{d}\right)_o = \frac{\rho_r}{\rho_d}$$

La différence relative de (r/d) peut alors s'écrire (en supposant c = 0) :

$$\delta_1 = \frac{\left(\frac{r}{d}\right)_s - \left(\frac{r}{d}\right)_o}{\left(\frac{r}{d}\right)_o} = b \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

soit pour le taux d'équilibre α_1 correspondant :

$$\alpha_1 = \frac{b}{b + \delta_1}$$

Un effet radon (c \neq 0) conduit à l'expression du taux d'équilibre :

$$\alpha_1 = \frac{b}{b + \delta_1} \left[1 - \frac{(1 + \delta_1)}{b} \frac{c}{U} \right]$$

Une contamination c positive, correspondant à un apport extérieur de radon conduit à un taux d'équilibre α apparent plus grand que le taux réel. Inversement une contamination négative, due à une fuite de radon, se traduit par un taux d'équilibre apparent plus faible.

. De même en utilisant les pics u et r, α peut se mettre sous la forme :

$$\alpha_2 = \frac{a - \delta_2}{a} \quad \text{avec} \quad \delta_2 = \frac{\left(\frac{r}{u}\right)_o - \left(\frac{r}{u}\right)_s}{\left(\frac{r}{u}\right)_o} \quad (\text{ainsi } \delta_2 > 0).$$

Un éventuel désaccord entre α_1 et α_2 traduirait un déséquilibre $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$ ou un récent déséquilibre $^{238}\text{U} \rightarrow ^{226}\text{Ra}$.

. Enfin l'utilisation simultanée des pics u et d conduit à (c=0)

$$\delta_3 = \frac{\left(\frac{d}{u}\right)_o - \left(\frac{d}{u}\right)_s}{\frac{d}{u}_o} = 1 - \alpha_3 \quad (\delta_3 > 0).$$

Le taux d'équilibre radioactif I_0/U peut donc être déterminé par un des trois rapports δ_1 , δ_2 ou δ_3 . Le calcul d'erreurs pour chaque détermination de α donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \frac{b}{\delta_1 + b} \quad ; \quad \frac{\Delta\alpha_1}{\alpha_1} = \left(1 + \frac{a}{b} \alpha\right) \sum_i \left(\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta d}{d}\right)_i \\ \alpha_2 = \frac{a - \delta_2}{a} \quad ; \quad \frac{\Delta\alpha_2}{\alpha_2} = \left(1 + \frac{b}{a} \frac{1}{\alpha}\right) \sum_i \left(\frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta u}{u}\right)_i \\ \alpha_3 = 1 - \delta_3 \quad ; \quad \frac{\Delta\alpha_3}{\alpha_3} = \sum_i \left(\frac{\Delta u}{u} + \frac{\Delta d}{d}\right)_i \end{array} \right.$$

Avant de déterminer le taux d'équilibre α correspondant aux différents spectres γ , il convient de calculer l'auto-absorption différentielle due à la différence de densité des divers échantillons - elle-même due à la différence de taille des grains -. Cette différence est en générale minime ($\sim 1\%$) pour les pics photoélectriques de grandes énergies, mais atteint $\sim 5\%$ pour la raie de 63 keV, laquelle sert de référence de teneur en uranium. Le Tableau 21 présente le facteur de correction f calculé (d'après les données de K. Siegbahn 1968) pour une série type de mesures.

Echantillon.	ρ g/cm ³	u	r	p ₁	p ₂	d ₁	d ₂	d ₃
UO3	1,473	1	1	1	1	1	1	1
YCP16	1,991	1,045	1,016	1,015	1,014	1,013	1,010	1,010
YCP34	1,795	1,028	1,008	1,008	1,008	1,007	1,007	1,007
YCP36	1,755	1,024	1,008	1,008	1,007	1,007	1,007	1,006

Tableau 21 - Variation relative de l'auto-absorption dans différents échantillons carbonatés.

DOSIMETRIE RELATIVE Th/U.

Une correction importante fait intervenir la présence éventuelle de l'ionium détritique dès la mise en place de la formation carbonatée (stalagmite ou travertin). Cette présence contaminante de l'ionium est évidemment d'autant plus grande que l'échantillon contient beaucoup de thorium relativement à l'uranium. Les échantillons dont la teneur relative $^{232}\text{Th}/U$ est trop grande risquent donc d'être contaminés par ^{230}Th et ne peuvent être pris comme de bons candidats pour une datation. La règle admise dans ce travail consiste à conserver les échantillons carbonatés dont l'activité relative $(^{232}\text{Th})/(U)$ est inférieure à $\sim \frac{\alpha}{20}$. Cette règle est analogue à celle prise par le groupe de U.S. Geological Survey (Bischoff, 1981 b) : $(I_0)/(^{232}\text{Th}) > 20$ puisque $\alpha = (I_0)/(U)$ il vient $(U)/(^{232}\text{Th}) > 20/\alpha$. Les formations carbonatées de l'Arago étant anciennes ($\alpha \sim 1$), seules sont à conserver pour la datation celles dont $(U)/(Th) \gtrsim 20$. La mesure de l'activité relative $(U)/(Th)$ est aisément faite par spectrométrie γ (Fig.14) à partir des deux raies γ voisines de 238 keV du ^{212}Pb (ThB) et 242 keV du ^{214}Pb (RaB). Les résultats de la dosimétrie relative $(Th)/(U)$ pour différents échantillons de l'Arago sont présentés Tableau 22.

keV Echantillons	238 P ₁ c/h	242 P ₂ c/h	$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1}{6,1} \frac{(^{230}\text{Th})}{(^{232}\text{Th})}$	$\frac{U}{Th} = \frac{(^{230}\text{Th})}{(^{232}\text{Th}) \cdot \alpha}$ (pour $\alpha=1$)
UO3	2,8	28	10	60
YCP16	5	22	4,4	26
YCP4	20	10	0,5	3
YCP34	3,9	3,5	0,9	5
YCP36	1,7	6,4	3,8	29

Tableau 22 - Résultats de la dosimétrie d'activité relative $(U)/(Th)$ d'échantillons de l'Arago.

Il en résulte que seuls les échantillons YCP16 du plancher stalagmitique inférieur et YCP36 provenant de la formation carbonatée du diverticule supérieur peuvent être utilisés pour la datation. Aucun des échantillons (YCP4 ou YCP34) du plancher intermédiaire ne peuvent convenir. Il n'est pas surprenant que

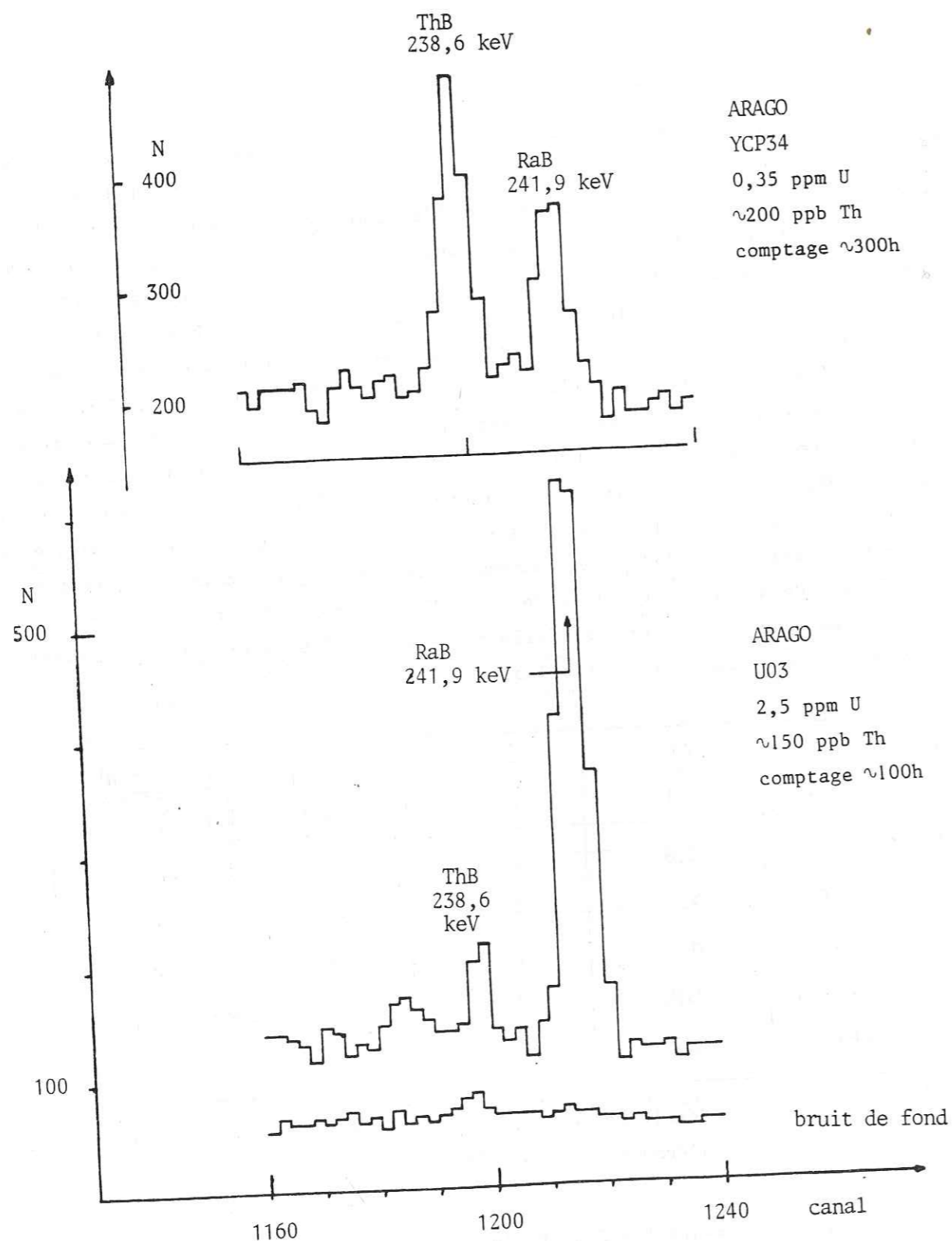


Figure 16 - Spectres γ partiels (dans la région de 240 keV) de l'étalon U03 et de l'échantillon YCP34 de l'Arago.

l'échantillon YCP4 - pris en D24 à la limite de la zone décarbonatée profondément remaniée chimiquement, et près de la paroi Sud - soit riche en phases détritiques ($\sim 1\%$) et ait en conséquence une teneur en thorium à peu près égale à celle en uranium. Cet échantillon fait partie du prélèvement YCP4. (en D24) qui avait déjà été longuement étudié dès 1975 par le groupe de Yale (K.K. Turekian and E. Nelson, 1976) et sur lequel un âge apparent d'environ 120.000 ans avait également été obtenu à Grenoble (R. Bouchez et al. 1981). C'est la raison pour laquelle, un nouveau prélèvement avait été effectué (à la demande de notre laboratoire) dans une région plus favorable du plancher intermédiaire. Le prélèvement YCP34, effectué par Young Chul Park, à mi-distance de la zone décarbonatée et de la paroi Nord paraissait un meilleur candidat pour la datation que YCP4. Il est effectivement moins contaminé (0,2% d'argiles contre 0,6% — 0,1% de quartz contre 0,2%) mais son activité en uranium (7 fois celle de ^{232}Th) est encore relativement trop faible. Peut-être a-t-il été prélevé trop en surface. Il a pu être soumis à une remobilisation ionique partielle. A l'avenir, il paraît souhaitable d'effectuer une série de prélèvements (et non un seul) en un même endroit, par exemple par carottage, en vue d'entreprendre une analyse comparative de la contamination et de l'âge apparent sur différents échantillons provenant de la même zone. Un échantillonnage par carottage permettrait d'autre part de tester l'âge de ces prélèvements selon un critère de stratigraphie (vieillessement en fonction de la profondeur stratigraphique).

MESURE PAR SPECTROMETRIE α de $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$.

. Une extraction chimique de l'uranium a été effectuée par Jacques Godard à l'Institut des Sciences Nucléaires sur l'échantillon carbonaté YCP16. Il est nécessaire lors d'une telle extraction chimique de solubiliser totalement l'échantillon afin d'éviter un éventuel fractionnement chimique. Ceci a nécessité une procédure longue et délicate. Premier essai de solubilisation d'une partie ($\sim 30\text{ g}$), représentative de l'échantillon, par $\text{HCl}(6\text{N})$. Puis, fusion alcaline du résidu et nouvelle attaque par $\text{HCl}(6\text{N})$. Reprise du gel siliceux ainsi formé par $\text{NaOH}(6\text{N})$. Attaque oxydante par H_2O_2 de la solution totale. Evaporation de cette solution et reprise du résidu par $\text{HCl}(9\text{N})$. L'uranium contenu dans la solution est alors extrait au moyen d'une résine échangeuse d'ions (Dowex 1×8 /200-400 mesh/ colonne $\varnothing 1\text{ cm}$, $h \sim 3\text{ cm}$). Les traces de fer sont extraites par la méthode au Méthylisobutylcétone. La solution recueillie est évaporée. Le résidu

correspondant est repris à nouveau par HCl(9N) et retraité dès lors par la résine anionique. Après rinçage de cette colonne, l'uranium est élué par HCl(0,5N) puis déposé par évaporation sous vide sur un disque en tantale.

. Le spectre α de YCP16 (détecteur Si, Ortec) correspondant à une statistique d'environ 10 jours, comparé à celui d'un échantillon d'uranium naturel préparé de manière similaire, a donné : $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U}) \sim 1,14$. Ce résultat est voisin ($1,05 \pm 0,05$) de celui publié sur le même plancher stalagmitique (J. Bischoff et al. 1981b). L'ensemble des mesures par spectromètre α (H. de Lumley et al., 1981) pour le plancher stalagmitique inférieur a conduit à $\sim 1,10$ (à $\sim 10\%$). La spectrométrie α des autres échantillons datables (en cours au laboratoire) permettra une comparaison avec les résultats des autres laboratoires :

$$L_{\text{YCP34}} \sim 1,10 \quad L_{\text{YCP36}} \sim 1,13$$

. Il apparaît bien que l'activité de ^{234}U excède peu ($\lesssim 10\%$) celle de ^{238}U dans les formations carbonatées de l'Arago.

RESULTATS DE LA DATATION RADIOACTIVE Io/U .

. L'analyse des spectres γ de différents échantillons carbonatés de la Caune de l'Arago a donné les résultats présentés Tableau 23. A titre d'exemple le spectre γ de l'échantillon YCP36 est présenté Fig.15.

Echantillon	m g	U ppm	Th ppb	63 keV u c/h	186 keV r c/h	dépôt actif d c/h
<u>Ge HP</u>						
UO3	165,36	2,5 (n)	125 (γ)	16 \pm 0,5	34 \pm 0,5	214 \pm 1,5
YCP36	197,05	0,5	65 (γ)	4,3 \pm 0,2	7,6 \pm 0,2	42 \pm 0,4
YCP34	201,55	0,35	140 (γ)	2,8 \pm 0,1	4,6 \pm 0,2	25 \pm 0,3
BF				\sim 0,2	\sim 0,5	\sim 1
<u>Ge-Li</u>						
UO3	165,36	2,5 (n)	—	13,5	41,3	280
YCP4	209,06	(1,7)	—	(\sim 4)	11,7	55
YCP16	209,12	(3,3)	—	\sim 9,3	\sim 28	190
BF				\sim 6	\sim 6	\sim 20

Tableau 23 - Intensité (en c/h) mesurée pour différents spectres γ d'échantillons de la Caune de l'Arago.

. Alors qu'avec l'ancien détecteur Ge/Li, le bruit-de-fond (raies) dans la région du dépôt actif ($\sim 200-600$ keV) restait raisonnable (~ 300 ppb uranium) pour l'analyse d'échantillons contenant ~ 1 ppm U, par contre dans la région du ^{234}Th (63 keV)-caractéristique de l'uranium — il dépassait 1 ppm uranium, rendant difficile la datation d'un matériau carbonaté contenant 1 ppm U sans avoir recours au dosage de l'uranium par activation neutronique.

Par contre, avec le nouveau spectromètre Ge HP, le bruit-de-fond est extrêmement faible (~ 10 ppb U) dans toute l'étendue du spectre γ . Il est dès lors possible

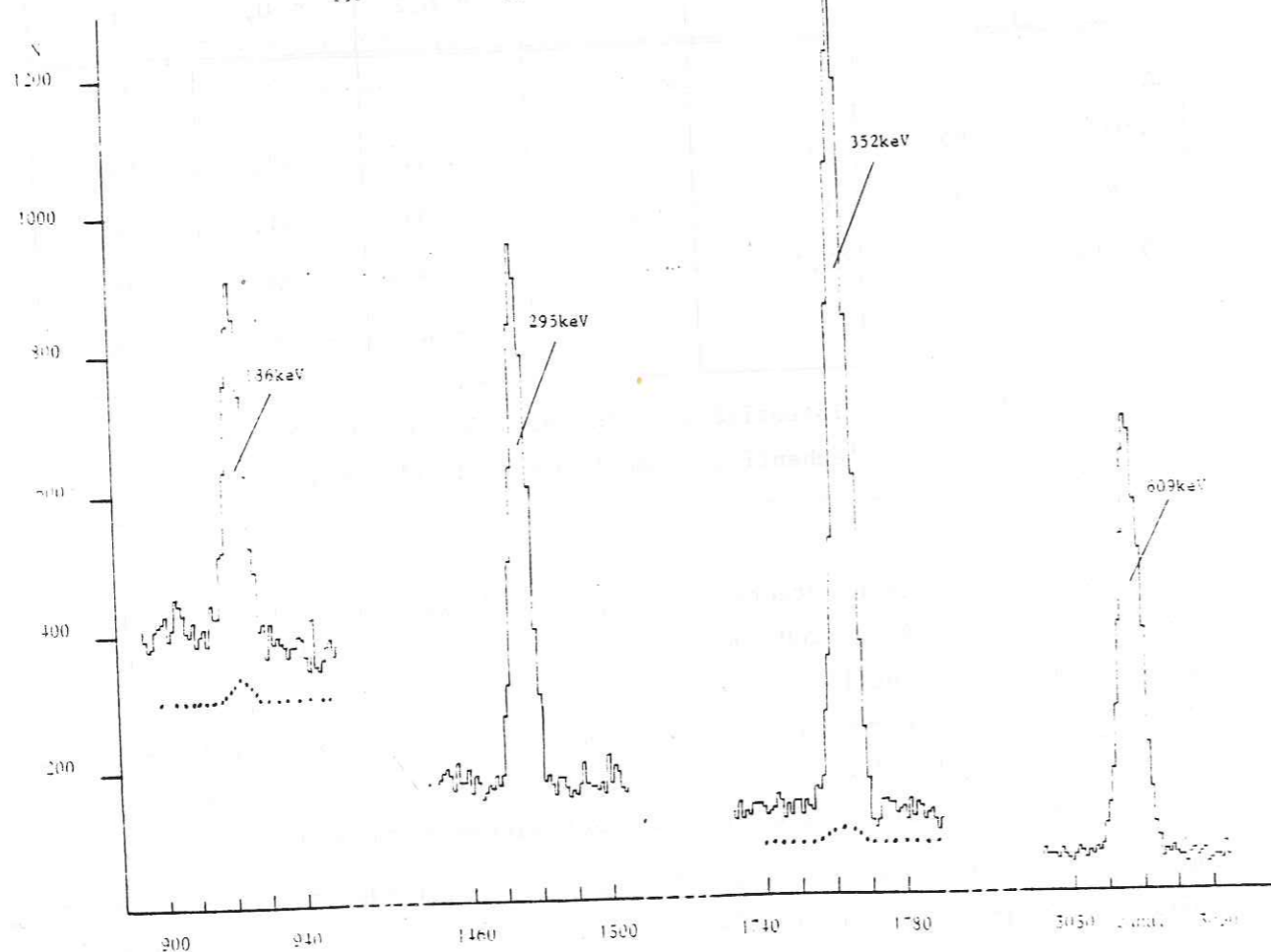
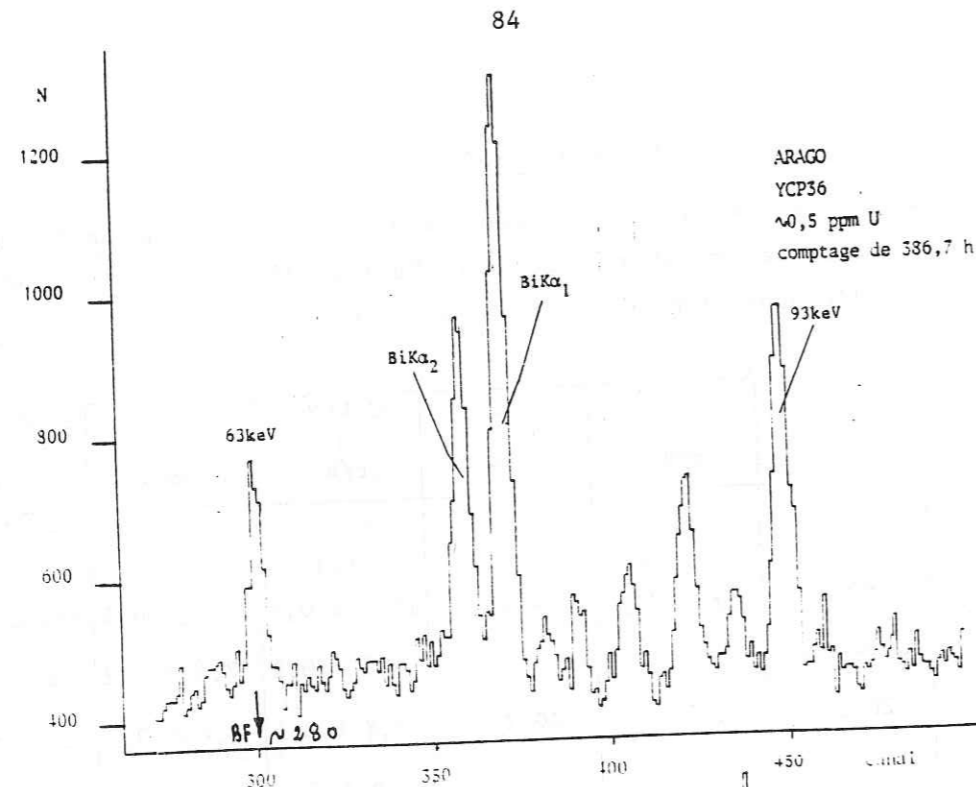


Fig.17 Spectre γ de l'échantillon YCP36 provenant de la formation carbonatée supérieure de la Caune de l'Arago. Le bruit de fond est indiqué en pointillés.

d'effectuer la datation d'un échantillon carbonaté de teneur en uranium aussi faible que $\sim 1/10$ ppm U, sans avoir à recourir au dosage externe de cette teneur.

Datation de l'échantillon YCP36 provenant du prélèvement effectué dans la formation carbonatée du diverticule supérieur de l'Arago. La comparaison des spectres γ YCP36 et UO₃ donne les résultats présentés Tableau 24₁.
(Tableau 23)

Echantillon	m g	U ppm	α			
			$(\frac{d}{d_0}) / (\frac{m}{m_0}) \cdot (\frac{U}{U_0})$	$\frac{d/u}{d_0/u_0}$	$\frac{a-\delta_2}{a}$ †	$\frac{b}{b+\delta_1}$ †
UO ₃	165,36	2,5	1	1	1	1
YCP36	197,05	0,5	81%	76%	$\sim 78\%$	77%

† $a = 57,5\%$ et $a+b = 1$

Tableau 24₁- Taux de l'équilibre radioactif apparent obtenu pour l'échantillon YCP36 de l'Arago par comparaison avec un échantillon (UO₃) du substratum calcaire de la même grotte supposé en équilibre radioactif ($\alpha = 1$).

. La valeur moyenne du taux de l'équilibre radioactif de l'échantillon YCP36 est alors $\bar{\alpha} \sim 77 \pm 6\%$.

. Compte tenu de sa relativement faible contamination, en supposant que le facteur de lessivage $L-1 = (^{234}\text{U}) / (^{238}\text{U})$ soit au plus 10%, l'âge de la mise en place de cette formation carbonatée du couloir supérieur serait environ 120.000 ans (à 10% environ) correspondant à la déglaciation du Riss.

Datation d'échantillons provenant du prélèvement YCP16 dans le plancher stalagmitique inférieur de l'Arago.

. L'ancien spectromètre γ Ge/Li avait permis d'obtenir (Tableau 23) une première mesure (R. Bouchez et al., 1981) du taux α en comparant le spectre γ de YCP16 à celui de l'étalon UO₃. Le taux α obtenu montrait alors que l'échantillon YCP16 était pratiquement en équilibre radioactif : $\alpha \sim 105\%$ avec une précision d'environ 10%. Toutefois, des mesures complémentaires étaient nécessaires : d'une part

en vue d'obtenir ^{par} une dosimétrie relative Th/U plus précise son degré de contamination, d'autre part en vue de mesurer par spectrométrie α le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

. La spectrométrie α des isotopes de l'uranium, sur l'uranium extrait d'une fraction (~ 30 g) de l'échantillon YCP16, a confirmé comme on l'a vu — l'extraction chimique de l'uranium a été effectuée à l'ISN par J. Godart — le faible excès ($\sim 10\%$) de l'activité de ^{234}U sur celle de ^{238}U .

. Le nouveau spectromètre γ Ge HP a permis d'effectuer une dosimétrie plus fine du rapport Th/U grâce au faible bruit-de-fond (~ 50 ppb) de la raie de 238 keV du Th B(^{212}Pb) et à celui (~ 10 ppb) de la raie 241 keV du Ra B(^{214}Pb). Cette mesure a conduit (Tableau 22) au rapport d'activité (Th)/(U) $\sim 4\%$. Ce faible rapport indique une contamination vraisemblablement faible de l'activité de I_0 détritique relative à celle de I_0 radiogénique, conduisant à considérer cet échantillon YCP16 comme un bon candidat pour la datation du plancher stalagmitique inférieur de l'Arago.

. Une nouvelle détermination du taux α de déséquilibre radioactif de la série de l'uranium a aussi été lancée. Mais un nouvel échantillon YCP16/2 a dû être préparé. Le premier échantillon n'ayant pu être mis en place autour du nouveau détecteur : un tassement accidentel de la poudre ayant rétréci le diamètre interne de la boîte en plexiglass et une tentative de réalésage de cette boîte (contenant les ~ 200 g de poudre de calcite) ayant provoqué la rupture de son étanchéité et entraîné une fuite de radon. Le taux de cette fuite ($\sim 15\%$) a d'ailleurs pu être déduit (Tableau 24) du spectre γ de ce premier échantillon YCP16/1 ainsi malmené.

. Le défaut de comptage (d/u) de YCP16/1 relatif à $(d/u)_0$ de l'étalon montre nettement que l'activité de son dépôt actif (d) Ra(B+C) est anormalement faible, conduisant à un taux apparent $\alpha_3 \sim 82\%$, alors que son radium (r) est en équilibre avec l'uranium (u) : $\alpha_2 \sim 100\%$.

. En l'état actuel des mesures effectuées sur les échantillons YCP16 tant avec l'ancien que le nouveau spectromètre γ , compte tenu du léger excès ($\sim 10\%$) de $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$, le taux réel α d'équilibre est au moins $\sim 95\%$, conduisant à un âge supérieur à ~ 300.000 ans pour le prélèvement YCP16 du plancher stalagmitique inférieur de la Caune de l'Arago.

Echantillon	m (g)	63 keV	186 keV	dépôt actif	α_1	α_2	$\alpha_3 = \frac{d/u}{(d/u)_0}$
		u	r	d			
UO3	165,36	16 \pm 0,5	34 \pm 0,5	214 \pm 2	1	1	1
YCP16/1	209,16	14,1 \pm 0,5	29,1 \pm 0,5	155 \pm 2	-	$\sim 100\%$	$\sim 82\%$
YCP16/2	165,36 [†]						

[†] en cours de mesure.

Tableau 24₂ - Taux de comptage (coups par heure) obtenus avec des échantillons YCP16 de l'Arago.

Dosimétrie de l'uranium et du thorium -

. La grande sensibilité ($\sim 1/100$ ppm U) du spectromètre γ réalisé permet d'envisager son utilisation pour la dosimétrie de l'uranium et du thorium. La spectrométrie γ présente l'avantage, par rapport à l'activation neutronique, d'être non destructive. En outre, elle s'applique à des échantillons (cuivre par exemple) dont la dosimétrie par activation neutronique n'est pas possible lorsque les rayonnements γ utiles ne peuvent être mesurés parce que noyés dans un flux parasite de rayonnements γ trop intenses provenant des autres atomes du matériau. La spectrométrie γ s'effectue par comparaison des pics photoélectriques des rayonnements γ naturels des séries U et Th de l'échantillon à ceux d'un échantillon de référence dont les teneurs en uranium et en thorium sont connues. Ainsi, la teneur en uranium d'un échantillon est accessible en utilisant le pic u (63 keV de ^{234}Th) ou encore en utilisant ceux du dépôt actif : d_1 , d_2 et d_3 (296, 352 et 609 keV). Toutefois, ces derniers devront être corrigés éventuellement du taux d'équilibre si l'équilibre radioactif n'est pas atteint. Ainsi, le dosage d'échantillon en équilibre radioactif de faible teneur en uranium ($\leq 1/10$ ppm) est faisable. La dosimétrie du thorium, du fait des courtes périodes radioactives (< 6 a) de ses descendants, s'effectue grâce aux rayonnements γ produits par son dépôt actif. Notamment, le pic p_1 (238,6 keV de ^{212}Pb) - compte tenu du rendement global du spectromètre et de son intensité (43,5% désintégrations de ^{212}Pb) - présente

l'aire la plus grande. L'absence de rayonnements γ produits par ^{232}Th ne permet pas le dosage du thorium par spectrométrie γ d'échantillon ayant subi une séparation chimique récente (~ 30 ans) du thorium et de l'actinium (déséquilibre radioactif de la chaîne ^{232}Th). Pour des échantillons en équilibre, le dosage du thorium peut être effectué par une méthode semblable à celle utilisée pour celui de l'uranium, en comparant l'intensité de l'aire des pics p_1 de l'échantillon et de l'échantillon de référence. Cette première méthode nécessite de connaître la teneur en thorium de l'échantillon référant. Une seconde méthode utilise les pics voisins p_1 (238 keV, ThB) et p_2 (241 keV, RaB). Ils permettent une mesure simple et rapide de l'activité relative (ThB)/(RaB), d'où, en tenant compte éventuellement du facteur d'équilibre (α) de la série uranium, une mesure de la teneur relative Th/U. La teneur en uranium étant connue, la dosimétrie du thorium peut alors être entreprise de manière interne. Afin de tester cette méthode une partie (~ 5 g) de chaque prélèvement de calcite, après préparation (tri mécanique, broyage), a été dosée par activation neutronique. Ces analyses ont été effectuées au CEN.G. Les résultats obtenus en utilisant l'échantillon UO3 comme référence pour la teneur en uranium sont présentés dans le tableau ci-après :

Echantillon	U ppm			Th ppb		
	A.N.	γ_u	γ_d	A.N.	γ_{p1}	$\gamma_{p1/p2}$
UO3	2,5	—	—	< 200	—	125
YCP16/1		1,6	nm		176	nm
YCP34	0,35	0,37	nm	~ 100	140	nm
YCP36	0,5	0,56	0,55	~ 110	64	66

nm : non mesurable .

Tableau 25 - Comparaison de la dosimétrie U et Th par activation neutronique (A.N.) et par spectrométrie γ .

Compte tenu de la précision des mesures les résultats de la spectrométrie γ sur ~ 200 g sont en bon accord avec ceux obtenus par activation neutronique, sur 5 g. Ces échantillons carbonatés semblent donc être relativement homogènes. Un 'quartage' comme celui utilisé en géologie sur une poudre de granulométrie

fine ($\sim 50 \mu\text{m}$) devrait améliorer encore l'homogénéité, si l'on dispose d'une quantité suffisante (> 1 kg) de matériau.

. A noter que la cohérence interne des mesures ($\gamma_u - \gamma_d$, $\gamma_{p1} - \gamma_{p1/p2}$) - observée sur ~ 200 g. d'échantillon - indique que la dosimétrie U et Th par spectrométrie γ semble une méthode d'analyse fiable. La précision des mesures ($\sim 10\%$) devrait pouvoir être améliorée en augmentant raisonnablement la durée de comptage (~ 1 mois) ainsi qu'en réduisant le spectre continu (particulièrement gênant lors du dosage de l'uranium par le pic u de 63 keV).

. Enfin, afin de s'affranchir du dosage par activation neutronique, l'étalon de référence pourrait être préparé par pesée. Un tel étalon devrait pouvoir être réalisé à partir d'un minerai bien connu d'uranium (pechblende, autunite ..) et de carbonate de calcium de haute pureté (teneur en uranium ≤ 10 ppb) ou de gypse naturel qui semble parfois peu contaminé (< 10 ppb) par l'uranium et le thorium.

En résumé -

. La formation carbonatée supérieure de la Caune de l'Arago (560 ppb U, 65 ppb Th) se prête bien à la datation par la méthode Io/U. Elle semble avoir été formée il y a environ 115.000 ans et serait dès lors contemporaine du grand interglaciaire Riss-Würm. Elle correspondrait à peu près au début du pléistocène supérieur (chronologie H. de Lumley, 1976).

. Par contre la plancher stalagmitique inférieur (1,6 ppm U, 175 ppb Th), malgré sa relativement faible contamination, ne peut être daté par la méthode Io/U, puisqu'il a été mesuré pratiquement en équilibre radioactif. Sa mise en place semble donc antérieure à ~ 300.000 ans, qui représente pratiquement la limite chronologique supérieure de cette méthode.

. Enfin, le prélèvement YCP34 (370 ppb U, 140 pp Th) appartenant au complexe des planchers stalagmitiques intermédiaires, accuse une notable contamination le rendant impropre à la datation par la méthode Io/U.

. Ces résultats sont compatibles avec ceux des différents laboratoires qui ont étudié la datation du remplissage de la Caune de l'Arago. Le bilan de ces résultats a été effectué (H. de Lumley et al., 1981). Il indique un âge d'environ

100.000 ans pour le plancher stalagmitique supérieur et un âge supérieur à 350.000 ans pour le plancher stalagmitique inférieur. La grande dispersion des résultats de la datation des planchers intermédiaires est vraisemblablement due à une forte proportion d'éléments détritiques et de phosphates inclus dans ces planchers. Ils sont, en effet, le plus souvent mal cristallisés et fortement altérés.

CONCLUSIONS

. LE NOUVEAU SPECTROMETRE γ Ge HP présente une grande sensibilité limitée par son faible bruit-de-fond ($\sim 1/100$ ppm U équivalent). Il permet la dosimétrie de prélèvements (~ 200 g) de teneur en uranium aussi faible que $1/10$ ppm U. Sa grande sensibilité permet d'envisager son utilisation pour la dosimétrie non destructive à très faible taux de comptage (~ 1 c/h par ^{raie γ} de radioéléments naturels tel que ^{238}U , ^{232}Th , ^4K). Il pourrait être utilisé pour l'analyse de la pollution par des radio-isotopes artificiels - ^{60}Co , ^{137}Cs ... - d'activité aussi faible que ~ 10 f Ci. Sa sensibilité pourrait être encore augmentée en réduisant le spectre continu γ grâce à un dispositif véto-cosmique ou(et) véto-compton. Enfin, un détecteur Ge HP de type N devrait être utilisé de préférence à un Ge HP de type P. En effet, à volume identique, son rendement de détection à basse énergie est meilleur. La bonne résolution du nouveau spectromètre permet notamment de séparer les pics voisins (238,6 et 241,9 keV) du ^{212}Pb et ^{214}Pb . Ce spectromètre permet, avec une durée de comptage d'environ un mois, une mesure suffisamment précise ($\sim 1\%$) de l'activité des différents nuclides des familles radioactives naturelles. Il permet donc d'entreprendre la datation Io/U de formations carbonatées de teneur $\sim 1/10$ ppm U dont l'âge est compris entre ~ 10.000 et 350.000 ans. Notons que le spectromètre γ permet par lecture simple et directe de l'activité relative $(^{230}\text{Th})/(^{232}\text{Th})$ d'éliminer les prélèvements trop contaminés et donc indatables. Il est important de préciser que le spectromètre γ mesure l'activité relative $(^{230}\text{Th})/(^{238}\text{U})$, et que la correction due à l'excès $(^{234}\text{U})/(^{238}\text{U})$ s'obtient par spectrométrie α sur l'uranium extrait chimiquement de l'échantillon.

. LES PRELEVEMENTS - Il convient de les effectuer sur des formations carbonatées altérées le moins possible. Ainsi sont à éviter les zones remaniées géochimiquement. De par leur processus de mise en place, les draperies carbonatées verticales peuvent avoir une plus faible contamination en phases détritiques. Les prélèvements, de préférence, devraient être obtenus par carottage, ce qui permettrait en outre un test stratigraphique. Outre le tri mécanique utilisé, il conviendrait de mieux homogénéiser les échantillons et de réduire ($\sim 50 \mu$) la taille de leurs grains. Un procédé de sélection de la poudre par quartage permettrait d'obtenir une meilleure représentativité géochimique de l'échantillon à dater.

. LA METHODE DE DATATION I_0/U - Elle est applicable sous réserve de deux conditions: — l'uranium soit mis en place au moment de la formation de la concrétion calcaire, donc aucun échange ionique d'uranium et de thorium n'intervienne ultérieurement (système clos), — I_0 détritique soit absent au moment de la mise en place (I_0 mesuré est alors uniquement radiogénique). Cette méthode peut permettre une datation de ~ 10.000 à ~ 350.000 ans. Elle s'applique tout particulièrement à la géochronométrie des concrétions calcaires qui se sont formées après la fin du Mindel (chronologie glaciaire alpine). Cette méthode de datation couvre les époques du Pléistocène moyen récent et du Pléistocène supérieur (chronologie H. de Lumley, 1976). Cette méthode a aussi été appliquée (Y. Yokoama, 1980) à la datation des ossements et notamment ^{à celle} du crâne Arago XXI de *Homo erectus*.

. LES LIMITES DE LA METHODE DE DATATION I_0/U - Elles ont plusieurs origines. Une première est liée à la précision des mesures atteintes par le dispositif de détection. Compte tenu en effet du faible nombre de rayonnements γ détectés, il ne semble pas possible d'atteindre une précision meilleure que $\sim 5\%$ pour la détermination du taux d'équilibre. Il en résulte une limite chronologique inférieure d'environ 10.000 ans (pour une teneur en uranium dans l'échantillon de ~ 1 ppm U), et une limite chronologique supérieure d'environ 350.000 ans imposée par la période radioactive de ~ 75.000 ans de l'ionium. Une autre limite est naturellement liée à la méthode elle-même, inapplicable dans certains cas si le système n'est pas clos et si la contamination est trop grande.

. GEOCHIMIE DE U et Th - Alors que la mise en place des formations carbonatées semble bien conforme au schéma géochimique habituellement admis (Langmuir, 1978) que nous avons brièvement rappelé plus haut, leur altération doit vraisemblablement être due au remaniement occasionné notamment par les phosphates inclus dans le dépôt de guano (Tautavel, 1981). En accord avec les travaux de Langmuir, la 'grande' concentration des carbonates d'uranyle dans les eaux de ruissellement en milieu calcaire basique entraîne la mise en place, dans les grottes, de formations carbonatées riches en uranium. Cette teneur en uranium, relativement élevée (~ 1 ppm), est favorisée par la faible température ($\sim 10^\circ\text{C}$) du milieu cavernicole, mais surtout par la faible acidité des eaux de percolation. Ainsi l'uranium est essentiellement transporté sous forme de dicarbonate d'uranyle à $\text{pH} \sim 7$ mais de tricarbonat d'uranyle à $\text{pH} \gtrsim 8$ (Fig. 18a).

. En présence de phosphate, et pour un pH moyen (5 à 7) l'uranium se concentre dans les eaux de percolation sous forme de phosphate d'uranyle. Par exemple sous la forme essentiellement de diphosphate d'uranyle à $\text{pH} \sim 6$ (Fig. 18b).

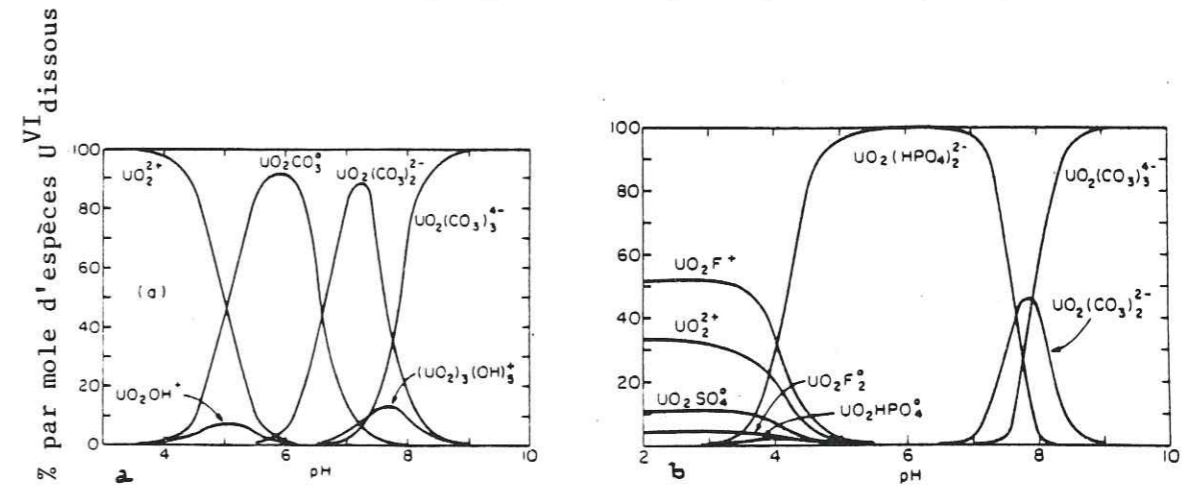


Figure 18 - Distribution de complexes d'uranyle en fonction du pH à 25°C d'après D. Langmuir. (1978)

a/- pour $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$ atm et $\Sigma U = 10^{-8}$ M.

b/- pour $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2,5}$ atm $\Sigma F = 0,3$ ppm $\Sigma \text{Cl} = 10$ ppm
 $\Sigma \text{SO}_4 = 100$ ppm $\Sigma \text{PO}_4 = 0,1$ ppm $\Sigma \text{SiO}_2 = 30$ ppm.

. Or les études entreprises sur le remplissage de la Caune de l'Arago ont montré (Tautavel, 1981) que pendant la phase finale de ce remplissage une grande concentration de phosphates due au guano de chauve-souris a entraîné la décarbonatation d'une grande partie du plancher intermédiaire. A l'inverse du thorium - dont l'adsorption par les argiles et les oxydes est pratiquement totale dès $\text{pH} \sim 6,5$ (D. Langmuir and J.S. Herman, 1980) - l'uranium a tendance à se concentrer sous forme de complexes phosphatés. En particulier, les phosphates des ossements, très abondants dans les sols de l'Arago, ont tendance à 'piéger' l'uranium.

. Il semble donc que pour les formations carbonatées du plancher stalagmitique intermédiaire, les conditions physico-chimiques particulières de l'Arago rendent plus délicates la datation radioactive I_0/U . En effet, compte tenu de son emplacement, cette formation a vraisemblablement subi un grand remaniement géochimique (paragenèse phosphatée décarbonatation...). Par contre les phosphates de calcium constituant l'émail dentaire, milieu bien minéralisé ($\sim 100\%$ contre $\sim 30\%$ pour les ossements), semblent être plus favorables pour entreprendre la datation.

II - DATATION PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
d'émail dentaire fossile d'*EQUUS mosbachensis*
provenant de la Caune de l'Arago .

	page
. Introduction	96
. Les échantillons	103
. Spectres RPE de l'émail dentaire fossile	110
. Dose annuelle d'irradiation naturelle	115
. Détermination de l'âge	117
. Aspects spectroscopiques et influence de la température	121
. Discussion	127

INTRODUCTION

. La période chronologique de l'ordre du dernier million d'années est importante et difficile à dater . La principale méthode de datation reste la méthode radioactive $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ar}$. Encore faut-il que l'on puisse obtenir sur le site paléontologique ou préhistorique un minéral de formation récente (tuf volcanique ; basalte ...) . Cette méthode est importante car c'est précisément pendant cette période que les processus d'homnisation se sont déroulés comme le prouvent sans cesse les nouvelles découvertes paléanthropologiques . Par exemple 'Lucy' ($\sim 3,5$ Ma) est un squelette d'*AUSTRALOPITHECUS afarensis* découvert en 1976 par Donald Johanson et ses collègues , pour lequel les expériences de datation sont longues , délicates et ont grande difficulté à s'accorder . Il est important d'élaborer de nouvelles méthodes de datation couvrant la période chronologique de l'homnisation . La datation par résonance paramagnétique électronique (RPE) pourrait être une de ces nouvelles méthodes à 'croiser' avec la datation radioactive $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ar}$ et avec la datation par les traces de fissions .

. La datation RPE consiste à mesurer les effets des rayonnements - dus surtout à l'uranium - sur certains matériaux géologiques privilégiés comme les apatites (Edward J. Zeller , 1967) . Les effets essentiels et durables d'une irradiation (α , β , γ ou cosmique) sont l'arrachement d'électrons (ionisation) et la formation de 'trous' (charge +) électroniques . Après exposition (de l'apatite par exemple) aux rayonnements naturels , il y a formation de centres paramagnétiques ($g \sim 2$) . Ce sont des ion-molécules ou des électrons piégés par les défauts du réseau cristallin . Le nombre de tels centres paramagnétiques est fonction de la dose - exprimée en rad (100 rad = 1 Gray ou Joule / kg) - qui est l'énergie absorbée par le matériau durant son exposition aux rayonnements (depuis la mort de l'organisme pour un matériau d'origine biologique : ossements , émail dentaire ...) .

. Une première méthode d'observation de ces centres paramagnétiques excédentaires ou déficitaires en électron est la thermoluminescence (TL) . Elle consiste à 'provoquer' par chauffage leur recombinaison avec des centres luminogènes (Mn^{2+} , Ag^+ ..) inclus dans le matériau . Par exemple , la TL du quartz est utilisée (M.J. Aitken , 1974) pour la datation de céramiques anciennes ($\lesssim 10$ ka) . La TL de la calcite a été utilisée (Phu Hao Nguyen , 1978) pour la datation de coraux fossiles de ~ 1 Ma . Enfin, signalons la récente mesure de N.C. Debenham et M.J. Aitken (1984) par TL de la calcite du plancher stalagmitique inférieur de la Caune de l'Arago .

. La méthode de datation géologique par dosimétrie RPE (E.J. Zeller , 1967) doit donc doser les centres présentant un spin électronique . Le centre le plus simple est évidemment l'électron libre ($g_e \sim 2,0023$) . Placé dans un fort champ magnétique ($H_0 \sim 0,3$ T) , levant la dégénérescence des niveaux d'énergie (Fig. 19) , le matériau est alors soumis à une onde haute-fréquence ν ($\nu \sim 9,5$ G.Hz) . Sous l'action du champ magnétique de cette onde HF , une transition (effet Zeeman) peut se produire entre les états électroniques $|+1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$. L'absorption d'énergie électromagnétique correspondante est alors observable . L'intensité de cette raie d'absorption est fonction du nombre de centres paramagnétiques .

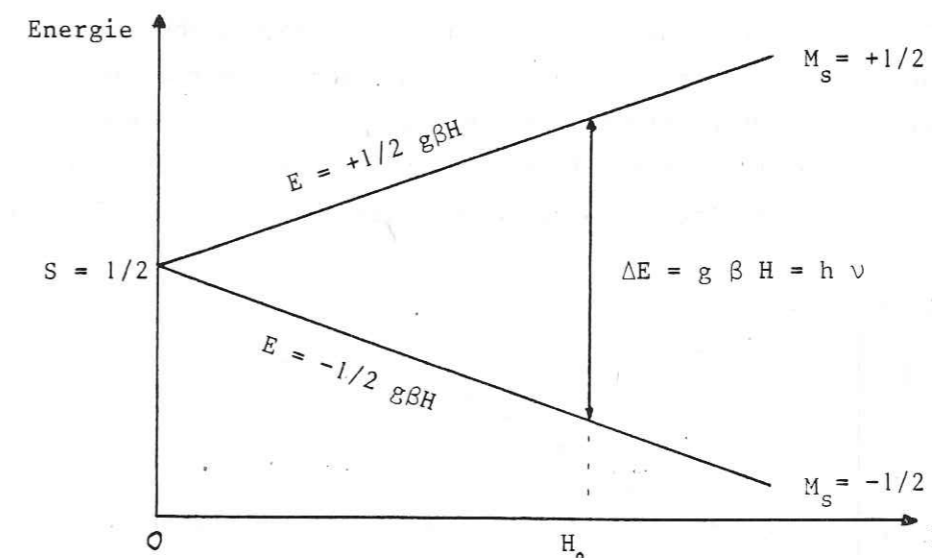


Fig. 19 Schéma d'une transition électronique d'un système à deux niveaux d'énergie à spin électronique $|+1/2\rangle$ et $|-1/2\rangle$

β : magnéton de Bohr . $\beta = \frac{eh}{4\pi mc} \sim 5,7884 \cdot 10^{-9}$ eV / G
 h : constante de Planck $h \sim 4,1357 \cdot 10^{-15}$ eV.s
 $h/\beta \sim 0,7145 \cdot 10^{-6}$ G.s
 g : facteur spectroscopique

$g\beta H$: énergie de la transition due à l'interaction spin - champ magnétique .

ν : fréquence de l'onde électromagnétique effectuant la transition Zeeman .

Ainsi , pour $\nu \sim 9$ G.Hz et $H_0 \sim 3$ kG , g est environ égale à $g_e \sim 2,0023$ le facteur spectroscopique de l'électron libre .

. Deux différents types de détermination de l'âge d'un matériau, par RPE ou par TL, peuvent en principe être utilisés :

- la dosimétrie naturelle. Le nombre de 'spins' N_s (ou l'intensité TL) dû à l'irradiation naturelle constitue un indicateur de la dose accumulée D , si N_s a augmenté linéairement pendant la période géologique concernée (et en outre pour la TL, si la concentration en centres luminogènes et leur nature sont les mêmes pour les matériaux considérés).

- l'irradiation artificielle équivalente. Des doses additives d'irradiation artificielle sont appliquées au matériau de façon à obtenir le même nombre de 'spins' N_s (ou la même intensité TL) que celui produit par l'irradiation naturelle.

. La datation TL utilise uniquement la méthode d'irradiation artificielle car la nature et l'intensité des impuretés luminogènes varient, pour un même matériau, d'un site à un autre. L'intensité TL naturelle entre plusieurs sites, voire entre différents échantillons d'un même site, est difficilement comparable. La méthode de datation TL consiste alors à suivre par irradiation artificielle l'accroissement de l'intensité TL en fonction de la dose d'irradiation (Fig. 20).

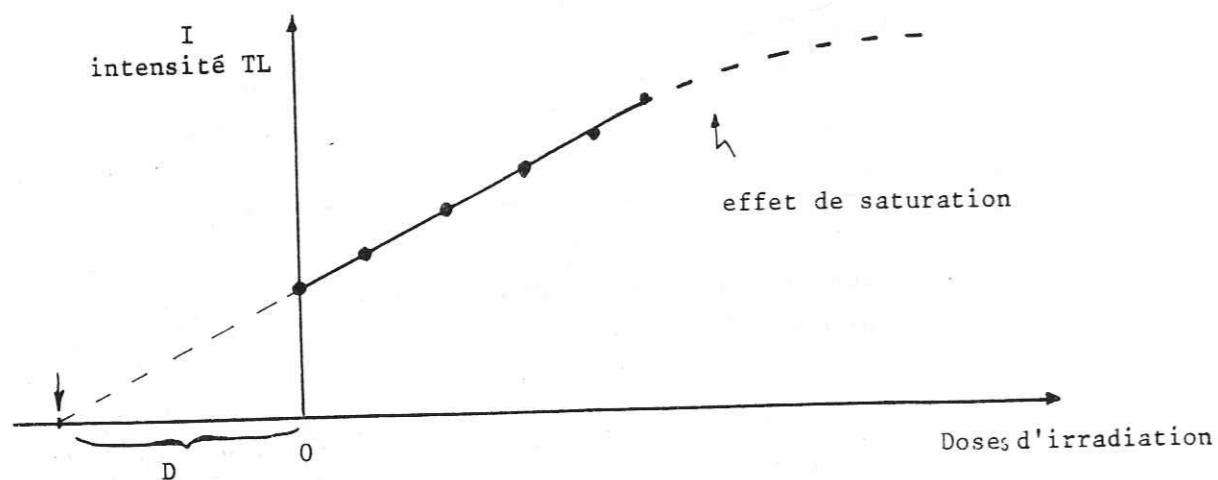


Fig. 20. Schéma de la datation par accumulation de doses artificielles.
D est la dose artificielle équivalente à la dose naturelle.

Si cet accroissement est linéaire, une extrapolation permet de déterminer la dose naturelle accumulée au cours du temps, exprimée en dose artificielle équivalente D (rad). La détermination de la dose annuelle d (m.rad/an) permet finalement de déterminer l'âge T (an) du matériau ($T = D/d$). La dose annuelle ($d \sim 0,1$ à 1 rad/an suivant le site) peut être mesurée ou

calculée à partir des teneurs en uranium, thorium et potassium du matériau et de son environnement. Le rayonnement cosmique contribue à cette dose annuelle. Toutefois, cette dernière contribution est relativement faible, de l'ordre du % - soit 5 à 10 m.rad/an contre ~ 500 m.rad/an pour la dose totale.

. Par contre, la datation RPE peut utiliser l'une ou l'autre méthode puisqu'elle permet de mesurer directement le nombre de centres paramagnétiques. Toutefois, il faut aussi que l'accumulation de ces centres soit linéaire depuis la mise en place de la formation carbonatée dans le cas des stalagmites ou des coraux fossiles, ou depuis la mort de l'organisme dans le cas des apatites de l'émail dentaire ou des ossements. C'est à dire qu'il faut que l'âge T du matériau soit assez faible devant la vie moyenne des centres pris en compte.

. En fait, dès avant le colloque de Tautavel (1981), plusieurs laboratoires avaient étudié la possibilité d'appliquer la RPE à la datation du remplissage de la Caune de l'Arago en utilisant des échantillons provenant soit des planchers stalagmitiques soit des ossements associés aux divers sols géologiques. En ce qui concerne la datation RPE des ossements, une des principales difficultés provient de la grande contamination en ions magnétiques (Fe^{3+} , Mn^{2+} ...) de ces matériaux. Au cours d'essais effectués dès 1981 (R. Bouchez et al., 1983), il est apparu préférable d'utiliser non pas des échantillons d'ossements fossiles mais de l'émail dentaire fossile. En effet, l'émail dentaire est constitué principalement d'apatite et son degré de minéralisation est voisin de 100 % contre seulement ~ 30 % pour la dentine sous-jacente ou les différents ossements. L'émail dentaire fossile présente un spectre RPE exempt de contamination magnétique (Fe^{3+} , Mn^{2+}) ainsi qu'il apparaît figure 21, alors que la dentine (ou les os) est le plus souvent contaminée par ces mêmes éléments (Fig. 22). En outre, les premières expériences effectuées à Grenoble, au Centre d'Etudes Nucléaires, avaient montré que l'accroissement de la densité de 'spins' en fonction de la dose d'irradiation artificielle (avec une source de rayonnements γ de ^{60}Co de $\sim 0,7$ M.rad/heure) était linéaire jusqu'à une dose totale d'au moins 10 M.rads. Ceci permet d'envisager d'appliquer la datation RPE de l'émail dentaire fossile à des sites vieux de plusieurs millions d'années.

Dans la présente étude, seule la méthode RPE de dosimétrie naturelle a été utilisée. Plus précisément, une méthode comparative a été mise au point. La densité D de spins d'un échantillon d'émail dentaire fossile d'âge T a été

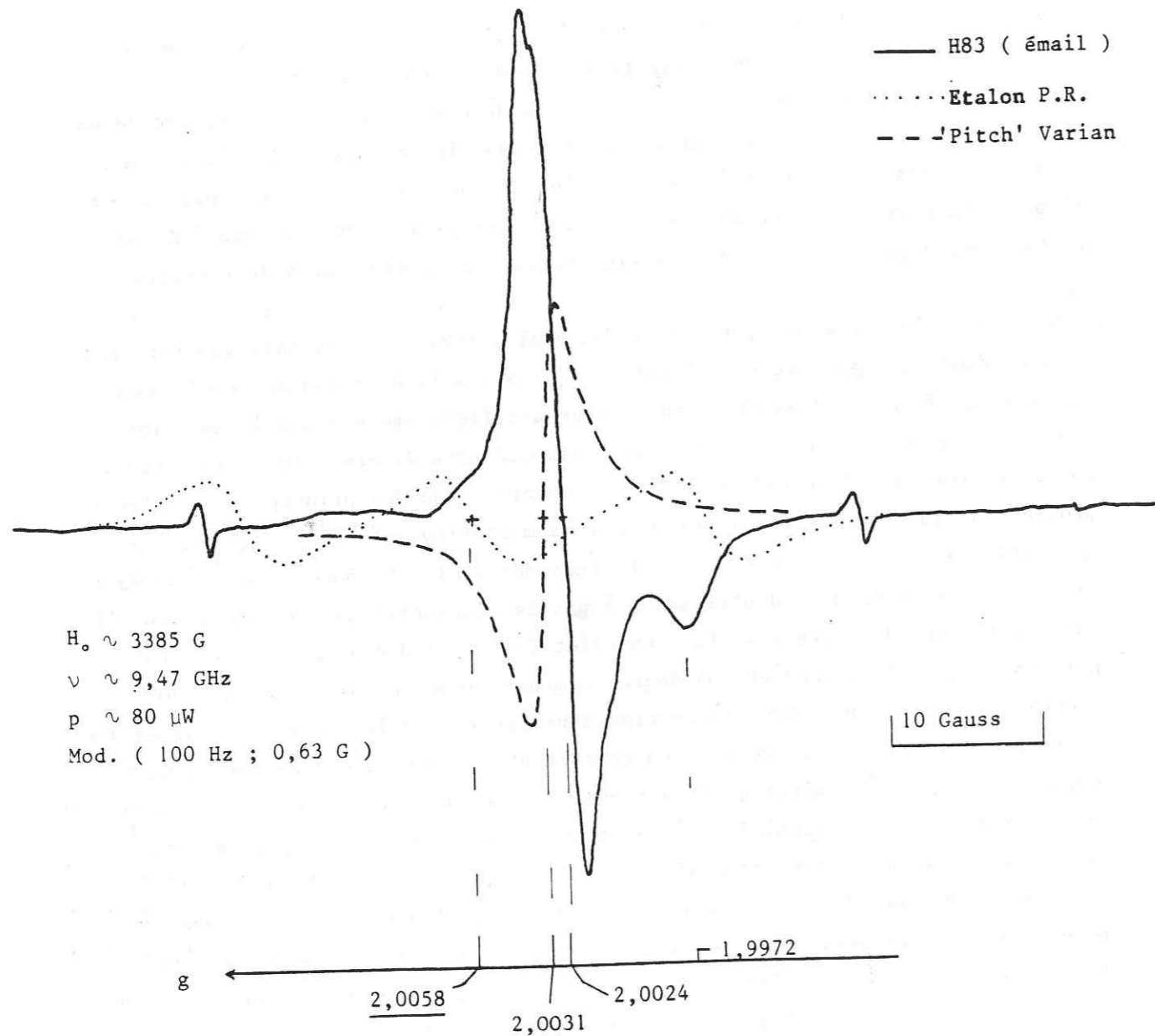


Fig. 21- Spectre RPE naturel d'émail dentaire fossile comparé au spectre (pointillés) d'un étalon (P.R.) de tétraméthyle 2,6,6,6, pipéridinoxyle , ainsi qu'au spectre (tirets) de l'étalon Varian ('pitch')

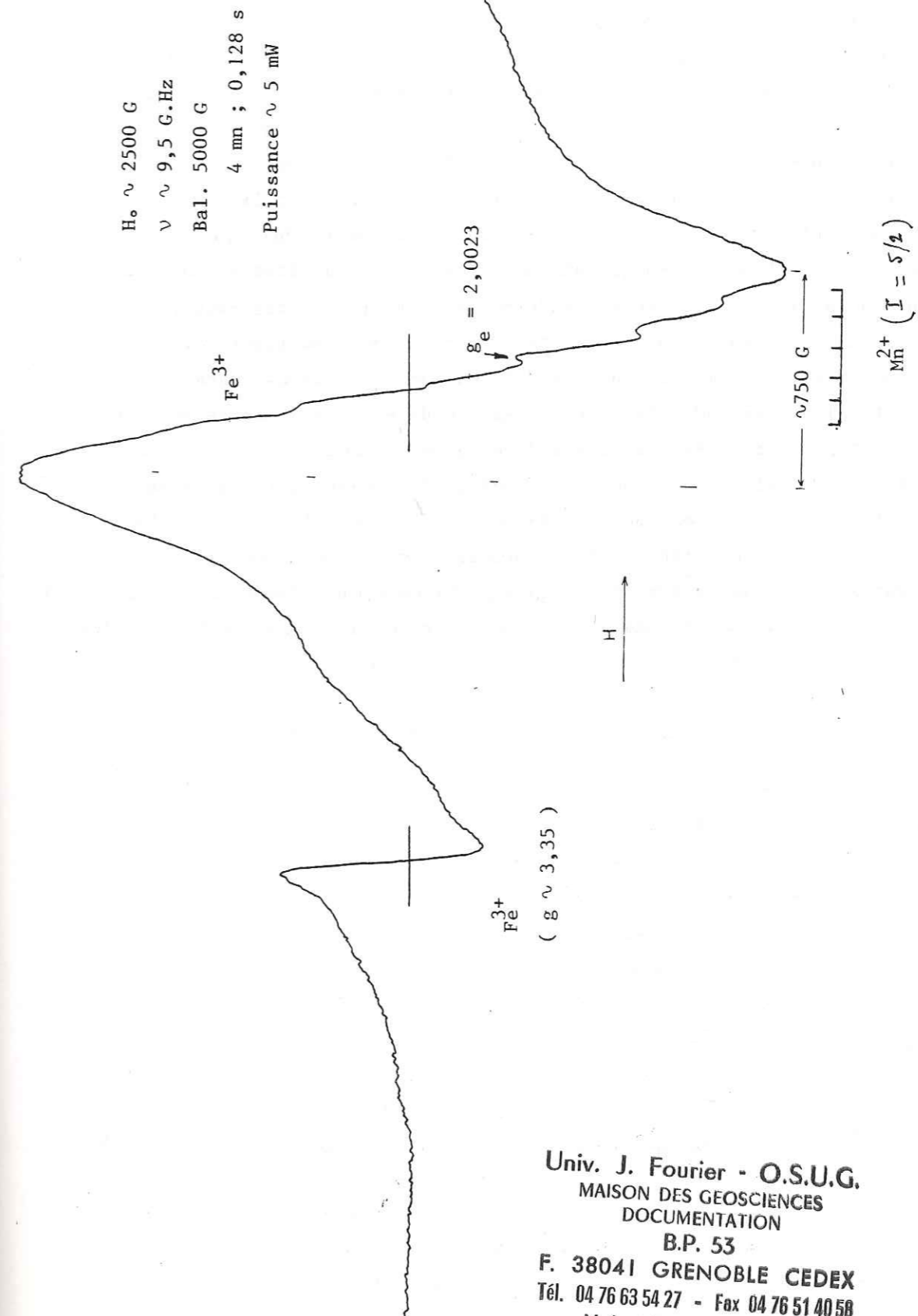


Fig. 22 - Spectre RPE naturel de dentine montrant une forte contamination en Fe^{3+} sur laquelle se superpose une plus faible contamination en Mn^{2+} . La position de l'électron libre (g_e) correspondante est indiquée.

comparée à celle D_0 (normalisée pour une même dose annuelle) d'un étalon d'émail dentaire fossile d'âge T_0 connu : $T / T_0 = \frac{D / d}{D_0 / d_0}$; d et d_0 étant les doses annuelles respectivement pour l'échantillon et pour l'étalon . Ces doses annuelles ont été estimées par le calcul à partir des teneurs en uranium , thorium et potassium des échantillons et de leur environnement . Les premiers résultats présentés dans ce mémoire ont été publiés dans le cadre du colloque international du Centre National de la Recherche Scientifique : " Datations absolues et analyses isotopiques en préhistoire . Méthodes et limites . Datation du remplissage de la Caune de l'Arago à Tautavel . Juin 1981 " L'ensemble des spectres présentés dans ce mémoire ont été effectués au C.E.N.G. soit au laboratoire de résonance magnétique avec l'aide et les conseils de Jean-Louis Laffon , Daniel Galland et Alain Hervé ; soit au laboratoire de chimie , notamment pour l'étalonnage absolu du nombre de spins , grâce au concours et à l'accueil amical de Paul Rey . Deux étalons de spins ont été utilisés : un premier préparé à partir d'une quantité connue de ' tétraméthyle 2,6,6,6 pypéridinoxyle diluée dans l'éthanol , l'autre étant l'étalon de référence fournit par le constructeur du spectromètre RPE ('pitch' Varian) . Les spectres ont été enregistrés essentiellement sur le spectromètre (type E 109 , Varian) à grand volume de champ magnétique (électroaimant : 12 pouces) en 'bande X' ($\nu \sim 9,5$ G.Hz) du laboratoire de résonance magnétique du DRF/CENG.

Les échantillons : spectres de diffraction X, teneurs en U,Th et K.

.La présente datation RPE a été faite sur des échantillons d'émail dentaire fossile provenant de dents (Tableau 17) de *EQUUS mosbachensis* de la Caune de l'Arago :

- le fragment de dent JLM 12 provient du sol Q, zone B 11, un peu au-dessus du plancher stalagmitique inférieur; il était de dimensions suffisantes pour pouvoir être identifié comme appartenant à une molaire M3, supérieur, droite;
- le fragment de dent JLM 7 provient du sol G, zone I 18, en dehors de la poche décarbonatée , associé avec les restes d'*HOMO erectus*.

En outre les étalons chronologiques de comparaison furent des échantillons d'émail dentaire fossile de *CERVUS philisi valliensis*, provenant du site paléontologique de Saint-Vallier, appartenant au Villafranchien moyen, biozone 17, dont l'âge est connu par comparaison avec celui de la faune correspondante du site de Le Coupet daté à 1,9 Ma par la méthode radioactive potassium-argon (Pierre BOUT, 1975; Claude GUÉRIN, 1982).

Enfin, les échantillons correspondants de dentine JLM12 et JLM7 pour l'Arago et ceux de la série V pour Saint-Vallier, ainsi que ceux de sol (provenant de prélèvements de sédiments à 40 cm au maximum des dents fossiles recueillies) furent utilisés pour mesurer leur teneur en radioéléments (U,Th et K), lesquels créent, par irradiation naturelle, les différentes espèces paramagnétiques électroniques dans l'hydroxyl-apatite de l'émail.

.Les examens d'émail et de dentine, effectués au microscope optique (x50 à 1000) par transmission au travers des lames minces (émail-dentine) de 30 microns, ainsi que par réflexion sur des fibres d'émail, ont montré qu'il existait une limite de séparation, extrêmement nette, entre la zone de l'émail et celle de la dentine. Alors que la dentine apparaît saturée d'oxydes, de couleur ocre jaune à noire, l'émail reste d'un blanc immaculé, mat et laiteux -teinte caractéristique de l'hydroxyl-apatite (HA) pour l'ensemble (~20) des échantillons d'émail examinés provenant de l'Arago, de Saint-Vallier et du site d'Ayusbamba, près de Cuzco-. Les oxydes colorés de la dentine le sont vraisemblablement par des ions de Fe^{3+} et Mn^{2+} comme l'ont ^{montré} leur spectre RPE. En particulier, l'émail d'*E. mosbachensis* a une épaisseur de ~1,2 mm; il apparaît constitué de fibres, assez parallèles, et qui sont perpendiculaires à la surface de la dentine. Leur arrangement rubané (et non en fibres détachées) pourrait correspondre à une structure cristallographique monoclinique, analogue à celle observée sur des cristaux HA de synthèse à une température inférieure à 200°C, température pour laquelle une transition

Code	Zone	Séquence	Ensemble	sol	Couche	n°	X/Y/Z	dimensions mm
JLM7	I 18	Supérieure	III	G	-	2395	72/45/565	fragment ~ 25
JLM12	B 11	Inférieure	I	Q	ENS1	179	50/42/612	60.30.20

TABLEAU 26

Situation topographique des dents JLM7 et JLM12 dans la Caune de l'Arago, ainsi que leurs dimensions.

	U ppm	Th ppm	K %
E	<u>25</u>	0,2	0,05
D	<u>96</u>	< 0,3	0,04
T _a	2	6	0,71
T _b	1,2	6	0,62
T _c	1,4	5,4	0,61
\bar{T}	~ 1,5	~ 5,8	~ 0,65

TABLEAU 27

Teneurs (en poids) en U, Th, K dans l'émail E et dans la dentine D de l'échantillon V2 ainsi que dans trois échantillons de terre (T_a, T_b, T_c) pour le site paléontologique de Saint-Vallier.

de phase se produit vers une structure hexagonale plus désordonnée, qui conduirait alors à une morphologie en aiguilles hexagonales (J.C. Elliott, T.E. Mackie and R.A. Young, 1973).

. Spectres de diffraction X - La caractérisation de l'émail dentaire fossile par diffraction des rayons X a montré que sa structure cristallographique était voisine de celle de l'hydroxyl-apatite ; aucune autre structure n'a pu être mise en évidence. Ce résultat, illustré par la figure 23, a déjà été obtenu par G. Périnet (1959) : l'émail dentaire fossile semble constitué principalement de HA dont le rapport (c/a) de son axe cristallographique \hat{c} à l'axe \hat{a} a été trouvé égal à $c/a \sim 0,728 \pm 0,001$, alors que Périnet avait montré que les fibres d'apatite de l'émail fossile (aussi bien pour les fossiles du quaternaire que pour ceux du tertiaire) pouvaient être caractérisés par un rapport (c/a) compris entre 0,728 et 0,731, tandis que l'apatite du tissu osseux avait un rapport plus élevé compris entre 0,732 et 0,735.

La variation des paramètres cristallographiques c/a, en fonction de la teneur en ions CO_3^{2-} dans la maille HA, a été étudiée par Gilbert Bonel (1972) : HA pur posséderait un rapport c/a égal à 0,740 environ, plus élevé que celui 0,728 mesuré pour l'émail fossile, lequel semble alors indiquer un degré de carbonatation élevé d'environ un ion carbonate pour 2 mailles HA, soit environ 3% en poids.

. Teneur en U - Les résultats ^{obtenus} pour Saint-Vallier (Tableau 27) ainsi que pour le site paléontologique d'Ayusbamba (R. Bouchez, 1983), montrent que l'émail fossile et surtout la dentine fossile ont concentré, dans leur structure, l'uranium provenant des sédiments du sol : ~ 100 ppm dans la dentine, contre ~ 1 ppm dans les sédiments environnants et ~ 10 ppm dans l'émail ; soit un facteur d'enrichissement chimique d'environ 10 pour l'émail et 100 pour la dentine, fossiles. Cet enrichissement en uranium par les apatites de l'émail ou de la dentine correspond à un comportement chimique normal. Il est en effet bien connu (Jacques Labeyrie et Claude Lalou, 1981) que les apatites, et les phosphates en général, complexent l'uranyle ($U^{VI}O_2$)²⁺ des sols basiques ; c'est ainsi que de véritables buissons de cristaux jaune soufre d'autunite enveloppent parfois les dents fossiles. Le fait nouveau est que la dentine semble complexer, à St-Vallier et à Ayusbamba, environ 30 fois mieux l'uranyle que ne le fait l'émail,

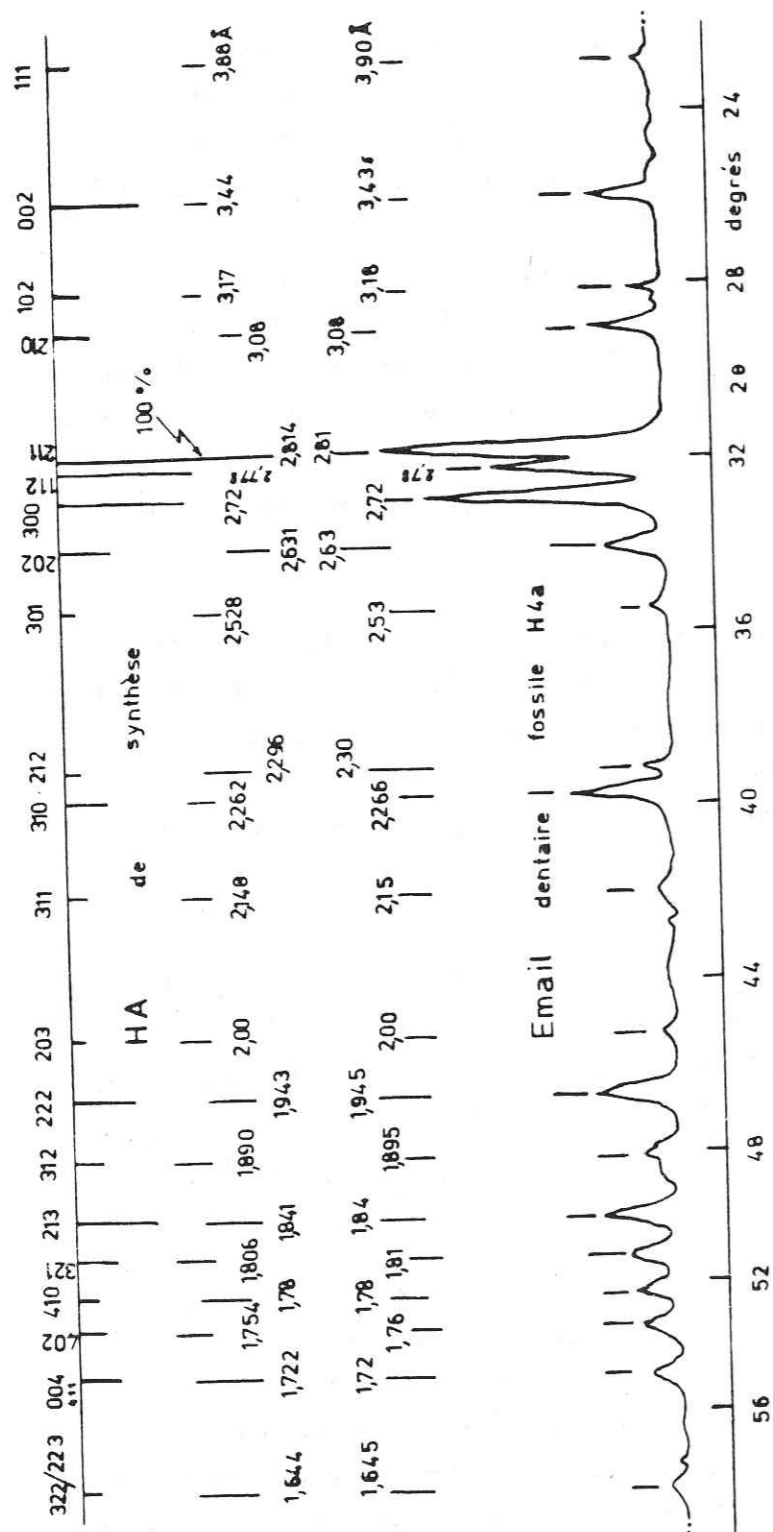


Fig 23 - Spectre de diffraction X de poudre (~ 20 mg) de l'échantillon (H4a) d'émail fossile de CUVIERONIUS hyodon (1,2 Ma; R.Bouchez et al., 1983), comparé à un spectre d'hydroxylapatite de synthèse (Gorge Brown, 1972, et fiche ASTM 9-432).

puisque la dentine contient 3 fois moins de HA que l'émail ; cette grande différence permet probablement de caractériser le degré d'ouverture de la dentine relatif à celui de l'émail, avant la fossilisation, lorsque les eaux carbonatées et chargées d'uranyle en solution percolent au travers du tissu osseux beaucoup plus aisément qu'au travers de la structure cristalline fermée des phases d'hydroxyl-apatite de l'émail. Cette différence d'un facteur 30 dans la fixation de U entre la dentine et l'émail est probablement due, d'une part à la surface de HA du tissu osseux beaucoup plus grande que celle de HA de l'émail au contact avec les eaux de percolation, et d'autre part à la structure moins poreuse, parce que contenant moins de protéines, de l'émail que celle de la dentine.

Au contraire des sites précédents, la Caune de l'Arago montre une fixation de l'uranium dans les ossements qui n'est pas toujours aussi grande : James L. Bischoff et Robert J. Rosenbauer (1984) ont observé pour des ossements du sol G une teneur en U aussi forte que 100 ppm et aussi faible que 1 ppm. La teneur en U mesurée pour cette étude (Tableau 28), dans les dents du sol Q et du sol G, présente aussi une grande variabilité : ~ 25 ppm U dans la dentine JLM12 du sol Q, mais seulement 1,5 ppm U dans la dentine JLM7 du sol G, alors que la teneur en U dans chaque sol est ~ 5 ppm ; en outre, la fixation de U dans l'émail n'atteint pas la teneur du sol : ~ 4 contre 6 ppm pour JLM12 et ~ 3 contre 4 ppm pour JLM7. Deux faits complémentaires sont encore à mentionner :

- la relative richesse en uranium du substratum calcaire, indiquée par l'analyse de la carotte 2 (zone G26, $x = 16$, $y = 36$), effectuée dans la fraction verticale vers -15,60 m (1551 à 1564), par spectrométrie γ directe sur un échantillon de ~ 200 g, avec calibration au moyen d'éta- lons mesurés par activation neutronique ; la teneur obtenue, $\sim 2,3$ ppm U (10%), est 10 fois plus grande que celle mesurée pour la grotte de Prélétan dans le massif du Vercors. Cette mesure marque la relative richesse en U de l'ensemble de l'Arago, et par opposition l'anomalie que constitue la faible teneur en U, quand elle se présente, mesurée dans l'émail ou dans la dentine des faunes fossiles.
- la teneur en sodium, anormalement grande, observée dans les dents fossiles de l'Arago : $\geq 1\%$, aussi bien dans l'émail que dans la dentine de JLM7 et JLM12 ; cette teneur en Na est tellement considérable qu'elle a limité à ~ 100 ppm la sensibilité de la détection aux rayonnements γ

	JLM7 Arago G			JLM12 Arago Q		
	U ppm	Th ppm	K %	U ppm	Th ppm	K %
E	3,0	(2,5)	< 0,019	4,3	< 0,3	< 0,04
D	1,5!	0,1	< 0,015	25	< 0,2	< 0,013
T _o	3,5	4,7	0,71	-	-	-
T _c	4,0	3,0	0,44	-	-	-
T _d	3,6	5,6	0,85	-	-	-
\bar{T}	3,7	4,43	0,67	6,2	5,5	0,84

TABLEAU 28

Teneurs (en poids) en U, Th, K dans l'émail E et dans la dentine D des échantillons JLM12 et JLM7 ainsi que dans trois échantillons (T_o, T_c, T_d) de terre (moyenne \bar{T}) pour le site de l'Arago.

pour la détermination du potassium (Tableau 28). Cette grande quantité de sodium ($\sim 1\%$ en poids de HA de l'émail, et $\sim 3\%$ pour la dentine) correspond environ à un ion sodium Na⁺ par ~ 2 mailles HA. L'origine d'une telle quantité de sodium ne semble pouvoir provenir que des dépôts de guano, riches en nitrates et en phosphates sodiques ; les eaux acides de dissolution du guano, qui ont ensuite percolé dans les sédiments des sols et au travers leurs ossements, ont dû contenir une grande concentration en ions Na⁺, entraînant un déplacement d'ions Ca²⁺. La faible teneur en U fixé dans les dents pourrait ainsi s'interpréter en termes de grande concentration en Na⁺ dans les eaux de percolation, ainsi qu'à leur plus grande acidité, avant leur 'fermeture' par fossilisation.

La datation RPE de l'émail dentaire fossile repose, à l'évidence, sur le modèle d'une fermeture, relativement précoce (relatif à l'âge mesuré), aux échanges ioniques avec le milieu extérieur ; seule l'expérience pourra indiquer si un tel modèle de fossilisation est réaliste.

Teneur en Th - Le thorium ne semble pas pénétrer dans l'hydroxyl-apatite des dents : l'ensemble des mesures - sauf une - (Tableaux 27 et 28), ainsi que celles sur le site d'Ayusbamba (R. Bouchez, 1983) indiquant moins de 0,1 ppm Th dans la dentine et l'émail, montrent une teneur en Th inférieure à 0,1 ppm, alors que celle dans le sol environnant varie de 5 à 10 ppm, soit un facteur d'enrichissement en Th d'environ 1/100 contre souvent 10 à 100 pour U. Le thorium pénètre donc environ 10³ à 10⁴ fois moins dans l'émail et la dentine que ne le fait l'uranium. La seule anomalie observée (2,5 ppm Th dans l'émail JLM7) est vraisemblablement due à une contamination de surface par les sédiments du sol ; cette anomalie donne une correction qui affecte peu la valeur de l'âge obtenue.

Que le thorium, connu pour son insolubilité, n'ait pas pu pénétrer dans les canaux de l'axe \hat{c} de HA de l'émail, paraît normal, mais le fait qu'il n'ait pas pu pénétrer non plus dans les alvéoles du tissu osseux de la dentine (seulement 30% minéralisée) semble indiquer un bon degré de fermeture aux oxydes métalliques.

Spectres RPE de l'émail dentaire fossile.

. Le type de signal RPE présenté Fig.24 est caractéristique de l'ensemble (~ 20) des échantillons d'émail dentaire fossile qui furent analysés. Les spectres RPE ont été obtenus avec le spectromètre Varian (Section de Résonance Magnétique au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble), à grand volume de champ magnétique (pour réduire les effets d'inhomogénéité du champ sur le bord des échantillons), utilisant des ondes électromagnétiques incidentes dans la bande X (~ 9500 M.Hz). Une double cavité résonante permettait de mesurer, à la fois, le signal de l'échantillon et celui d'un étalon de référence, de manière à éliminer les effets de variation de sensibilité du spectromètre. Tout signal RPE a été obtenu avec la même faible puissance ($P \sim 80 \mu W$) de l'onde incidente, de manière à éviter les effets de saturation. Chaque échantillon fut placé dans un tube de quartz ($\phi_1 \sim 5$ mm), préalablement contrôlé pour son absence de signal RPE.

. Chaque spectre RPE de la figure 24 représente le spectre 'naturel' de l'échantillon mesuré, lequel n'a été soumis à aucune irradiation artificielle mais avait subi, uniquement, l'irradiation naturelle (surtout due à U, Th) depuis la mort de l'organisme vivant, il y a T années. Il est bien connu que l'émail dentaire prélevé sur un organisme vivant ne contient pas d'uranium (J. Labeyrie et C. Lalou, 1981) et, par conséquent, non irradié, il ne présentera aucun signal RPE.

. Ce signal de résonance (Fig.24) a été obtenu avec les fibres perpendiculaires ($\theta \sim 90^\circ$) à la direction \vec{H} du champ magnétique de l'aimant. A noter que le signal conserve sa forme et son intensité par rotation de \vec{H} autour de l'axe des fibres ; cette propriété de symétrie de rotation, autour de l'axe des fibres de l'émail, indique que cet axe correspond vraisemblablement à l'axe \hat{c} des différentes phases cristallines de HA pouvant constituer l'émail fossile : HA monoclinique, HA hexagonal, HA carbonaté.

. Le spectre d'absorption RPE d'émail fossile, tel qu'il apparaît Fig.24 est dû aux différentes espèces de centres paramagnétiques qui ont été créés, par irradiation naturelle, dans les différentes phases de HA. Relativement étroit ($\Delta H \sim 25$ Gauss), il est complexe et centré autour de ($H \sim 3385$ Gauss, $\nu \sim 9500$ M.Hz) correspondant à $g \sim 0,7145$ $\nu/H \sim 2,002$,

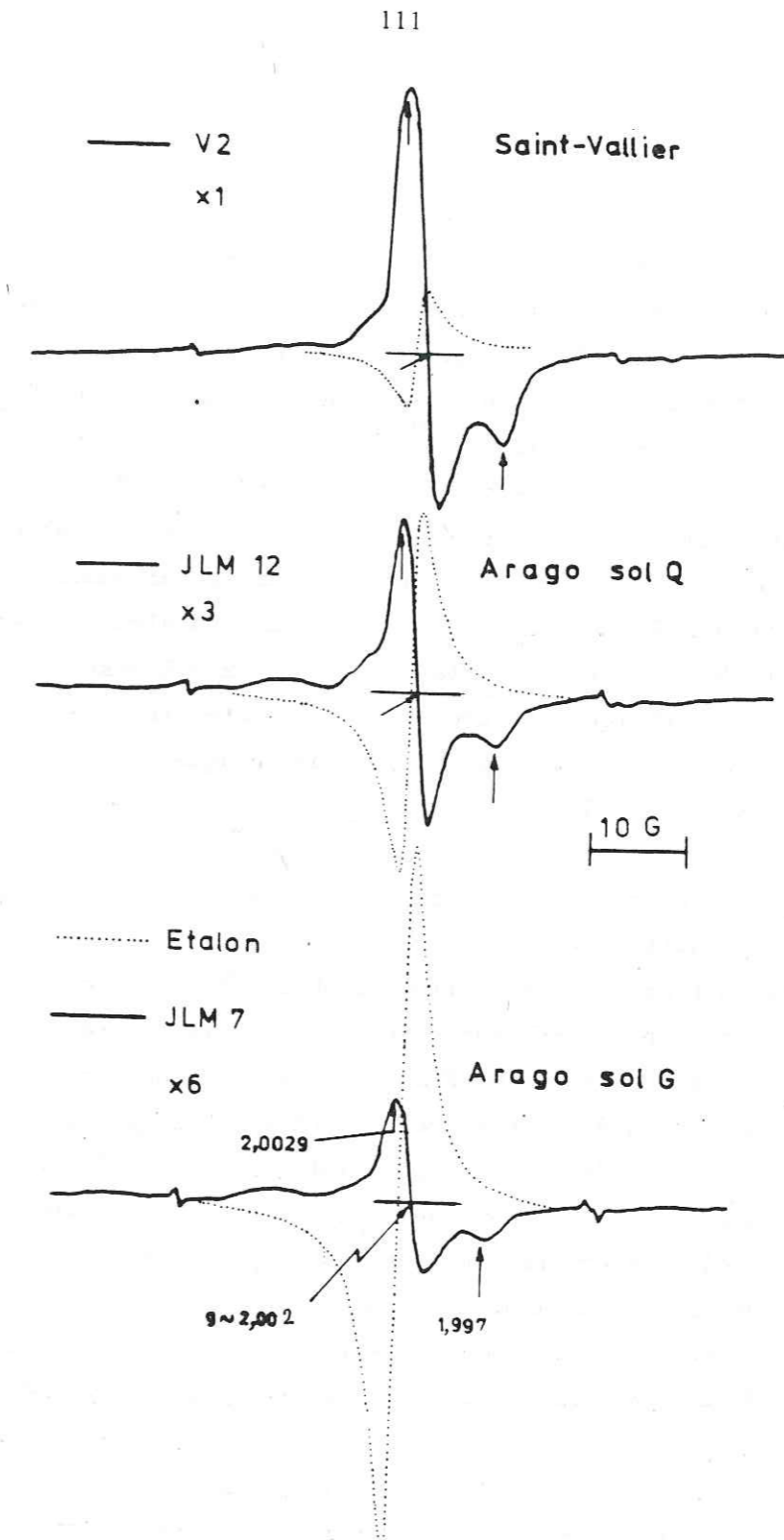


Fig 24. Spectres RPE, comparés avec le même spectre étalon, des échantillons de Saint-Vallier, du sol Q et du sol G de l'Arago. Leur intensité relative est respectivement $\sim 5,3 / 1,05 / 0,35$. Ils ont été obtenus dans les mêmes conditions : $300^\circ K$, $H \sim 3385$ Gauss, $\nu \sim 9,5$ GHz, $P \sim 80 \mu W$, modulation : 100k Hz et 0,6 Gauss, sauf leur gain relatif respectivement ($\times 1, \times 3, \times 6$).

valeur du facteur g spectroscopique qui caractérise une population de spins d'électrons quasi-libres, et non couplés par paires. Les valeurs de g observées pour ces échantillons ont été déterminées à partir d'un étalon constitué de radicaux libres stables pipéridiniques (Roselyne Brière, Henri Lemaire et André Rassat, 1965) et préparé par Paul Rey (Section de Chimie, Département de Recherche Fondamentale du CEN/Grenoble). Les trois valeurs caractéristiques de g mesurées sur les spectres RPE d'émail dentaire fossile sont (Fig.24) : $g \sim 2,0029/2,0019/1,997$; elles sont très voisines de celles obtenues par Y. Doi et al. (1979) sur l'émail et le tissu osseux récent, ainsi que sur le carbonate-apatite de synthèse, qui ont été irradiés aux rayons X. L'analyse des différentes populations de spins responsables des spectres RPE observés est en cours au moyen de techniques de recuit à différentes températures et d'irradiation artificielle ; dans cette étude, chaque spectre RPE a été considéré dans sa totalité.

Densité de spin - Le nombre total de centres paramagnétiques (spins), présents dans les différentes phases de HA de l'émail fossile, a été mesuré pour les différents échantillons (Tableau 23). Pour connaître le nombre de spins présents dans chaque échantillon, il a été nécessaire d'intégrer la courbe d'absorption RPE. Or le signal donné par un spectromètre RPE représente la dérivée de cette courbe d'absorption ; il a donc été nécessaire de procéder à une double intégration. Ceci a été réalisé soit automatiquement, en utilisant un ordinateur en ligne convenablement programmé, soit directement sur un signal RPE, par digitalisation du signal suivie de deux sommations successives (ce qui permettait d'ajuster, à volonté, la 'fenêtre' de sommation). Ainsi le nombre relatif de spins correspondant à JLM12 est environ 1,05 fois celui correspondant à l'étalon PR (Fig.24).

. Le nombre absolu de spins a été déterminé par comparaison avec des étalons primaires de tétraméthyle 2,6,6,6, pipéridinoxyle, de poids connu, contenant respectivement 2,78 et $16,7 \cdot 10^{15}$ spins (à $\sim 1\%$) : ainsi la densité D_s de spins (Tableau 4) de JLM12 a été obtenue égale à $6,2 \cdot 10^{16}$ spins/g, à environ 5%.

Rendement radio-paramagnétique électronique (rpe) pour la création de spins peut se définir par analogie avec le 'rendement radiochimique' G pour la création, sous irradiation, de radicaux libres (Solange Descours et al, 1970).

Site	Echantillon	Poids mg	$\frac{D_s}{10^{16}}$ $\frac{\text{Spins}}{\text{g}}$
Saint-Vallier	V/2	48,7	40
Arago - Sol Q	JLM 12/2	59,2	6,2
Arago - Sol G	JLM 7/2	59,2	2,0

TABLEAU 23

Densité D_s de spin mesurée par spectrométrie RPE dans les échantillons JLM12 et JLM7 de l'Arago ainsi que dans l'échantillon V2 de Saint-Vallier.

Dans une première approche, un rendement 'global' R a été ainsi défini :

$$D_s \sim R (k D_\alpha + D) \quad (1)$$

- $D_s \equiv \Delta N_s / \Delta m$, densité de spin ou nombre total de spins par gramme ;
 D_s a été mesurée par comparaison avec des étalons de spin,
- D_α (ou D), dose, en rads, des différents rayonnements α (ou e et cosmiques) à laquelle HA fossilisée a été exposée ; l'unité est le rad :
1 rad = 10^2 ergs, correspondant à 10^2 ergs d'énergie absorbée dans un gramme.
- R, rendement 'global' (sans distinguer les différents rendements de création des différents centres paramagnétiques),
- k, rendement des particules α relatif à celui des électrons ; il varie de 5 à 30% environ, soit dans les mesures de TL pour les céramiques anciennes (M.J. Aitken, 1974) - il peut même être aussi faible que 2% pour certains types de quartz -, soit dans celles de RPE pour les ossements fossiles ($k \sim 8$ à 12% : mesures de Yuji Yokoama et al, 1981).

. Une irradiation naturelle, supposée constante dans le temps depuis la mort de l'organisme il y a T années, conduit à la relation :

$$D_s \sim R.T (k d_\alpha + d) \quad (2)$$

$$d \equiv d_\beta + d_e$$

- D_s/T , densité annuelle de spins, créée sous irradiation naturelle,
- d_α (rad/an), dose annuelle d'irradiation naturelle due aux particules α ,
- d_β (rad/an), dose annuelle d'irradiation naturelle due aux électrons ; elle provient principalement des électrons émis par la dentine sous-jacente, lorsque celle-ci, c'est le cas qui semble le plus fréquent, contient une teneur élevée en U,
- d_e (rad/an), dose annuelle d'irradiation externe due aux rayonnements β et γ du potassium, aux rayonnements γ du sol et aux rayons cosmiques.

. Lorsque l'âge T du fossile n'est pas assez grand par rapport à la constante de temps (~ 80 ka, la période du ^{230}Th) nécessaire pour que l'équilibre radioactif de U s'établisse dans l'émail, une correction ($\sim 20\%$ pour $T \sim 350$ ka) doit être évidemment appliquée pour la dose d'irradiation de U.

. L'émail ne contenant pas d'uranium à la mort de l'organisme, il a été admis que la fixation de U dans l'émail s'effectue lors de la fossilisation - comprenant vraisemblablement une carbonatation - ; ce processus a lieu dès la mort de l'organisme et dure un temps t probablement petit ($t \ll T$) devant les âges élevés T qui sont ici en cause.

Dose annuelle d'irradiation naturelle -

. Les différentes composantes de la dose annuelle (d_α , d_β , d_e) d'irradiation naturelle des échantillons d'émail fossile, ont été calculées (Tableau 30), à partir des valeurs mesurées (Tableaux 27, 28) de la teneur en U, Th et K, ainsi que des doses spécifiques admises (W.T. Bell, 1979) en datation par TL, en utilisant la méthode suivante :

- l'irradiation α , d_α , est uniquement produite par U et Th qui sont contenu dans l'émail ; celle due à U et Th de la dentine et du sol est négligeable. En outre, toute fuite de Rn hors de l'émail est négligeable.
- l'irradiation β , d_β , est produite par U et Th contenus à la fois dans l'émail, la dentine et le sol, en négligeant les fuites de Rn. La fraction principale dans d_β correspond à l'uranium de la dentine lorsque sa teneur est élevée (~ 100 ppm pour Saint-Vallier et pour Cusco) ; c'est l'effet dentine' qui donne alors à d_β une valeur élevée.
- l'irradiation externe, d_e , est produite par les autres rayonnements : les rayons γ de U et Th du sol, les rayons β et γ de K, les rayons cosmiques ; l'irradiation γ de U et Th dans la dentine et l'émail est négligeable.

. L'irradiation α est environ 5 à 10 fois plus grande que l'irradiation due aux électrons lorsque la quantité d'uranium piégé dans l'émail est grande (> 10 ppm).

Site	m.rad an	d_α		d_β		d_e	
		U	Th	U	Th	Env	C
Saint-Vallier	6957	15	540	~ 4	80	~ 15	
Arago - Q	1200	~ 0	220	~ 4	140	~ 7	
Arago - G	835	~ 0 (~ 185)	41	3,5 (~ 7)	100	~ 7	

TABLEAU 30

Débit moyen de dose (m.rad/an) par irradiation naturelle de l'émail dentaire fossile due aux particules α (d_α) et aux électrons (d_β) produits par U et Th ainsi que la dose externe (d_e) due à l'environnement (Env) et aux rayons cosmiques (C) pour les sites de l'Arago (sol G et sol Q) et de Saint-Vallier.

. L'irradiation due à Th est en général, sauf pour Arago - G, négligeable ; toutefois il n'est pas impossible que cet échantillon d'émail analysé par activation neutronique contenait en surface (bien qu'il ait été nettoyé) une certaine contamination d'oxydes (riches en Th) provenant du sol ; dans ce cas la dose d_α ne comporterait pas de contribution Th et devrait être diminuée d'environ 20% (il en a été tenu compte dans la suite des calculs).

Détermination de l'âge par la méthode comparative RPE -

. La comparaison entre les sols Q et G du site de la Caune de l'Arago et le site de Saint-Vallier conduit aux relations (3) suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \text{Saint-Vallier} : D_V &= RT_V (k d_\alpha^V + d_V) \\ \text{Arago - Q} : D_Q &= RT_Q (k d_\alpha^Q + d_Q) \\ \text{Arago - G} : D_G &= RT_G (k d_\alpha^G + d_G) \end{aligned} \right\} (3)$$

dans lesquelles les densités de spin (D_V , D_Q et D_G), ainsi que les différentes doses d'irradiation naturelle, déduites des tableaux 29 et 30, sont présentées Tableau 31. Le rendement rpe (R pour les électrons, kR pour les α) a été pris égal pour les différents échantillons d'émail fossile.

. Les relations (3) ont permis de tracer la variation de l'âge T_Q du sol Q de l'Arago, en fonction de l'âge T_V de Saint-Vallier :

$$\frac{T_Q}{T_V} = \frac{D_Q}{D_V} \frac{k d_\alpha^V + d_V}{k d_\alpha^Q + d_Q} \quad (4)$$

Le rendement rpe relatif k (de α par rapport aux électrons) étant pris comme paramètre. L'âge (T_Q/T_V) de Arago-Q relatif à celui de Saint-Vallier est alors indépendant du rendement rpe absolu R (spins/g.Mrad), lequel sera déterminé plus loin. La droite qui représente la variation de T_Q en fonction de T_V et du paramètre k est présentée Fig. 25:

- l'âge T_Q du sol Q de l'Arago ne peut être plus grand que celui (~ 700 ka) donné par le paléomagnétisme et par la classification

Site	Echantillon	D_s 10^{16} spins/g	d_α rad/an	d rad/an
Saint-Vallier	V2	40	7	0,64
Arago - sol Q	JLM12	6,2	1,2	0,37
Arago - sol G	JLM7	2,0	0,83 (avec Th:~1)	0,15 (avec Th:0,16)

TABLEAU 31

Densité moyenne de spin dans les échantillons étudiés ainsi que le débit moyen de dose par an qu'ils ont reçue sous irradiation naturelle.

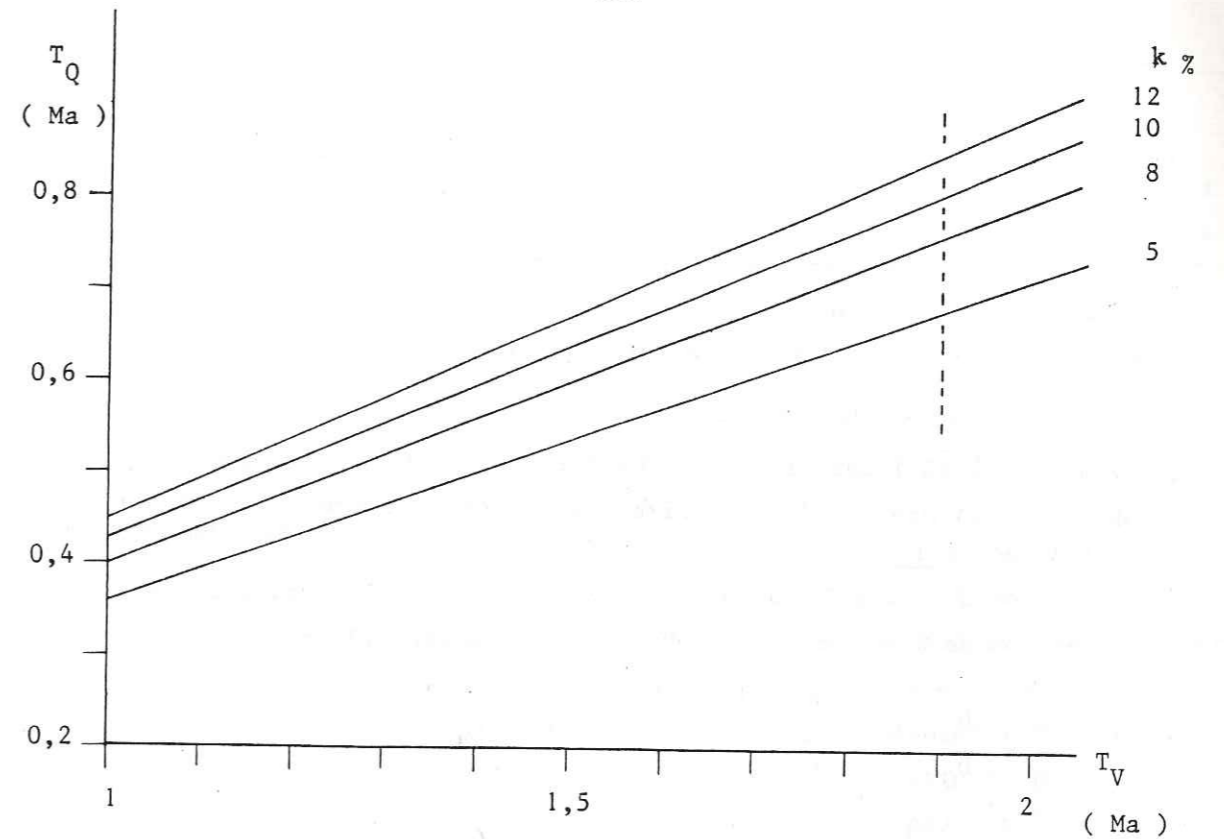


Fig. 25 - Age RPE de *EQUUS mosbachensis* du sol Q de l'Arago versus l'âge RPE de *CERVUS philisi* de Saint-Vallier (T_Q vs T_V), en fonction de valeurs (5,8,10 et 12 %) du paramètre k.

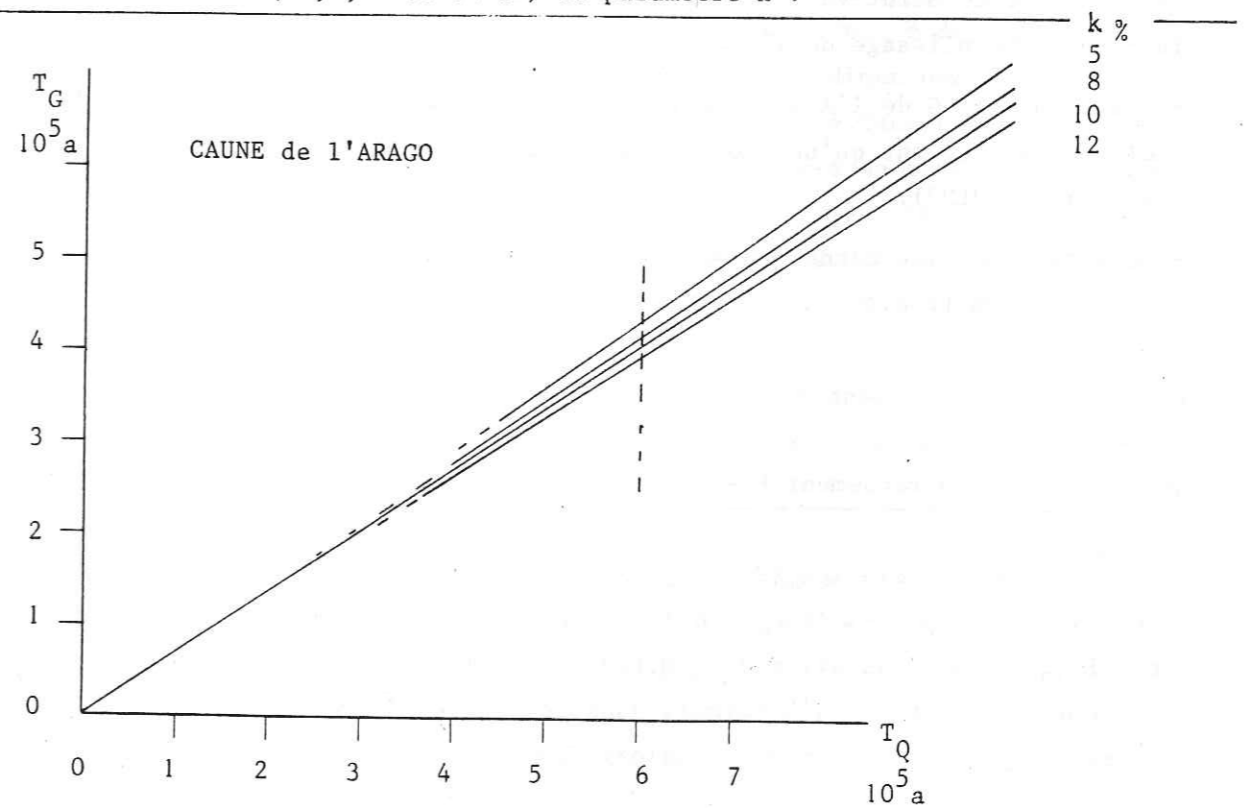


Fig. 26 - Age RPE de *EQUUS mosbachensis* du sol G versus celui du sol Q de l'Arago (T_G vs T_V), en fonction de valeurs (5,8,10 et 12 %) du paramètre k.

chronologique des mammifères (biozones) correspondant au plancher stalagmitique inférieur (un peu en-dessous du sol Q).

- l'âge de ce sol Q apparaît alors plus grand que 650 ka. (600 ka en prenant en compte un écart de $\sim 10\%$ des données de la spectrométrie RPE et des doses d'irradiation naturelle) si on fixe $T_V \sim 1,9$ Ma.
 - Le rendement rpe relatif k (des α/\bar{e} lectrons) apparaît avoir une valeur maximale (5 à 7%) inférieure à la valeur mesurée (8 à 12%) par Y.Yokoama (1981) dans HA d'os fossiles; la détermination de k est en cours dans HA de l'émail.
- Age de l'Arago, sol G -
- . La variation de l'âge T_G du sol G de l'Arago, relatif à celui T_Q du sol Q, en fonction de k a alors été déduite des relations (3) :

$$\frac{T_G}{T_Q} = \frac{D_G}{D_Q} \cdot \frac{k d_\alpha^Q + d_Q}{k d_\alpha^G + d_G} \quad (5)$$

La droite de l'âge T_G en fonction de T_Q qui représente cette relation (5) est présentée Fig.2. Pour une valeur de k ($\sim 8\%$) compatible avec l'âge de référence de Saint-Vallier et avec la limite supérieure de l'âge de la base du remplissage de l'Arago :

- l'âge du sol G de l'Arago apparaît se trouver entre environ 450 et 500 ka (suivant qu'une dose α due au Th intervienne ou non dans l'émail de JLM7).
- Un écart dans les données d'environ 10% abaisserait l'âge T_G entre 450 et 400 ka environ.

Détermination du rendement R -

. A partir de la relation (2) appliquée au site de référence de Saint-Vallier $D_V = RT_V(k d_\alpha^V + d_V)$ et en prenant $k \sim 8\%$ donné par l'étude précédente, une irradiation de $1 \text{ M.rad} \sim 6,25 \cdot 10^{19} \text{ eV/g}$ correspond à la création d'environ $25 \cdot 10^{16}$ spins/g dans les phases de HA fossilisée. Le rendement rpe, défini par R, est alors égal à :

$$R \sim 25 \cdot 10^{16} \text{ spin /g.Mrad}$$

$$R \sim 0,5 \text{ spin /100 eV}$$

ASPECTS SPECTROSCOPIQUES

. La densité de spins, globale, étant la grandeur essentielle de ces essais de datation, il convient de vérifier si les différentes populations de spins prises en compte ont bien une vie moyenne suffisamment grande par rapport à l'âge de l'échantillon à dater. Signalons que tous les spectres ont été obtenus sur des fragments d'émail dentaire fossile non broyés.

Spectres RPE à 9 G.Hz ('bande X') et à 35 G.Hz ('bande Q')

. La comparaison des spectres RPE obtenus en bande X ($\nu \sim 9,5 \text{ G.Hz}$) et en bande Q ($\nu \sim 35 \text{ G.Hz}$) a permis d'observer différentes populations de spins et de reconnaître des raies d'absorption liées par couplage hyperfin. L'enregistrement des spectres a été effectué tant dans une position $\hat{c} \perp \vec{H}_0$ (fibres de l'émail orthogonales au champ magnétique appliqué) que dans la position $\hat{c} // \vec{H}_0$. Cette procédure a permis d'obtenir le degré d'anisotropie des différents centres paramagnétiques observés. Des spectres caractéristiques sont présentés figure 27. Les différentes raies d'absorption suivantes peuvent être distinguées :

- une raie principale ($\sim 75\%$) A, fortement anisotrope. En effet pour l'orientation $\hat{c} \perp \vec{H}_0$, son facteur spectroscopique g est $g_\perp \sim 2,002$ - dans cette orientation, par rotation du champ autour de l'axe \hat{c} des fibres, les spectres RPE ne présentent aucun changement ce qui indique une symétrie axiale des spins A - par contre, pour la position $\hat{c} // \vec{H}_0$, le facteur g est alors $g_\parallel \sim 1,998$; avec $\Delta g = g_\perp - g_\parallel \sim 4 \cdot 10^{-3}$. Les spectres en bande Q ont confirmé cette anisotropie. Le déplacement $\Delta g \sim 4 \cdot 10^{-3}$ entre les situations $\hat{c} \perp \vec{H}_0$ et $\hat{c} // \vec{H}_0$ correspond en bande X ($H_0 \sim 3200 \text{ G}$; $\nu \sim 9,5 \text{ G.Hz}$) à $\Delta H_0 = H_0 \Delta g / g$ soit environ 8 Gauss, alors qu'en bande Q ($H_0 \sim 12400 \text{ G}$; $\nu \sim 35 \text{ G.Hz}$) il correspond à $\Delta H_0 \sim 32 \text{ Gauss}$ soit un déplacement environ 4 fois supérieur et donc proportionnel à l'intensité du champ magnétique appliqué, comme on peut s'y attendre d'après l'expression de l'énergie Zeeman électronique : $\Delta E = g \beta H_0$.
- un ensemble B secondaire, complexe, d'intensité $\sim 15\%$. Cet ensemble est à symétrie axiale (invariance par rotation du champ magnétique autour de l'axe \hat{c} des fibres de l'émail) mais il est en partie masqué par la raie principale A. Il pourrait toutefois être isotrope. Une partie de cet ensemble a un facteur spectroscopique g proche de celui g_\perp (2,002) du centre A. Cet ensemble pourrait résulter de différentes populations de spins possédant des facteurs spectroscopiques voisins.

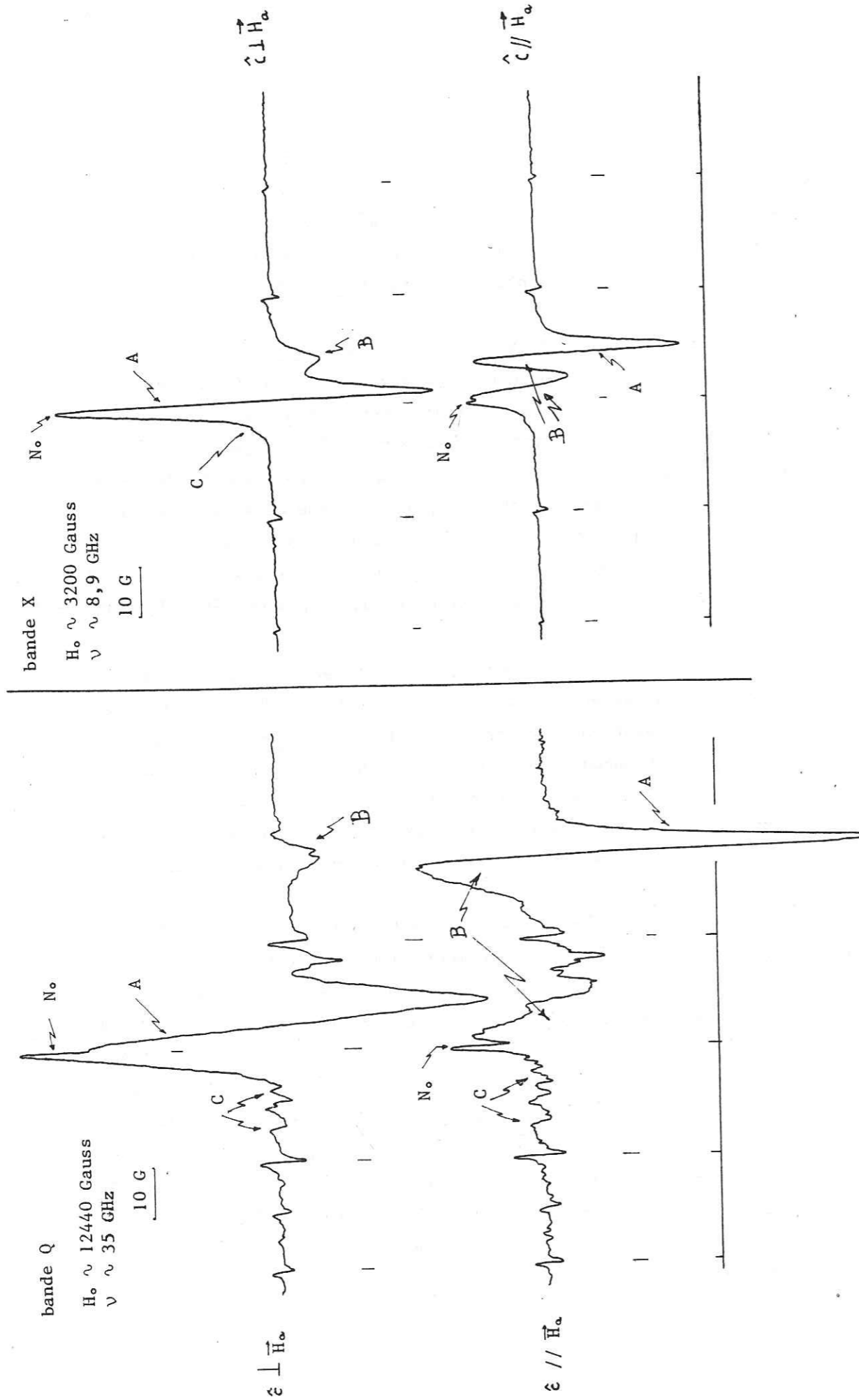


Fig. 27. Comparaison des spectres RPE obtenus à $\approx 8,9$ GHz et à ≈ 35 GHz.

- un faible ($\sim 5\%$) groupe N de 7 raies, isotrope, caractéristique d'un couplage hyperfin ($\vec{I} \cdot \vec{S}$) spin électronique S - spin nucléaire I, centré à $g \sim g_e = 2,0023$. Ce multiplet de 7 raies (seules les cinq raies centrales sont visibles sur la figure 27) pourrait correspondre à une interaction hyperfine entre 6 spins $|1/2\rangle$ (par exemple ^{31}P) ou à 3 spins $|1\rangle$ (^{14}N par exemple). L'utilisation de la technique ENDOR (Electron - Nucleus Double Resonance) devrait permettre de mieux comprendre ce multiplet isotrope.

- enfin, un faible ($\sim 5\%$) groupe C de plusieurs raies voisines de $g \sim 2,006$ apparaît également isotrope.

. Pour une meilleure compréhension de ces différentes raies, ainsi que pour une estimation de leur durée de vie, des essais thermiques ont été effectués depuis $\sim 20^\circ\text{C}$ (température ambiante) jusqu'à 300°C .

Evolution thermique des spectres RPE en bande X

. Des spectres caractéristiques sont présentés figure 28.

. La raie principale A apparaît particulièrement stable en fonction de la température. Un recuit de deux heures à une température de 310°C n'a pas affecté sensiblement son intensité. Le centre correspondant posséderait donc une grande durée de vie. En supposant une durée de vie d'au moins une heure à une température de 300°C , et en accord avec une loi d'Arrhenius : $\tau = \tau_0 e^{(E/kT)}$, pour une énergie d'activation E de ~ 1 eV, la durée de vie de ce centre à 10°C (température d'un milieu cavernicole) serait alors bien supérieure à 100 Ma. Une telle stabilité en fait un candidat de choix pour la datation.

. Le groupe C a un comportement complexe. L'intensité de la raie correspondante ($g \sim 2,0057$) croît en effet avec la température de recuit. Ce centre s'apparente au centre ($g \sim 2,0057$) observé sur la calcite (P. de Cannière, 1980). Il pourrait être alimenté par des raies voisines du groupe C. Il apparaît particulièrement stable à 300°C . Un chauffage plus 'poussé' est nécessaire, le centre correspondant (éventuellement) de la calcite disparaissant vers 350°C , pour une meilleure détermination de la durée de vie moyenne de ce groupe C. Toutefois, il semble que cette durée de vie soit au moins de plusieurs dizaines de millions d'années. Elle devrait permettre

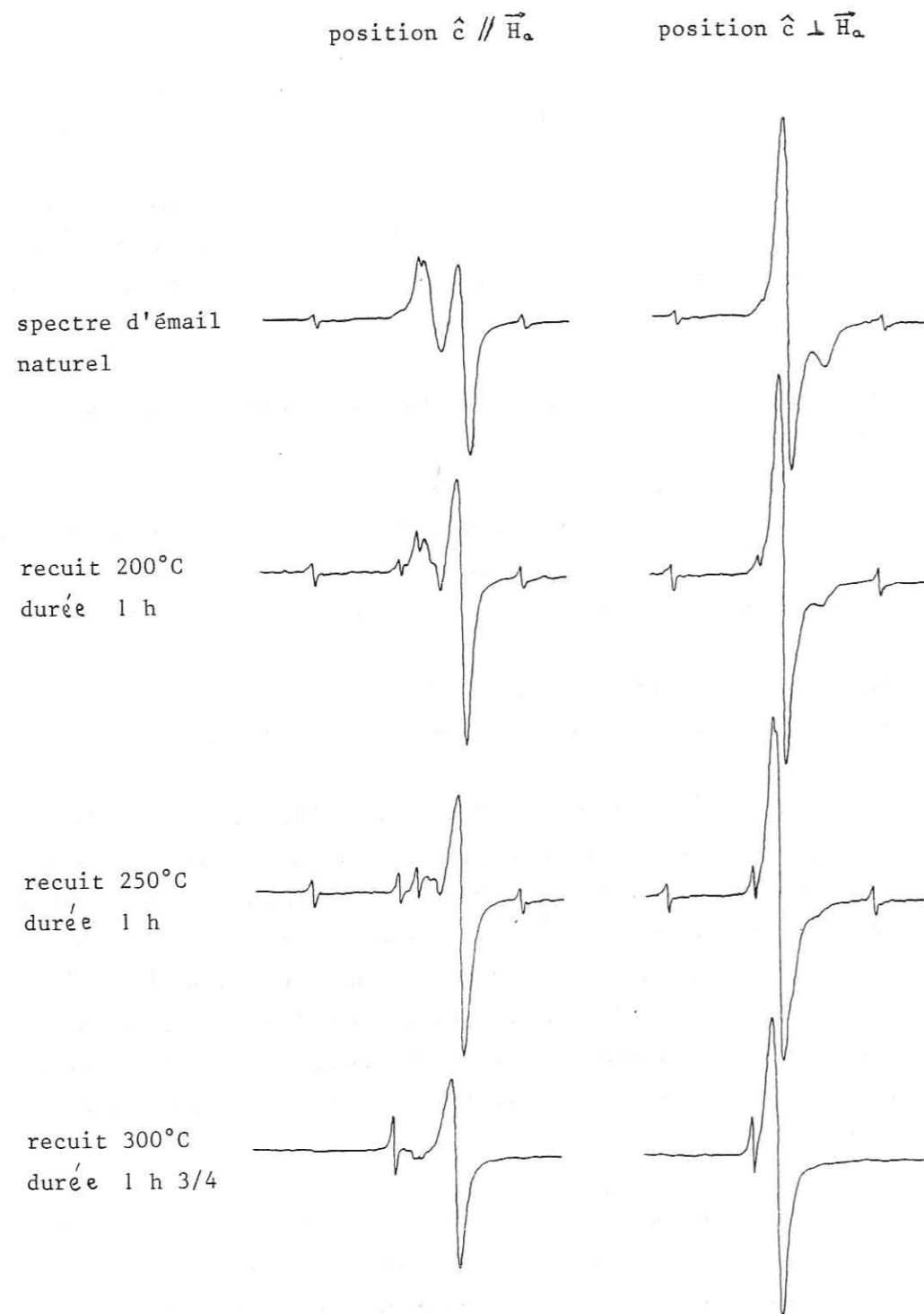


Fig. 28 Spectres RPE de l'émail dentaire fossile en fonction du recuit (intensités arbitraires).

$H_0 \sim 3180$ Gauss

$\nu \sim 8,9$ GHz

modulation 2 Gauss

puissance hyperfréquence $\sim 0,5$ mW

son utilisation pour la datation de matériau d'âge de l'ordre du million d'années .

. Le multiplet N a un comportement encore plus complexe . L'intensité de ces 7 raies d'absorption a été observée croissante de 20° K à 550° K . Mais à l'inverse des raies C , l'intensité de ce multiplet décroît pour un recuit à 280° C . Il n'apparaît plus après un chauffage de plusieurs heures à une température de 300° C . En raison de son caractère isotrope et de ses satellites hyperfins , ce multiplet pourrait être dû à un résidu protéinique , donc organique , demeurant dans l'apatite fossile . Dans ce cas , il serait dû à ^{14}N ($I=1$) et non à ^{31}P ($S=1/2$) . Sa contribution à l'intensité totale mesurée est toutefois petite ($\sim 5\%$) . La prise en compte de ce centre , dont la durée de vie moyenne semble relativement plus courte que celle des autres centres , devrait entraîner une légère ($\sim 5\%$) correction de la densité de spins mesurée . Cette correction n'interviendrait alors que faiblement ($\leq 10\%$) dans les résultats de la datation .

. L'ensemble B a un comportement thermique fort complexe . Son intensité décroît en fonction de la température de recuit, semble-t-il, par étapes successives . Par exemple , un premier recuit à 200° C durant une heure affaiblit sensiblement ($\sim 30\%$) son intensité . Toutefois , un recuit plus prolongé à cette même température ne paraît pas l'affecter davantage . Cet ensemble disparaît pratiquement après un recuit de 300° C durant une heure . Ce comportement thermique est compatible avec plusieurs populations voisines de spins contribuant à l'intensité d'une même raie large . Sa prise en compte pour la dosimétrie comparative doit être précisée . Toutefois , l'ensemble B semble posséder une durée de vie moyenne assez grande ($\sim 10^7$ a) . En outre comme son intensité relative au centre principal A a été observée constante d'un échantillon à un autre , sa prise en compte (ou non) devrait conduire à des résultats de datation peu différents ($\sim 10\%$) .

En résumé

. Le centre principal A apparaît comme un bon candidat pour la datation . Il conviendrait donc d'effectuer la dosimétrie des centres stables après un recuit à une température d'au moins 300° C avant d'entreprendre la procédure de datation comparative décrite précédemment . L'utilisation simultanée de spectroscopie à bande Q ($\nu \sim 35$ G.Hz) et de traitements thermiques à température plus élevée (300° C) devrait permettre une meilleure détermination de la vie moyenne des centres paramagnétiques concernés . Enfin l'expérience d'irradiation artificielle

devrait être poursuivie . Les premiers essais ont montré qu'il existait une proportionnalité entre la densité de spins mesurée à une température de $\sim 300^\circ \text{K}$ et la dose d'irradiation totale jusqu'à au moins 10 M.rad. Les spectres RPE obtenus lors de ces doses additives d'irradiation artificielle ne présentent pas de différences spectroscopiques notables , mis à part des centres 'colorés' dans la région $g \sim 2,01$ dont la vie moyenne est courte ($\sim 24 \text{ h}$ à température ambiante) . Ceci semble confirmer qu'aucun nouveau centre paramagnétique stable n'ait été créé par irradiation artificielle dans la région des vies moyenne longues ($\sim 10^7 \text{ a}$) utilisées pour la datation . Il en résulte que les différentes populations de spins ne sont pas saturées pour une dose totale d'environ 10 M.rad.

. Ces premiers résultats montrent qu'il est raisonnable d'utiliser la densité totale de spins pour la détermination de l'âge par la spectrométrie RPE comparative pour des échantillons constitués d'émail dentaire fossile .

DISCUSSION

. Puisque les spectres RPE d'émail dentaire de différents mammifères fossiles - *CERVUS philisi* , *EQUUS mosbachensis* et *CUVIERONIUS hyodon* - ont pratiquement la même forme (voir fig. 24) et, s'ils diffèrent par leur intensité totale d'absorption , l'intensité relative des raies qui les composent ainsi que leur position donnée par le facteur spectroscopique g restent pratiquement les mêmes , il en résulte que les différents centres paramagnétiques électroniques (ou spins) de l'émail dentaire ainsi que leur population relative ne semblent pas dépendre du mammifère fossile étudié . Cette forme unique de spectre RPE apparaît donc caractéristique du matériau naturel que constituent les apatites biologiques des dents et des ossements . Il semble donc légitime de comparer directement entre eux les spectres RPE naturels de l'émail dentaire de différents mammifères fossiles . Plus précisément , il semble raisonnable de relier le nombre de spins accumulés dans l'émail dentaire à la durée de leur accumulation sous l'effet de l'irradiation naturelle - due surtout aux rayonnements produits par l'uranium piégé lors de la fossilisation de l'émail - .

. Cette méthode de datation RPE comparative des spectres naturels devrait être complétée par la méthode d'irradiation artificielle . Il est essentiel avant d'utiliser cette méthode de doses artificielles additives d'étudier le problème de l'équivalence entre d'une part un très faible débit de dose naturelle ($\sim 1 \text{ rad/an}$) durant un énorme temps d'exposition ($\sim 1 \text{ M.a}$) , et d'autre part une énorme dose artificielle ($\sim 1 \text{ M.rad/h}$) durant un faible temps d'exposition ($\sim 1 \text{ h}$) . La densité d'ionisation est tellement différente entre irradiation naturelle et irradiation artificielle que de nombreux phénomènes secondaires doivent se produire , modifiant le rendement radio-paramagnétique électronique R . Une telle étude est importante à effectuer . Elle peut constituer la base d'un nouveau travail . Les premières expériences d'irradiation artificielle effectuées au CEN - Grenoble ont mis en évidence des centres colorés ($g \sim 2,01$) d'assez faible intensité ($\sim 10 \%$) et de courte vie moyenne (1 j à température ambiante) , mais le reste du spectre RPE obtenu est pratiquement semblable au spectre naturel . Les mêmes centres - observés déjà dans les spectres naturels - seraient donc aussi créés par irradiation artificielle , avec toutefois un rendement radio-paramagnétique vraisemblablement différent .

. L'étude spectroscopique des différents centres paramagnétiques de l'émail dentaire fossile n'a pas constitué l'objet de cette thèse . Les aspects

spectroscopiques obtenus constituent le début d'un travail ultérieur . Ils ont montré qu'une meilleure connaissance de la spectroscopie permettra d'améliorer la précision des résultats de la datation RPE des apatites biologiques . Il est donc essentiel non seulement de caractériser les différents centres paramagnétiques observés , mais aussi de déterminer leur vie moyenne .

. Il est également indispensable de mesurer avec plus de précision la valeur du rendement relatif k (α par rapport aux électrons) , bien que ce facteur ne devrait pas être très différent de celui mesuré (Y. Yokoama , 1981) sur l'apatite des ossements dont la valeur est comprise entre 8 et 12 % .

. Il est important de rappeler que la datation RPE des apatites - de l'émail dentaire fossile comme celle des ossements fossiles - n'est possible que si la durée de minéralisation (ou de fossilisation) est petite devant l'âge du matériau fossile . Il faut en outre que l'uranium (et ses descendants) piégé dans l'apatite lors de la fossilisation n'ait pas subi de nouvelles mobilisations ioniques . Une telle mobilisation ultérieure , défavorisée par l'affinité de l'uranium (vraisemblablement sous la forme uranyle) pour les phosphates , semble bien moins probable pour l'émail (minéralisé à pratiquement 100 %) que pour une partie du squelette osseux fossile dont le degré de minéralisation est bien plus faible (~ 30 %) . Toutefois , l'étude des processus de minéralisation - fossilisation est aussi à entreprendre .

. Il est important de noter aussi que les résultats obtenus dans ce travail , par la datation RPE de l'émail dentaire fossile , présentent une bonne cohérence chronologique et , par conséquent , dans le cas de la Caune de l'Arago , une bonne cohérence stratigraphique . Ainsi l'âge RPE de *CERVUS philisi* estimé par biozonation , d'après Claude Guérin (1983) , à 1,9 Ma est en concordance avec l'âge RPE du sol G de l'Arago (estimé par biozonation à ~ 450 ka) . Ainsi , l'âge RPE proposé (R. Bouchez et al. , 1983) de 1,3 Ma pour *CUVIERONIUS hyodon* est également en excellent accord avec la période chronologique du grand échange de faunes entre Amérique du Nord et Amérique du Sud . En effet , d'après la récente mise au point faite par Christian de Muizon (1984) ce 'Grand - Interchange' se serait produit en trois vagues principales . La première vers 3 Ma pour le passage par exemple de *SUIDAE* et d'*EQUIDAE* vers le Sud et de *GRAVIGRADA* vers le Nord ; la deuxième vers 2 Ma pour le passage de *CANIDAE* , *URSIDAE* et *FELIDAE* vers le Sud ainsi que de *MEGATHERIDAE* vers le Nord ; la troisième vague entre 1,4 et 1,2 Ma pour le passage vers le Nord des paléo-lamas

et vers le Sud des mastodontes - comme le genre *CUVIERONIUS* étudié - . Toutefois , cette cohérence chronologique semble moins bonne pour *CERVUS* . En effet , en prenant ce dernier comme âge étalon ($\sim 1,9$ Ma) , le sol Q de l'Arago serait aussi vieux que ~ 800 ka (pour $k = 10$ %) . Or un tel âge est excessif étant donné que le plancher stalagmitique inférieur de l'Arago - qui se trouve environ un mètre de remplissage au dessous du sol Q - est lui-même certainement plus jeune que 700 ka , puisqu'il se trouve dans la partie récente de la transition paléomagnétique Brunhes - Matuyama . Il se pourrait alors que l'âge de *CERVUS philisi* du site de Saint-Vallier , donné par la biozonation à $\sim 1,9$ Ma , ait été un peu surévalué . Précisons que cet âge a été estimé par comparaison des faunes de Saint-Vallier et de celles du site Le Coupet . C'est ce dernier site qui a été daté par la méthode radioactive $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ar}$, mais compte tenu de la durée biologique moyenne des faunes , le site de Saint-Vallier pourrait être un peu plus récent . La période chronologique du site de Saint-Vallier , d'après les données palynologiques (Michel Girard , 1984) pourrait également être abaissée . Si cette période était prise autour de 1,6 Ma - et il paraît difficile d'adopter un âge plus récent - la densité de spins D_Q/D_V , d'après la figure 25 , conduirait à un âge environ 600 ka pour le sol Q . Il en résulterait (Fig. 26 et 29) une valeur minimale de l'âge T_G du sol G de l'Arago d'environ 400 ka .

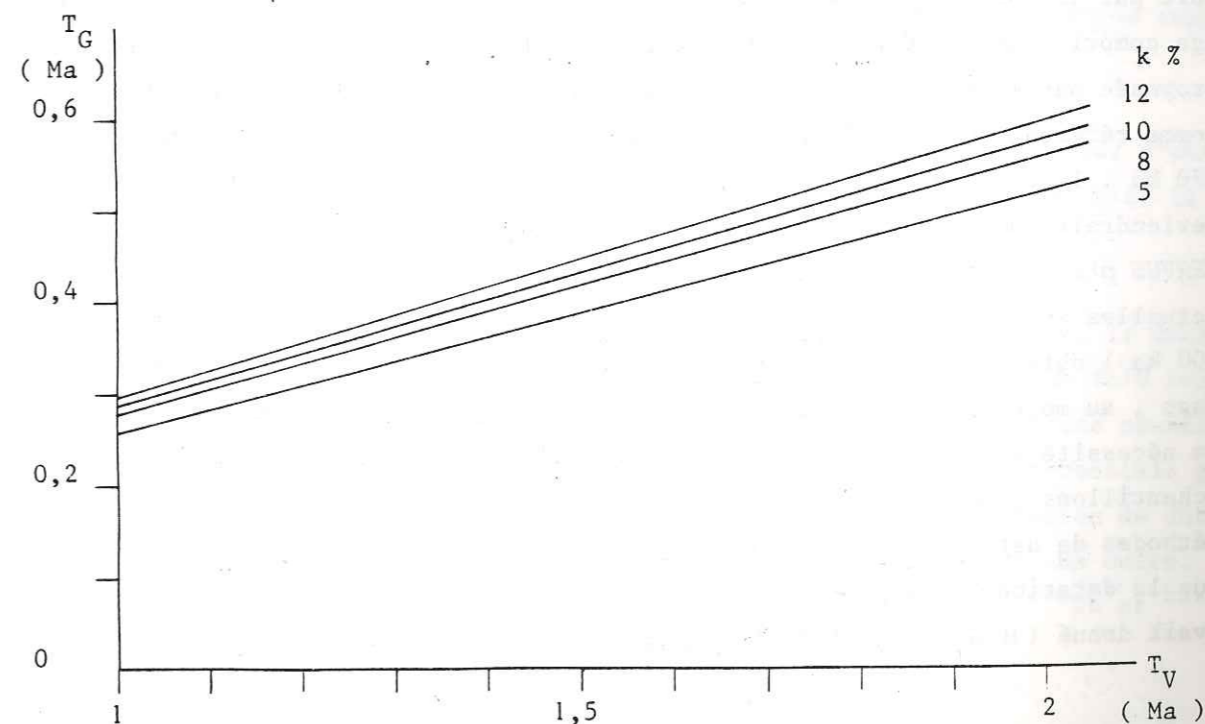


Fig. 29 - Age RPE de *EQUUS mosbachensis* du sol G de l'Arago versus l'âge RPE de *CERVUS philisi* de Saint-Vallier , En fonction du paramètre k .

. Il est dès lors essentiel pour cette méthode RPE comparative d'obtenir d'autres échantillons étalons directement datés par potassium - argon, afin de constituer des étalons d'âge plus fiables. L'expérience avec *CERVUS philisi* du site même de Le Coupet (daté à 1,9 Ma par la méthode radioactive $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$) est en cours. D'autres étalons pourraient également être obtenus sur des sites anciens d'environ 1 Ma et directement datables par exemple par la méthode potassium - argon. Certains sites du Massif Central pourraient convenir, outre le site de Le Coupet. Pourrait convenir également la grotte du Vallonet - site à la fois préhistorique et paléontologique - dont l'âge se trouve au voisinage de la brève inversion paléomagnétique de Jaramillo (Fig. 1) vers 950 ka. Pour des âges plus récents (< 300 ka), une datation 'croisée' RPE - U / Th permettrait une meilleure libération. Par exemple, si le plancher stalagmitique supérieur de l'Arago (daté dans ce mémoire à ~ 120 ka par la méthode radioactive U / Th) pouvait être associé à des restes paléontologiques, leur datation RPE par dosimétrie comparative de spins 'naturels' constituerait une expérience importante. Enfin, un autre étalon pourrait être utilisé en vue d'une datation 'croisée'. Il s'agit de l'échantillon JLM 12 de *EQUUS mosbachensis* provenant du sol Q proche du plancher stalagmitique inférieur de l'Arago. Or, ce plancher a été étudié par de nombreux laboratoires. Ainsi, récemment, en effectuant une datation 'croisée' d'une part par U/Th d'autre part par TL sur la calcite de ce plancher, M.J. Aitken (1984) a proposé un âge compris entre 200 et 400 ka. En admettant pour le sol Q la limite supérieure proposée par Aitken - soit 400 ka - et en considérant l'échantillon JLM 12 comme référence d'âge, l'âge RPE du sol G de l'Arago deviendrait inférieur à 270 ka. Il en résulterait (Figure 29) que l'âge RPE du site de Saint-Vallier deviendrait inférieur à 1 Ma. Une telle valeur, aussi jeune, pour l'âge de *CERVUS philisi* et certainement impossible, compte tenu des connaissances actuelles sur l'évolution biologique des faunes. En conséquence, l'âge (200 - 400 ka) obtenu par M.J. Aitken pour le plancher stalagmitique inférieur de l'Arago, au moyen de la thermoluminescence de la calcite de ce plancher, impose la nécessité d'entreprendre encore de nouvelles expériences sur des mêmes échantillons, en vue d'obtenir un 'croisement' satisfaisant des différentes méthodes de datation. La prolongation de cette étude est d'autant plus nécessaire que la datation RPE de la calcite de ce même plancher inférieur de l'Arago avait donné (H de Lumley ^{et al.} 1981) un âge d'environ 600 ka.

CONCLUSION GENERALE

. L'étude du remplissage de la Caune de l'Arago, demandée par le Professeur Henry de Lumley, a motivé le présent travail. D'abord, la méthode classique de datation $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ d'une formation (carbonatée) récente à l'aide d'une technique de séparation U/Th, suivie de la technique de détection par spectrométrie α , a été renouvelée par l'utilisation de la spectrométrie γ comparative.

Ensuite, une nouvelle méthode de datation RPE, par dosimétrie comparative des spins produits dans l'émail dentaire de mammifères fossiles par la radioactivité naturelle de l'uranium, a été développée dans le domaine chronologique de 0,4 à 2 Ma environ. Enfin, ces deux méthodes ont été appliquées à l'Arago en produisant une bonne concordance chronologique non seulement pour l'Arago, Tautavel, France, mais pour les sites paléontologiques de Saint-Vallier (Drôme, France) et d'Ayusbamba (Cuzco, Pérou) auxquels le site de l'homme de Tautavel a été comparé. Ces résultats ont permis d'élaborer un programme de nouvelles études.

Datation - Ionium par spectrométrie γ . Application à l'Arago.

. Le ^{230}Th -Ionium- de période ~ 75 ka impose une limite chronologique supérieure de ~ 350 ka à la méthode de datation $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

. La datation - Ionium d'un matériau - formation carbonatée, minéral d'une lave volcanique - ayant subi un fractionnement chimique U/Th, exploite le déséquilibre radioactif $\text{I}_0/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, s'il reste ultérieurement clos.

. Les techniques analytiques habituelles de datation - I_0 mesurent le déséquilibre $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ à l'aide d'une séparation chimique ou magnétique Th/U suivie d'une spectrométrie α . Par contre, la présente étude a utilisé une nouvelle technique d'analyse par spectrométrie γ , laquelle a été rendue possible grâce aux progrès récents en instrumentation nucléaire et à la réalisation de détecteurs γ semi-conducteurs en germanium de haute pureté (Ge-HP). En outre, la spectrométrie γ a permis de mesurer directement les activités ^{232}Th et ^{238}U sans avoir recours à une séparation préalable.

Notons que la prise d'un spectre γ d'un échantillon est suffisante, si aucun fractionnement $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ n'a lieu. Ceci est le cas dans un système complètement clos comme une lave volcanique, dans laquelle en général

il y a fractionnement chimique Th/U entre les différents minéraux - magnétite, pyroxène .. - sans fractionnement isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Dans une formation carbonatée spéléologique le fractionnement isotopique semble faible ($\lesssim 10\%$). Il est dû à une dissolution superficielle préférentielle par les eaux naturelles de ^{234}U , lequel a été rendu moins stable par le changement de valence $\text{U}^{\text{VI}} \rightarrow \text{U}^{\text{IV}}$, suite au recul Szilard de la transformation $^{238}\text{U} \xrightarrow{\alpha} ^{234}\text{U}$. Cette dissolution superficielle est en grande partie compensée par une dissolution plus profonde des grains de calcite uranifère, enrichis en ^{238}U , par les eaux naturelles, acidifiées par CO_2 . Ce faible excès de l'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a été mesuré par de nombreux laboratoires. A l'ISN, Jacques Godart l'a de nouveau étudié pour un échantillon (YCP16) du plancher inférieur de l'Arago. Par extraction chimique - sans traceur - de la seule fraction U, suivie d'une mesure par spectrométrie α de $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'un dépôt mince obtenu par évaporation thermique à 2000°C sous vide. La valeur mesurée dans ce travail 1,14 (5%) s'accorde avec les valeurs publiées ($1,10 \pm 0,05$).

. En vue de la datation - $\text{Io}(\gamma)$ de l'Arago, un spectromètre γ (Ge-HP) à bas bruit-de-fond ($\sim 1/100$ ppm équivalent U) et à haute résolution ($\Delta E/E \sim 0,4\%$ pour le pic de 352 keV du dépôt actif - Ra B -) a été réalisé. Sans veto-cosmique, ni veto-compton, sa grande sensibilité ($\sim 10^{-15}$ Curie) est essentiellement due au choix des matériaux à faible activité pour constituer les deux capots (en magnésium sublimé), la canne thermique (en cuivre électrolytique), la cellule de blindage (en cuivre électrolytique et en plomb obtenu par multifusions), ainsi qu'à l'utilisation d'une bulle plastique entourant l'appareillage en vue de réduire les activités parasites transportées par l'air - les gaz (radons ..) et les poussières radioactives de l'environnement -.

. Une dosimétrie γ comparative a ensuite été mise au point. Le spectre γ d'un échantillon naturel en déséquilibre radioactif Th/U a été comparé à celui d'un échantillon de référence en équilibre radioactif, pris comme étalon d'équilibre Th/U et comme étalon de teneur U et Th. Un prélèvement (carotte 2) du calcaire de base de l'Arago a été utilisé pour la réalisation de l'étalon d'équilibre, uranifère et thorifère.

- Les raies photoélectriques γ utilisées dans les spectres γ d'un échantillon S et de l'étalon E couvraient le domaine d'énergie de 50 à 700 keV environ :

$$\left\{ \begin{array}{l} - u = 63 \text{ keV } (^{234}\text{Th}). \\ - r = 186 \text{ keV } (^{226}\text{Ra} + ^{235}\text{U}). \\ - d = (295 + 352 + 609) \text{ keV du dépôt actif } ^{214}\text{Pb}, ^{214}\text{Bi}. \end{array} \right.$$

auxquelles il faut ajouter les deux raies γ voisines, bien séparées :

$$\left\{ \begin{array}{l} - p_1 = 238,6 \text{ keV } (^{214}\text{Pb}). \\ - p_2 = 241,9 \text{ keV } (^{214}\text{Pb}). \end{array} \right.$$

permettant une mesure ($\sim 5\%$) du rapport d'activité $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, et donc de rejeter tout échantillon trop contaminé en thorium - $(^{232}\text{Th})/(^{238}\text{U}) > 5\%$. Des analyses préliminaires avaient déjà permis de rejeter les prélèvements très contaminés : concentration en phases argileuses détritiques ($> 0,1\%$), teneur en oxydes métalliques Fe, Mn (> 100 ppm), teneur en CaCO_3 ($< 99\%$).

- Le spectre γ d'un échantillon S de teneur U en uranium, peu contaminé en ^{230}Th détritique - $(^{230}\text{Th})/(^{232}\text{Th}) > 20$ -, est alors caractérisé par trois activités (u_S , r_S et d_S). Le taux de comptage de ces 3 activités en (c/heure. ppmU) est respectivement pour un échantillon S et l'étalon (de teneur U_S et U_E):

$$\left. \begin{array}{l} u_S \propto U_S \\ u_E \propto U_E \end{array} \right\} \sim 6,5 \frac{\text{c/h}}{\text{ppm U}}$$

$$\left. \begin{array}{l} r_S \propto U_S (0,575 \alpha + 0,425) \\ r_E \propto U_E \end{array} \right\} \sim 14 \frac{\text{c/h}}{\text{ppm U}}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_S \propto U_S \alpha \\ d_E \propto U_E \end{array} \right\} \sim 85 \frac{\text{c/h}}{\text{ppm U}}$$

$\alpha = (1 - e^{-\lambda t})$, taux d'accumulation de Io dans ^{238}U , est la grandeur essentielle à déterminer pour obtenir l'âge - $\text{Io}(\gamma)$ de l'échantillon S.

- La dosimétrie γ comparative a consisté à mesurer d'abord le rapport des teneurs en U :

$$\frac{u_S}{u_E} = \frac{U_S}{U_E}$$

La teneur $U_E = 2,5$ ppm U (référence) a été déterminée (sur 5g) par activation neutronique.

La teneur $U_S \sim 0,35$ ppm pour l'échantillon YCP36 de la formation supérieure de l'Arago a également été déterminée (sur 5 g) par activation neutronique. Permettant ainsi une double analyse de la teneur relative (U_S/U_E) de l'échantillon YCP36, à la fois par activation neutronique et par spectrométrie γ :

YCP36	activation neutronique	spectrométrie γ
$\frac{U_S}{U_E}$ (%)	20 ± 2	$22,5 \pm 1$

La possibilité de mesurer la teneur relative (U_S/U_E) par une autre technique que la spectrométrie γ est importante à considérer. Elle permet d'éviter la mesure de l'activité u du pic 63 keV (^{234}Th), quand la teneur en U de l'échantillon devient trop faible pour le spectromètre γ actuel.

- La dosimétrie γ comparative consiste ensuite à mesurer l'équilibre radioactif de l'échantillon S relatif à l'étalon E en équilibre ($\alpha = 1$) :

$$\left(\frac{d_S}{d_E}\right) = \left(\frac{U_S}{U_E}\right) \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

La précision du rapport (d_S/d_E) est $\sim 1\%$ (1σ) pour une teneur $U_S \sim 0,5$ ppm et ~ 3 semaines de comptage. La précision de la teneur relative (U_S/U_E) est beaucoup plus faible, $\sim 5\%$ (1σ) pour une teneur de 0,5 ppm.

. La faible précision relative de l'activation neutronique s'est heurtée au problème de dispersion géochimique de U dans un échantillon (5g contre 150 g en dosimétrie γ).

. La faible précision de la dosimétrie γ provient actuellement du fond continu cosmique vers 63 keV relativement intense (~ 1 ppm U) - alors que le fond de raie vers 63 keV reste très faible ($\sim 1/100$ ppm U) -.

. L'incertitude sur la mesure précise de ce fond continu -estimé à $\sim 0,3$ ppmU - diminue la précision de u_S pour $U_S \lesssim 0,5$ ppmU. Un effort doit donc être fait pour diminuer ce bruit-de-fond continu d'origine cosmique par la mise en place d'un veto-cosmique.

. Une compensation par une durée de comptage plus grande que ~ 3 semaines n'est pas actuellement possible. Sur 8 mois environ de fonctionnement quasi-ininterrompu, en moyenne 1 coupure de courant par quinzaine a été enregistrée. Un effort pour réaliser l'autonomie électrique de l'appareillage est en cours d'étude.

. Une fuite éventuelle de radon, hors des boîtes en plexiglass contenant les 150 g de poudre d'un échantillon ou de l'étalon, a été mesurée à partir du troisième rapport (r_S/r_E) des pics de 186 keV, tenant compte de la mesure précédente du taux α d'accumulation :

$$\left(\frac{r_S}{r_E}\right) = \frac{42,5}{100} \left(\frac{U_S}{U_E}\right) + \frac{57,5}{100} \left(\frac{d_S}{d_E}\right)$$

La précision pour évaluer une telle fuite dépend principalement de celle du rapport des teneurs en U. Actuellement elle est $\sim 5\%$ pour $U_S \sim 0,5$ ppm U et 3 semaines de comptage. Un croisement des données (r/d), indépendant du rapport des teneurs, permet d'obtenir un contrôle supplémentaire de leur cohérence.

. L'application à la Caune de l'Arago a donné les résultats suivants :

Formation	Echantillon	U	Th	$\frac{(^{230}\text{Th})}{(^{232}\text{Th})}$	$\frac{(^{234}\text{U})}{(^{238}\text{U})}$	Age - I_0 (γ) ka
		ppm	ppb			
Calcaire urgonien	Etalon UO3	2,5	125	—	1,0	En équilibre
Supérieure	YCP36	0,5	65	22	1,10	120 (10%)
Intermédiaire	YCP4	0,8	800	~ 3	—	non datable
	YCP34	0,35	140	~ 5	—	(contaminé)
Inférieure	YCP16	1,6	175	26	1,14	> 350

Datation RPE d'émail dentaire de mammifères fossiles -

. La datation RPE, comme la datation TL, exploite les effets de la radioactivité naturelle, celle de l'uranium surtout. Les désintégrations naturelles des familles de l'uranium déposent une dose annuelle d'énergie ($\sim 0,1$ à 1 rad/an) qui varie peu en fonction du temps écoulé, si le système est clos. Les périodes chronologiques exploitables varient suivant le matériau - calcite, apatite, quartz ... Elles dépendent de la durée de vie moyenne des 'spins' électroniques produits - défauts cristallins, vacances électroniques, électrons piégés, ion-molécules ... La durée ^{de vie} des centres qui sont utiles pour la datation doit être assez longue devant l'âge à mesurer. Pour un site d'âge ~ 1 Ma, leur durée devrait être au moins quelques dizaines de Ma.

. Alors que la datation TL dose la lumière TL naturelle produite par une élévation de température suffisante - 260°C pour les dosimètres TL de Ca SO_4 : Dy par exemple - par comparaison avec la lumière TL produite après une exposition artificielle connue. Par contre, la datation -RPE peut doser directement le nombre de 'spins électroniques' produits par l'irradiation naturelle reçue (archéologique ou géologique).

. La datation RPE a été jusqu'ici utilisée sur différents matériaux : le quartz, l'apatite des ossements et la calcite.

. La datation - RPE des ossements fossiles a parfois été pratiquée avec succès. Toutefois, les ossements fossiles sont souvent contaminés par des dépôts et une minéralisation d'oxydes métalliques Fe, Mn, très magnétiques, lesquels masquent les fines raies paramagnétiques des spins électroniques.

. Par contre, le spectre -RPE de l'émail dentaire de mammifères fossiles est souvent exempt de toute contamination Fe, Mn. L'apatite de l'émail occupe pratiquement 100% du matériau, alors que l'apatite formant la structure des ossements n'en occupe environ que 30%, laissant un grand volume disponible pour les dépôts de minéraux amenés par les eaux naturelles lors de la minéralisation jusqu'à la fossilisation finale. Le milieu constitué par l'émail fossile forme donc un système relativement plus fermé que celui des ossements fossiles.

. Le spectre d'absorption RPE obtenu avec l'émail a été observé pratiquement identique pour les différents mammifères fossiles analysés :

- EQUUS mosbachensis de la Caune de l'Arago.
- CERVUS philisi valliensis du site paléontologique de Saint-Vallier.
- CUVIERONIUS hyodon du site paléontologique d'Ayusbamba (Pérou).

Cette homologie des spectres RPE est remarquable. Elle semble indiquer une homologie dans la structure et la composition de l'émail de différents mammifères étudiés.

. Le spectre RPE des apatites de l'émail fossile est certainement complexe. Il semble qu'une faible ($< 10\%$) partie de ce spectre pourrait être due à des restes organiques disparaissant à $\sim 280^\circ\text{C}$ après quelques heures d'élévation de température dans l'air. Par contre, la plus grande partie du spectre subsiste après un recuit de quelques heures à 310°C , indiquant une durée de vie des centres paramagnétiques concerné extrêmement grande devant les âges considérés.

. Des expositions artificielles au ^{60}Co ($\sim 0,7$ M.rad/h) ont montré une quasi-linéarité de réponse RPE jusqu'au-delà de 10 M.rad. Toutefois, étant donnée l'énorme différence entre la durée (~ 15 h) de l'exposition artificielle et celle (~ 1 Ma) de l'exposition naturelle géologique, la méthode des expositions artificielles additives n'a pas été utilisée.

. La dosimétrie RPE des spins naturels de différents échantillons (de poids 10 à 100 mg chacun et non réduits en poudre afin de conserver l'orientation naturelle des fibres d'apatite) a donné les résultats suivants :

Site	Mammalia	Sol	Spins D_S $\times 10^{16}/\text{g}$
Saint-Vallier	CERVUS philisi	-	40
Ayusbamba	CUV. hyodon	-	12
Arago	E. mosbachensis	Q G	6,2 2,0

. La dose annuelle (rad/an) a été calculée à partir de la teneur en radioéléments naturels (U, Th, K) dans l'émail, la dentine sous-jacente et dans les sédiments de l'environnement, ainsi qu'à partir d'une estimation de la dose cosmique. Noter que la teneur en U dans la dent est considérable : 5 à 125 ppmU, fournissant la majeure partie de l'exposition naturelle.

Site	Mammalia	U (ppm)			dose (rad/an) k ~ 8%
		Email	Dentine	Sol	
Saint-Vallier	C. philisi	25	96	1,5	1,2
Ayusbamba	C. hyodon	5	85	2,5	0,65
Arago	Q	4,3	25	6,2	0,50
	G	3,0	1,5	3,7	0,24

Dans ce tableau le rendement paramagnétique électronique des particules α relatif aux électrons (photons) a été pris égal à $k \sim 8\%$. Il correspond d'une part à la valeur limite inférieure publiée pour les apatites des ossements, et d'autre part à la valeur limite supérieure compatible avec l'âge ($\sim 1,6$ Ma) du site de Saint-Vallier. Une valeur $k < 8\%$ conduirait à un âge de Saint-Vallier encore inférieur à 1,6 Ma incompatible avec l'échelle chronologique des biozones.

. Si la densité D_S des spin électronique s'est accumulée proportionnellement à l'exposition naturelle, c'est-à-dire si le système est resté clos et l'environnement stable depuis la fossilisation des dents des différents mammalia analysés, alors il existe une relation linéaire entre D_S et d :

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l}
 \text{St-Vallier} : D_V = R T_V d_V \\
 \text{Ayusbamba} : D_A = R T_A d_A \\
 \text{Arago Q} : D_Q = R T_Q d_Q \\
 \text{Arago G} : D_G = R T_G d_G
 \end{array} \right\} \\
 \text{unités} \quad \left(\text{densité} \right) \left(\frac{\text{dens}}{\text{Mrad}} \right) (\text{Ma}) \left(\frac{\text{rad}}{\text{an}} \right)
 \end{array}$$

- Le rendement paramagnétique électronique pour les électrons conserve vraisemblablement la même valeur R (en $10^{16} \frac{\text{spins}}{\text{g}}/\text{M.rad}$) pour les différentes espèces de mammalia, puisque leur spectre RPE est homologue.

- Les densités D_S de spin et les doses d annuelles étant connues, il vient :

$$\begin{array}{l}
 \text{St-Vallier} : 33,3 = R T_V \\
 \text{Ayusbamba} : 18,5 = R T_A \\
 \text{Arago Q} : 12,4 = R T_Q \\
 \text{Arago G} : 8,3 = R T_G
 \end{array}$$

$$\text{Unité} : \left(\frac{\text{densité}}{\text{rad/an}} \right) = \left(\frac{\text{densité}}{\text{M.rad}} \right) (\text{M.a})$$

La valeur de R étant inconnue.

. Une cohérence chronologique entre les 4 sites a été obtenue avec $R \sim 20$ (10^{16} spins/g. Mrad). L'âge-RPE (émail) de ces sites est alors :

Site	Mammalia	Age-RPE (émail) (Ma)
Saint-Vallier	CERVUS philisi	1,6
Ayusbamba	CUVIERONIUS hyodon	0,92
Arago Q	EQUUS mosbachensis	0,62
Arago G		0,41

- Une remontée de l'âge de Saint-Vallier aboutirait à un âge d'Arago Q vite incompatible, étant donné que le sol Q est à ~ 1 m. au-dessus du plancher inférieur et que ce dernier est certainement inférieur à 0,7 Ma limite de l'inversion paléo-magnétique de Matuyama.

- La précision des valeurs d'âge-RPE (émail) a été estimée à environ 10%.

Programme de nouvelles études - La méthode (I α γ) -

. Chaque prélèvement de formation carbonatée devra, si possible, être suffisamment épais (~ 30 cm). Les premiers centimètres constituant la couche de surface -en général contaminée ou chimiquement remaniée- pourront ainsi ne pas être utilisés améliorant d'autant la qualité de l'échantillon (faible teneur en éléments détritiques). Il convient aussi de réaliser plusieurs prélèvements dans une même formation carbonatée, effectués perpendiculairement au dépôt si possible à différentes profondeurs, par exemple par carottage. La comparaison de leur spectre γ permettra de visualiser une éventuelle cohérence stratigraphique. L'âge proposé pour la formation carbonatée sera évidemment d'autant plus sûr qu'une telle cohérence se manifestera. Afin d'améliorer la qualité des prélèvements étudiés, outre le tri mécanique utilisé dans cette étude, des essais de fractionnement (parties détritiques - calcite uranifère) devront être entrepris. Il conviendra toutefois d'éviter toute méthode de séparation chimique pouvant entraîner un nouveau déséquilibre radioactif de la famille de l'Uranium. Par exemple, la purification par élutriation devra être essayée.

. De nouveaux matériaux pourront aussi être étudiés. Par exemple les minéraux contenus dans les laves volcaniques. Il conviendra alors d'améliorer encore la sensibilité du spectromètre vers 63 keV. Il est en effet difficile d'obtenir la quantité de 150 grammes utilisés avec le spectromètre actuel. Une nouvelle géométrie de l'échantillon favorisant la partie frontale du détecteur (angle solide plus grand, épaisseur des différents écrans plus faible) devra être étudiée. Il conviendra aussi de réduire la distance échantillon-cristal Ge. Enfin, pour augmenter la précision de l'activité α du ^{234}Th , la mise en place d'un dispositif veto-cosmique devra être réalisée. La nécessité d'entreprendre des comptages de durée ~ 1 mois impose de réaliser une autonomie électrique de l'appareillage, étant donnée la fréquence (1/15 j.) des coupures observées. Cette autonomie, dans l'immédiat, est prioritaire.

La méthode RPE -

- De nombreuses études sont encore nécessaires pour rendre cette méthode plus fiable. En premier lieu, l'étude spectroscopique des différents centres paramagnétiques créés par irradiation naturelle ou artificielle est primordiale. Elle devra constituer un nouveau travail de recherche. La caractérisation des différentes populations de spin et la détermination de leur durée de vie moyenne permettra de prendre éventuellement en compte les centres de longue vie. En outre, les mesures de rendement radioparamagnétique R et du rendement relatif k, en fonction du débit de dose, sont importantes à entreprendre. Ces mesures devraient permettre la comparaison des effets des irradiations, naturelle et artificielle, en vue d'utiliser la technique des doses additives.
- La datation-RPE comparative présentée dans cette Thèse nécessite d'utiliser des sites paléontologiques de référence bien calés stratigraphiquement et chronologiquement. Un tel étalonnage 'croisant' diverses méthodes géochronométriques (U/Th, RPE et TL, K/Ar, traces de fission) permettra d'établir une échelle chronostratigraphique. Cette étude permettra aussi de préciser la limite chronologique supérieure qui s'étend vraisemblablement au-delà du Pliocène. Quant à la limite chronologique inférieure elle est limitée par la sensibilité du spectromètre RPE. Il semble toutefois que l'on puisse atteindre environ 80000 ans. Il serait alors possible d'effectuer une mesure de datation croisée avec la nouvelle méthode de datation - ^{14}C .
- L'étude de la fossilisation de l'émail dentaire (temps de fossilisation, stabilisé vis-à-vis des remaniements ioniques) est particulièrement importante à entreprendre. Elle permettra de confirmer ou non le modèle utilisé lors de cet essai. En outre, la durée de fossilisation pourrait être assez grande pour nécessiter une correction lors de la datation de sites paléontologiques ou préhistoriques récents. Il apparaît aussi nécessaire de contrôler l'évaluation de la dose annuelle -effectuée d'après les teneurs U, Th et K- et notamment la contribution des rayons γ et des rayons cosmiques par une dosimétrie directe, grâce par exemple à des dosimètres ($\text{Ca SO}_4 : \text{Dy}$) à mettre en place sur le site même.

Annexe 1 - Multiplicité γ de la famille ^{238}U .

Rappelons que deux solutions sont envisageables pour réduire la composante continue des spectres γ : soit un dispositif anticosmique, soit un dispositif anti-Compton. Toutefois ce dernier dispositif atténuerait certains pics de pleine énergie si les rayonnements γ correspondants sont liés, par multiplicité, à d'autres rayonnements γ . Les principaux nuclides de la famille ^{238}U concernés par ces phénomènes de multiplicité sont essentiellement ^{214}Pb et ^{214}Bi . Les schémas de niveaux correspondants à ces deux nuclides sont présentés ci-dessous.

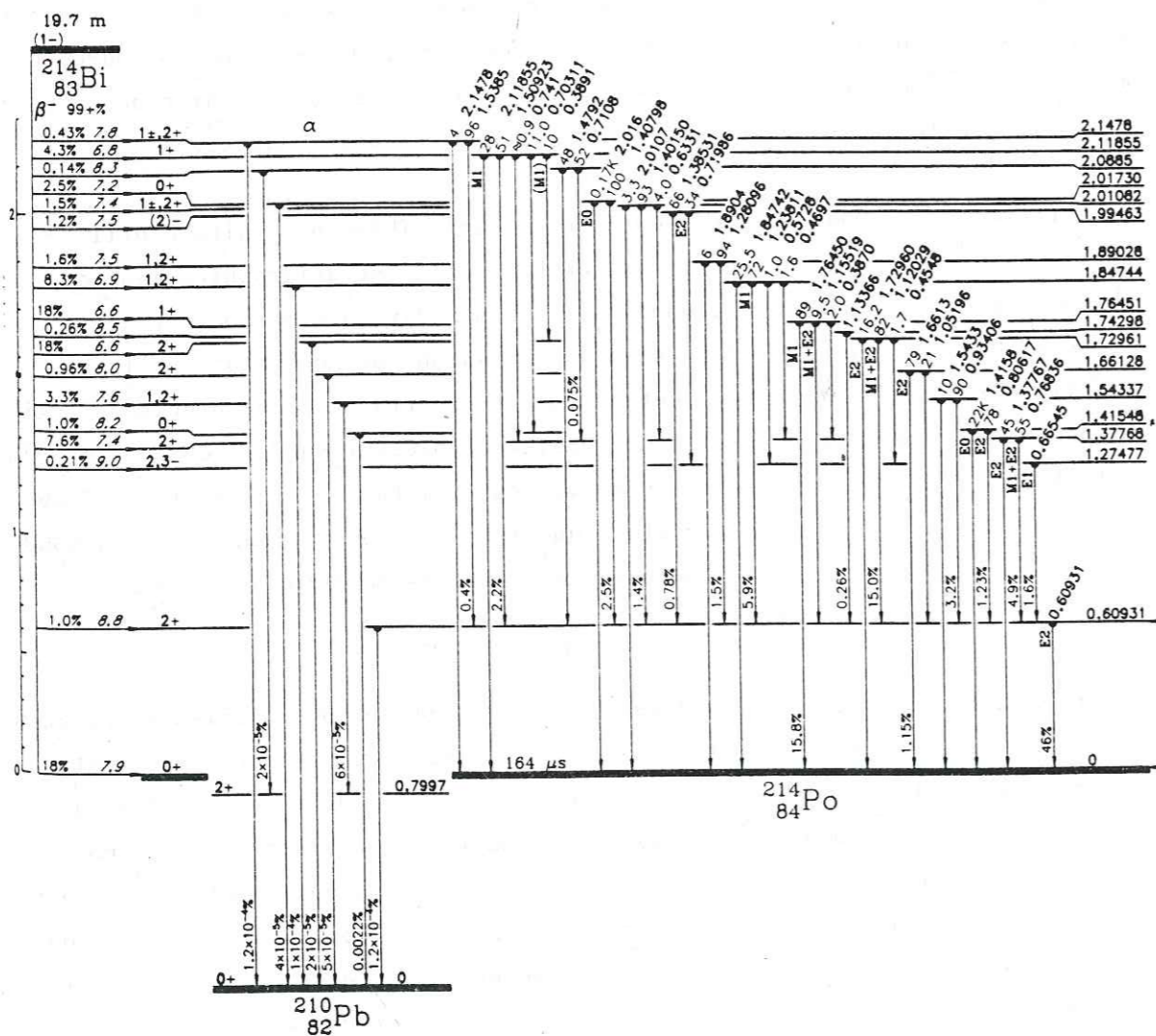


Schéma des transitions γ induites au cours de la désintégration de ^{214}Bi (M.C. Lederer et al., 1978)

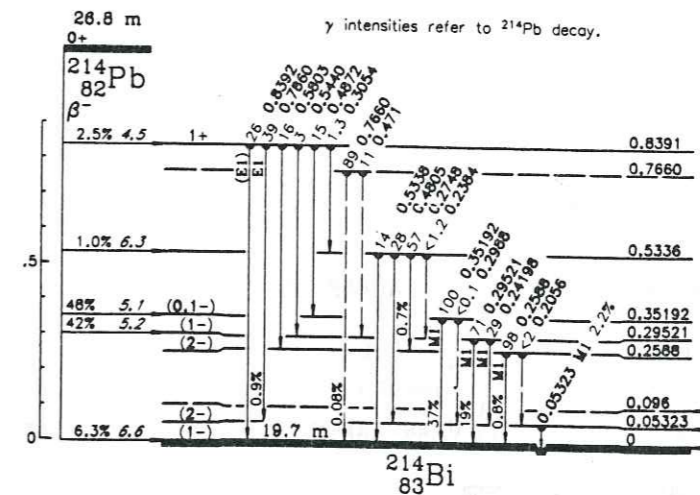


Schéma des transitions γ induites au cours de la désintégration de ^{214}Pb (M.C. Lederer et al., 1978)

En fait, compte tenu des rapports d'embranchement, seul devrait subir une atténuation sensible le pic correspondant à une énergie de 609 keV (^{214}Bi) puisque le rapport d'embranchement direct pour ce niveau d'énergie n'est que 1%. Par contre les rayonnements γ de ^{214}Pb ne devraient pas subir d'atténuation notable. En conséquence, un dispositif anti-Compton serait une bonne solution pour réduire la composante continue des spectres γ puisque seule le pic correspondant au rayonnement de 609 keV du dépôt actif est amoindri, les autres rayonnements γ du dépôt actif restants inchangés, notamment les pics correspondants aux rayonnements γ de 295 et 352 keV.

Annexe 2 Calcul d'activité

L'activité (en désintégration par minute) a été calculée pour une concentration de une partie (poids) par million et par gramme de matière. L'activité a été exprimée ainsi :

$$A_i = \lambda_i N_i = \frac{\ln(2)}{T_i} p_i \frac{c}{M} N_0$$

- avec : A_i : activité du nuclide i (dés. / min . g . ppm)
- λ_i : constante radioactive du nuclide i (min^{-1})
- N_i : nombre de noyaux du nuclide i
- T_i : période radioactive du nuclide i (min.)
- p_i : pourcentage isotopique du nuclide i
- c : concentration de l'élément (ppm).

M : masse moléculaire (g)

N_o : nombre d'Avogadro 6,022169 10²³ mol.⁻¹

. Pour l'uranium naturel , avec les données suivantes :

M = 238,029 Ref. 1

P₂₃₈ = 99,27 % T₂₃₈ = 4,468324 10⁹ a Ref. 2

P₂₃₅ = 0,72 % T₂₃₅ = 7,04 10⁸ a Ref. 2

l'activité des nuclides ²³⁸U et ²³⁵U est alors pour une concentration de 1ppm/g

A₂₃₈ = 0,7407 dpm/g.ppm

A₂₃₅ = 0,0341 dpm/g.ppm

. Pour le thorium , avec les données suivantes :

M = 232,0381 Ref. 1

P₂₃₂ = 100 % T₂₃₂ = 1,411 10¹⁰ a Ref. 2

l'activité du thorium pour une concentration de un ppm par gramme est égale à :

A₂₃₂ = 0,2424 dpm/g.ppm

Ref. 1. Handbook of Chemistry and Physics 1976

Ref. 2. M.C. Lederer et al. 1978

Annexe 3 Calcul de a et b .

L'aire r du pic d'énergie E ~ 186 keV , est due pour a% à ²²⁶Ra et pour b% à ²³⁵U .

Cette aire peut se mettre sous la forme :

$$r = \rho_{186} (\lambda_{235}^{235}\text{U} I_{235} + \lambda_{226}^{226}\text{Ra} I_{226})$$

avec : ρ_{186} : rendement photoélectrique global pour l'énergie E ~ 186 keV .

λ_i : constante radioactive du nuclide i .

I_i : intensité du rayonnement γ d'énergie E ~ 186 keV , pour 100 désintégrations du nuclide i .

Pour un échantillon en équilibre radioactif ($\lambda_{226}^{226}\text{Ra} = \lambda_{238}^{238}\text{U}$) r s'écrit :

$$r = \rho_{186}^{238}\text{U} (\lambda_{235}^{235}\text{U}/^{238}\text{U} I_{235} + \lambda_{238}^{238}\text{U} I_{226}) = \rho_{186}^{238}\text{U} \Sigma$$

et donc $a = 1/\Sigma \lambda_{238}^{238}\text{U} I_{226}$ et $b = 1/\Sigma \lambda_{235}^{235}\text{U}/^{238}\text{U} I_{235}$

avec $I_{226} = 3,5\%$; $I_{235} = 56,1\%$ (ref. D.G. Olson 1983) et $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,72/99,275$

il vient : a ~ 57,5 % et b ~ 42,5 %

REFERENCES

- . AITKEN (Martin J.) - "Physics and archeology" - Clarendon Press - Oxford , 1961 , rééd. 1974 , p. 85-130.
- . AITKEN (Martin J.) and DEBENHAM (Nicholas C.) - "Thermoluminescence dating of stalagmite calcite ." - "Archaeometry " (Oxford University) - 26 , 2 , 1984 , p. 155-170.
- . BELL (W.T.) - "Thermoluminescence dating : radiation dose rate data ." - "Archaeometry " (Oxford University) - 21 , 2 , 1979 , p. 243-245 .
- . BISCHOFF (James L.) and ROSENBAUER (Robert J.) - "Uranium series dating of human skeleton remains from the Del Mar and Sunnyvale sites , California ." - "Science " - 213 , 1981 , p. 1003-1005.
- . BISCHOFF (James L.) and ROSENBAUER (Robert J.) - "Uranium series dating of bones and carbonate deposits of the Caune de l'Arago at Tautavel ." - In "Colloque international du C.N.R.S. (Tautavel) " - pré tirage , 1981 , p. 327-347 .
- . BONEL (Gilbert) - "Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites ." - "Annales de Chimie " - Paris , 1972 , t. 7 , p. 65-88 et 127-144 .
- . BOUCHEZ (Robert) et al. - "Datations de planchers stalagmitiques de la Caune de l'Arago par spectrométrie γ des radioéléments de la famille ²³⁸U ." - In "Colloque international du C.N.R.S. (Tautavel) ." .
- . Bouchez (Robert) et al. - "Datation par spectrométrie RPE d'émail dentaire fossile dans le domaine de 50000 ans à plusieurs Ma ." - "Premier Symposium International de Bordeaux , Septembre 1983 ." - Centre de Recherche Interdisciplinaire d'Archéologie Analytique , Maison des Sciences de l'Homme , Talence DU 33405 .
- . BOUT (Pierre) - "The contribution of the volcanic Massif Central of France to European Quaternary chronology ." - In "After the Australopithecines " - Mouton - Paris , 1975 , p. 911 .
- . BRIERE (Roseline) , LEMAIRE (Henri) et RASSAT (André) - "Radicaux libres stables pipéridiniques ." - "Bull. Soc. Chim. France " - 1965 , p. 3263-3273 .
- . BROWN (Georges) - "X-ray identification and crystal structures of clay minerals , other minerals . - Mineralogical society (41 Queen's gate , London , SN7) - 1972 , p. 482 .
- . CAMP (David C.) et al. - "Low background Ge(Li) detector systems for radioenvironmental studies " - " Nuclear instruments and methods " - 117 , 1974 , p. 189-211 .
- . CANNIERE (P. de) - "Essai de datation par RPE de concrétions calcaires originaires de Tautavel ." - Mémoire présenté à l'Université Catholique de Louvain la Neuve (Belgique) . Faculté des Sciences , Laboratoire de chimie nucléaire et inorganique .

- . CHALINE (Jean) .- " *Le Quaternaire . L'histoire humaine dans son environnement* ." - Doin Editeur - Paris - 1972 , p. 238-248 .
- . COLBERT (Edwin H.) .- " *Evolution of the vertebrates . A history of the backboneed animals through times* ." - Wiley - third édition - 1982 , p. 6-13 .
- . Colloque International du CNRS : "Datations absolues et analyses isotopiques en préhistoire . Méthodes et limites . Tautavel , Juin 1981 .
- . DESCOURS (Solange) et al. .- "Etude par RPE des radicaux libres créés sous irradiation dans certaines substances organiques . Application en dosimétrie de la mesure des radicaux libres créés dans l'aniline ." - "Rapport CEA R3913 ." - CEN/Saclay , Gif - sur- Yvette . 1970 .
- . DOI (Y.) et al. .- " Analyse of paramagnetic center in X-ray irradiated enamel bone and carbonate containing hydroxy-apatite by ESR ." - " *Calcified tissue International* ." - 18 , 1970 , p. 107-112 .
- . ELLIOTT (J.C.) , MACKIE (T.E.) and YOUNG (R.A.) .- " Monoclinic Hydroxyapatite ." - " *Science* ." - 180 , 1973 , p. 1055-1057 .
- . ERDTMAN (G. Von) und SOYKA (W.) .- " *Die γ lienen der radionuklides* ." - 1974 .
- . GIRARD (Michel) .- communication privée . (1984)
- . GUERIN (Claude) .- " Première biozonation du Pléistocène européen . Principal résultat biostratigraphique de l'étude des Rhinocerotidae (mammalia , perissodactyla) du Miocène terminal du Pléistocène supérieur d'Europe occidentale ." - " *Geobios* ." - Lyon - n° 45 , fasc. 4 , 1982 , p. 593-598 .
- . GUERIN (Claude) .- communication privée . (1983)
- . HAISSINSKY (M.) .- " *La chimie nucléaire et ses applications* ." - Masson , Paris - 1957 , p. 241-255 .
- . *Handbook of Chemistry and Physics* . - CRC Press - 56th Ed. 1976 .
- . HARMAN (R.S.) et al. .- Uranium series dating of Speleothems ." - " *Bull. of the National Speleological Society* ." - 37 , 2 , 1975 , p. 21-33 .
- . HUBERT (Ph.) et al. .- "Mesures de bruit de fond γ au laboratoire souterrain de Modane ." - Rapport int. CEN/Bordeaux-Gradignan .
- . HUHEEY (James E.) .- " *Inorganic Chemistry* ." - Harper and Row - New-York - 3^d Ed. 1983 , p. 904-915 .
- . Mc KAY (H.A.C.) .- " *Principles of Radiochemistry* ." - Butterworths - London - 1971 , p. 267-273 .
- . KIGOSHI (K.) .- "Alpha recoil ^{234}Th . Dissolution into water and the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in Nature ." - " *Science* " - 193 , 1971 , p. 47 .

- . KOPPER (J.S.) and CREER (K.M.) .- "Magnetostratigraphy of the deposits of the Caune de l'Arago at Tautavel ." - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . LABEYRIE (Jacques) et LALOU (Claude) .- "Limits and hopes of the U-Th methods ." - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . LALOU (Claude) et HOANG (Chi Trach) .- "Problems connected with the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of the cave deposit of the Caune de l'Arago at Tautavel ." - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . LAMBERT (G.) .- " La radioactivité atmosphérique ." - " *La Recherche* " - 157 , 1984 , p. 938-948 .
- . LANGMUIR (Donald) .- " Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits ." - " *Geochim. et Cosmochim. acta* " - 42 , 1978 , p. 547-569 .
- . LANGMUIR (Donald) and HERMAN (Janet S.) .- "The mobility of thorium in natural waters at low temperature ." - " *Geochim. et Cosmochim. acta* " - 44 , 1980 , p. 1753-1766 .
- . LEDERER (C. Michael) et al. .- " *Tables of Isotopes* " - Wiley Interscience - 7th Ed. 1978 .
- . LEWIS (S.R.) and SHAFRIR (N.H.) .- "Low level Ge(Li) Gamma-ray spectrometry in marine radioactivity studies ." - " *Nuclear Instruments and Methods* " - 93 , 1971 , p. 317-332 .
- . LUMLEY (Henry de) .- "Cadre chronologique absolu . Paléomagnétisme, chronologie paléontologique et botanique , esquisse paléoclimatique , séquences culturelles ." - In : " *La Préhistoire française* " - Paris - 1976 , p. 5-23 .
- . LUMLEY (Henry de) , YOKOAMA (Y.) , PARK (Y.C.) et FOURNIER .- "Bilan des datations du remplissage de la Caune de l'Arago à Tautavel ." - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . MEADOWS (J.W.) et al. .- "Half life of ^{230}Th ." - " *Physical Review C* " - 22 , 2 , 1980 , p. 750 .
- . MUIZON (Christian de) .- Cours effectué à l'Ecole Internationale 'Multiciencias 1984' à Cusco (Pérou) .
- . NALDRETT (Stanley N.) .- "Half life of Rhenium : geologic ages and cosmologic ages ." - " *Canadian Journal of Physics* " - 62 , 1 , 1984 , p. 15 .
- . NGUYEN (Phy Hao) .- " Thermoluminescence du corail . Contribution aux recherches en datation par T.L. " - Thèse présentée à l'Université de Bordeaux I - 1978 .
- . OLSON (Dale G.) .- " Gamma intensities for ^{226}Ra and daughters and ^{235}U ." - " *Nuclear Instruments and Methods* " - 206 , 1983 , p. 313-316 .

- . PERINET (Gaston) .- "Etude par diffraction X de la structure des ossements fossiles " - "Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. " LXXXII , 1959 , p. 31-43 et 105-121 .
- . REUS (U.) and WESTMEIER (W.) .- "Catalog of γ rays from radioactive decay ." - "Atomic Data and Nuclear Data Tables" - Academic Press - 29 , 2 , 1983 .
- . SAINT-BLANQUAT (Henry de) .- "Les climats étranges des premiers âges ." - "Science et Avenir " - 449 , 1984 , p. 50-57 .
- . SCHOTZIG (U.) and DEBERTIN (K.) .- "Photoemission probabilities per decay of ^{226}Ra and ^{232}Th in equilibrium with their daughter products ." - "Int. Jour. Appl. Rad. Inst. " - 34 , 2 , 1983 , p. 533-538 .
- . SEMAH (François) et BIQUAND (Daniel) .- "Difficultés de l'étude paléomagnétique d'un remplissage de grotte : exemple de la Caune de l'Arago à Tautavel ." - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . SHAPIRO (Jacob) .- "Radiation Protection" - Cambridge Harvard University Press - 2^d Ed. 1981 , p. 297-298 et 363-365 .
- . SIEGBAHN (Kai) .- " Appendix 1 : γ ray attenuation coefficient ." - " α , β , γ Ray Spectroscopy " - North Holland Publishing Company - 5th Ed. 1968 , p. 363-365 .
- . THURBER (Th.) .- " Natural variation in the ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and investigation of the potential of ^{234}U for Pleistocene chronology ." - Thesis - Columbia Univ. Press 1964 .
- . TUREKIAN (K.K.) and NELSON (E.) .- "Uranium decay series dating of the travertines of the Caune de l'Arago (France) " - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . YOKOAMA (Yuji) and NGUYEN (H.V.) .- "Datation directe de l'Homme de Tautavel par la spectrométrie γ non destructive du crâne fossile Arago XXI ." - "Compt. Rend. Acad. Sci. " - Paris - 292 , série III , 1980 , p. 741-744 .
- . YOKOAMA (Y.) et al. .- "Datation par la résonance de spin électronique des ossements de la Caune de l'Arago ." - In : Coll. Int. CNRS, 1981 .
- . ZELLER (Edward J.) .- " Radioactive dating and methods of low level conting ." - " I.A.E.A. " - Vienna - 1967 , p. 531-539 .

DERNIERE PAGE D'UNE THESE

3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ

Vu les dispositions de l'arrêté du 16 avril 1974,

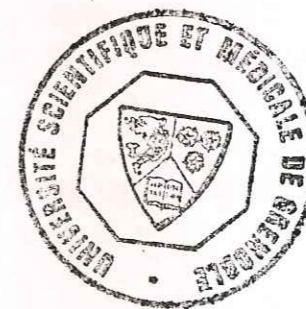
Vu les rapports de M. P. PIBOULE

M.

M. J. A. J. Luc est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du grade de DOCTEUR 3^e cycle
Archéologie et Préhistoire

Grenoble, le 25.11.83Le Président de l'Université Scientifique
et Médicale

M. TANCHE

Tanche

RESUME -

La datation non destructive de formations carbonatées a été entreprise par spectrométrie γ du déséquilibre de la famille ^{238}U (limité par ^{230}Th - Ionium - 75 ka). Un nouveau spectromètre γ Ge-HP à bas bruit-de-fond (<10 ppb U - équivalent) a permis de dater des échantillons de faible teneur en U (λ 0,1 ppm) et peu contaminé en Th (< 5% U) par comparaison avec des étalons en équilibre radioactif.

- Une nouvelle méthode de datation par dosimétrie RPE comparative a été appliquée sur l'émail dentaire de mammifères fossiles. Cette méthode semble pouvoir être utilisée de \sim 0,1 à plus de 10 Ma.

- Application à la Caune de l'Arago (Tautavel, France) :

- . L'âge - Ionium de la formation supérieure - 120 ka (10%) - indique une mise en place pendant la fin du Riss.
- . La formation intermédiaire contaminée (Th/U \sim 50%) n'a pu être datée.
- . L'âge - RPE de l'émail de EQUUS mosbachensis est :
 - 400 ka (10%) pour le sol G - associé à H. erectus Arago XXI -
 - 600 ka (10%) pour le sol Q - \sim 1 m. au-dessus de la formation inférieure dont l'âge - Ionium est plus ancien que 350 ka.

ABSTRACT-

First, the U-series disequilibrium dating method was re-examined using non-destructive γ -spectrometry. A new low-background (< 10 ppb U- equivalent) Ge-HP γ - spectrometer has been used to date travertine with small U-content (λ 0,1 ppm) and low (< 5%) Th/U - content, by comparison with old-limestone γ spectra.

Second, a new ESR dating method has been developed using fossil dental enamel which is rich in U-content (10 - 100 ppm).

Both methods were applied to Arago Cave (Tautavel, France) :

- with an Ionium-age of 120 ka (10%), the upper travertine seems to have been set up during the Riss-deglaciation period.
- the high (\sim 50%) Th/U-content samples of the intermediate travertine are undatable.
- the ESR-age of EQUUS mosbachensis enamel is 400 ka (10%) for the G-soil of Arago XXI H. erectus, and 600 ka (10%) for the Q-soil above (\sim 1 m) of the lower travertine of which Io-age is older than 350 ka.

KEY WORDS -

- Geochronology - Absolute Age - Uranium Series Disequilibrium - Uranium - Thorium -
- Gamma Spectrometry - Electron Spin Resonance - Dental Enamel - Fossil Apatite -
- Paleo anthropology - Arago Cave - Tautavel - Saint Vallier - Ayusbamba -