

CBPF-NF-067/84

LA DATATION PAR RESONNANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

par

G. Poupeau^{1,2,3} et A. Rossi^{1,4}

¹Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

²Departamento de Geofísica, Observatório Nacional
Rio de Janeiro, RJ - Brasil

³CNRS - ORSTOM, Paris, France

⁴Departamento de Química
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro, RJ - Brasil

A paraître dans: "Datations par les phénomènes nucléaires naturels, Applications". Masson, Paris, Sous presse.

A paraître dans: "Datations par les phénomènes nucléaires naturels. Applications". Masson, Paris, Sous presse.

LA DATATION PAR RESONNANCE PARAMAGNÉTIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

G. Poupeau^{1,2,3} et A. Rossi^{1,4}

¹Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq/CBPF
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

²Departamento de Geofísica, Observatório Nacional
Rio de Janeiro

³CNRS - ORSTOM, Paris, France

⁴Departamento de Química
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

RÉSUMÉ

Certains matériaux naturels se comportent en dosimètres vis à vis des flux de particules ionisantes issues de la radioactivité ambiante et du rayonnement cosmique. Cette propriété est utilisée dans les datations par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Après avoir rappelé les principes de base des analyses de RPE et de la méthode de datation qui utilise ce phénomène, on passe en revue les divers types d'applications actuellement en cours de développement.

Mots-clés: Géochronologie; Datations; Résonance Paramagnétique Electronique.

La Résonnance Paramagnétique Electronique (RPE) est depuis plus de vingt ans une méthode classique d'analyse de la structure de la matière. Bien que son application à la géochronologie ait été suggérée dès 1967 par Zeller, les premiers travaux dans ce domaine, dûs à Motoji Ikeya, de l'Université de Yamaguchi au Japon, ne datent que de 1975. Ikeya, dans une série de courts articles, démontra successivement que toute une variété de matériaux d'âges Holocène à Pleistocène: carbonates divers, os fossiles, quartz de remplissage de failles, étaient datables par RPE. En France, cette méthode de datation a été introduite dès 1980 par Yugi Yokoyama, du Centre des Faibles Radioactivités de Gif-sur-Yvette, avec une série de travaux sur les speleothems et les os fossiles. Depuis lors, de nombreuses équipes ont commencé à s'intéresser aux applications possibles de la RPE à l'archéologie et la géologie. En effet, la RPE paraît capable de dater l'ensemble de la période quaternaire à partir de matériaux qu'il était souvent impossible de traiter auparavant par les méthodes nucléaires alors en usage, si non pour des périodes temporelles très limitées (\lesssim 35 000 ans pour le ^{14}C , ou de \approx 10 000 à 400 000 ans pour les méthodes basées sur le déséquilibre des séries radioactives de l'uranium). On est encore loin toutefois de pouvoir utiliser la RPE en routine pour les datations et actuellement chaque échantillon représente un problème particulier à résoudre. Dans ce chapitre, on précisera donc, pour chaque type de matériel, les possibilités et les limites de cette nouvelle technique géochronologique.

1 PRINCIPES GENERAUX DE LA DATATION PAR RPE

La RPE repose sur les propriétés magnétiques des électrons non appariés. On trouvera dans Ikeya (1978,1981,1983) quelques exposés généraux sur les principes de la datation par RPE.

1.1 La Résonance Paramagnétique Electronique

Un électron peut être considéré comme une sphère chargée négativement et affectée d'un mouvement de rotation. Par suite, il possède un moment magnétique non nul. Dans les atomes et les molécules, les électrons sont associés par paires, dans lesquelles leurs moments magnétiques sont opposés, ce qui assure une neutralité magnétique globale. Les radiations produites par la radioactivité naturelle interagissent avec le milieu ambiant essentiellement par ionisation. Dans les minéraux, par plupart des électrons libres ainsi créés se recombinent presque immédiatement avec des ions déficients en électrons, mais une faible proportion est "piégée" par des défauts du réseau cristallin (impuretés chimiques, dislocations, etc.). Ces derniers électrons, non appariés, se comportent alors comme de petits aimants pouvant répondre aux sollicitations de tout champ magnétique externe suffisamment intense. C'est cette propriété qui est utilisée dans les mesures de RPE.

Un spectromètre de RPE est fondamentalement composé d'un électro-aimant pouvant délivrer un champ magnétique de quelques milliers de gauss et d'une cavité de résonance située dans son entrefer (voir chapitre 1). Cette cavité, où se trouve l'échantillon à analyser, est reliée par un guide d'onde à un générateur

(klystron) de micro-ondes électromagnétiques. Les électrons piégés de l'échantillon orientent leur moment magnétique parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique de l'électro-aimant, dans des proportions contrôlées par la thermodynamique, ces deux états de spin opposés n'étant pas énergétiquement équivalents (effet Zeeman). De plus, l'état d'énergie le plus élevé est métastable. Pour une énergie donnée $h\nu$ des photons générés par le klystron, il existe une valeur de résonance du champ magnétique externe H pour laquelle les électrons solitaires d'un certain type de sites orientent leur spin parallèlement au champ. Cette valeur du champ magnétique est celle pour laquelle la différence entre les niveaux d'énergie due à l'effet Zeeman est exactement égale à celle des micro-ondes (Fig. 1):

$$h\nu = g\beta H \quad (1)$$

où β est le magnéton de Bohr et g un coefficient numérique appelé facteur gyromagnétique, dont la valeur, voisine de 2, est fixée par celle du champ cristallin au voisinage de l'électron célibataire. A la valeur de résonance du champ, le spectromètre de RPE enregistre une absorption des micro-ondes proportionnelle au nombre d'électrons paramagnétiques produits par irradiation. Pour des raisons d'ordre pratique (obtention d'une meilleure résolution dans des spectres d'absorption parfois complexes), la table traçante d'un spectromètre de RPE ne donne pas directement un signal d'absorption (Fig. 1b), mais sa dérivée (Fig. 1c). La figure 2 présente deux exemples typiques de raies d'absorption dans des calcites naturelles.

1.2 La RPE en géochronologie

La RPE, de même que la thermoluminescence, apparaît comme l'un des moyens possibles de dénombrement des électrons piégés produits par la radioactivité naturelle dans les minéraux des roches, ou pour le moins, d'obtenir un signal proportionnel à ce nombre d'électrons[§]. Elle utilise donc les minéraux à dater comme des *dosimètres* naturels. Dans un système fermé idéal, où les séries de l'uranium et du thorium seraient à l'équilibre, l'intensité du signal de RPE devrait croître linéairement avec le temps depuis l'instant zéro (défini comme celui où tous les pièges sont vides) jusqu'à une valeur limite (Fig. 3) correspondant soit à la saturation du nombre d'électrons paramagnétiques (liée au nombre de sites - ou pièges - disponibles), soit à la stabilité de ces électrons dans leurs pièges. L'instant zéro de la datation peut correspondre, selon les cas, à la cristallisation d'une phase minérale ou à l'époque d'un vidage naturel *rapide* de ses électrons paramagnétiques (voir plus loin).

La méthodologie de la datation par RPE va donc s'apparenter de très près à celle de la datation par thermoluminescence. Dans un premier temps, au moyen d'une série d'irradiations γ de différents aliquotes du matériel à dater, on détermine une courbe de croissance de l'intensité du signal de RPE, dont on déduit par extrapolation - lorsque cette courbe est linéaire - une "Dose E-

[§] Parmi les processus thermo-stimulés autres que la thermoluminescence, on peut citer l'émission d'exoelectrons ou l'augmentation de la conductivité électrique, à la température de libération des électrons piégés (voir Zimmerman 1977). Jusqu'à présent, ces phénomènes n'ont pas été utilisés en géochronologie.

quivalente - γ " qui représente la Dose totale D_T à laquelle l'échantillon a été soumis depuis l'instant zéro (Fig. 4). On peut alors calculer un âge RPE à partir de la relation:

$$t = \frac{D_T}{D_a} \quad (2)$$

où D_a est la dose annuelle d'irradiation, exprimée dans le système SI, en grays (1 Gy=1 joule/kilogramme). L'unité de dose "historique" encore couramment utilisée, est le rad (1 rad=100 erg/g). Ces deux unités se correspondent selon 1 Gy=100 rads. La dose annuelle d'irradiation D_a se déduit de la radioactivité de l'échantillon et de celle de son environnement immédiat, selon:

$$D_a = kD_\alpha + D_\beta + D_\gamma + D_{cr} \quad (3)$$

où D_α , D_β et D_γ sont respectivement les doses annuelles déposées par la radioactivité α , β et γ du potassium, de l'uranium, du thorium et de leurs descendants. Le facteur k tient compte de la moindre efficacité des rayonnements α à produire des électrons paramagnétiques (selon les minéraux, k varierait d'environ 0,1 à 0,4). Le terme D_{cr} est un composant mineur qui tient compte de l'influence du rayonnement cosmique. Les doses D_α , D_β et D_γ peuvent être déterminées expérimentalement (Aitken et Fleming 1972; voir aussi le chapitre sur les datations par thermoluminescence). Alternativement, la dose D_a peut se déduire des teneurs en éléments radioactifs. Dans ce cas, on utilise des tables de conversion (comme celle de Bell, 1979) pour passer des teneurs aux doses distribuées.

Dans les échantillons Pleistocènes, la dose annuelle D_a n'at

teint une valeur constante qu'après environ 300 000 ans, temps nécessaire à l'équilibration de l'uranium avec ses descendants (voir le chapitre sur les datations par le déséquilibre de ces séries). On considère (Wintle 1979, Ikeya 1983) que la composante $D_t(U)$ de la dose annuelle due à l'uranium et à ses descendants évolue selon (Fig. 5):

$$D_t(U) = D_{a(U)} (p_0 - 1) D_{234} e^{-\lambda_{234} t} + D' (q - 1) \quad (4)$$

où $D_{a(U)}$ est la dose annuelle calculée en supposant les séries de l'uranium à l'équilibre. Les deux termes suivants compensent d'éventuels écarts de la série de ^{238}U par rapport à l'équilibre. Ainsi, le second terme, où p_0 est le rapport *initial* des activités de ^{234}U et ^{238}U , n'est bien différent de zéro que si p_0 est lui même différent de 1, c'est à dire s'il y a excès ou défaut de ^{234}U par rapport à l'équilibre d'activité avec ^{238}U . Le dernier terme de cette équation tient compte du temps nécessaire à l'équilibre du thorium 230 et de tous ses descendants avec l'uranium 238; dans ce terme, D' est la dose annuelle produite par le ^{230}Th et ses descendants et q le rapport des activités actuelles de ^{230}Th et ^{238}U . On constate à nouveau que ce terme n'est différent de zéro que dans le cas où $q \neq 1$, c'est à dire s'il y a trop - ou trop peu - de ^{230}Th par rapport à l'équilibre. L'âge d'un échantillon est maintenant calculé itérativement à partir de l'équation:

$$D_T = \int_0^t D_t dt \quad (5)$$

ou se déduit graphiquement (Fig. 5). On tient compte dans le calcul de l'évolution de la dose annuelle D_t , à la fois de $D_t(U)$ et d'un composant constant qui représente la contribution éventuelle du thorium 232 et de ses descendants, du potassium 40, ainsi que celle de la composante cosmique.

En principe, les mesures de RPE requièrent moins d'un gramme d'échantillon pulvérisé. Il en est de même pour la mesure radiochimique de U et Th, ainsi que pour la détermination de la teneur en K. Si l'on veut évaluer le degré d'équilibre de la série de ^{238}U par spectrométrie "γ-X" (Chapitre VII; voir aussi Yokoyama et al. 1981b), il faut alors $\sim 100\text{g}$ de matériel.

2 DATATION DES CARBONATES

Il existe de nombreux types de dépôts carbonatés Pleistocènes qui peuvent avoir une grande importance en tant que marqueurs stratigraphiques ou paléoclimatiques. Jusqu'à présent, ces formations n'étaient datables, sous certaines conditions, que par les méthodes du ^{14}C ou du déséquilibre de l'uranium. La RPE semblerait capable de fournir un chronomètre couvrant les derniers millions d'années.

2.1 Speleothems

On désigne sous le nom de speleothems les formations calcaires qui se développent dans les cavernes: stalagmites et stalagmites, travertins, concrétions diverses, etc. Leur datation est importante car ce sont de bons marqueurs climatiques. La *calcite*

qui les constitue, possède un signal de datation par RPE caractérisé par la présence de une à quatre raies principales d'absorption. Lorsque une seule raie est présente dans le spectre RPE naturel, son facteur gyromagnétique g est égal à $2,003 \pm 0,001$ (Fig. 2a, voir aussi Ikeya 1975, Valladas et al. 1983, etc). Souvent, les spectres sont plus complexes avec trois raies principales h_1 , h_2 et h_3 (Yokoyama et al., 1981a), de facteurs gyromagnétiques $g_1 = 2,0063 \pm 0,0007$, $g_2 = 2,0034 \pm 0,0008$ et $g_3 = 2,0005 \pm 0,0003$, parfois superposées à une "large raie" dénommée LR (Fig. 2b) par Apers et al. (1981).

Lorsque une seule raie est présente dans le spectre de RPE naturelle, elle est sensible à la dose, c'est à dire qu'elle augmente d'intensité sous l'effet d'irradiations en laboratoire, permettant ainsi une détermination du paramètre D_T de l'équation (2) comme indiqué dans la figure 4. Dans les échantillons présentant un spectre complexe, les raies h_1 et h_2 ne réagissent pas - ou peu - à la dose et seules h_3 et LR s'accroissent significativement. La plupart des auteurs en ont conclu que seules les transitions LR (Apers et al. 1981) et h_3 pouvaient être utilisées en géochronologie. Si les potentialités de la raie LR, révélées par Apers et coll. restent à démontrer sur des échantillons d'âge connu par ailleurs, la raie h_3 semble utilisable, au moins pour des speleothems d'âge récent ($\lesssim 10^5$ ans).

Les seules datations de speleothems contrôlées par d'autres méthodes nucléaires sur les mêmes échantillons sont à notre connaissance celles de Yokoyama et coll. (1982b), à l'aide d'une méthodologie différente de celles qui viennent d'être décrites. Yokoyama et al. (1981a) avaient en effet remarqué au moyen d'ex-

périences de recuit à température modérée ($< 200^{\circ} \text{C}$), que d'une part, la stabilité des électrons paramagnétiques des sites h_2 et h_3 était très inférieure à celle des électrons des pièges h_1 , et d'autre part la disparition progressive des raies h_2 et h_3 se faisait au profit de la transition h_1 , avec conservation de la surface totale des pics. Ces auteurs en conclurent que dans la nature, les sites h_2 et h_3 devaient être les sites de piégeage primaire des électrons paramagnétiques et que la distribution de ces électrons, ou la structure même de leurs pièges, se modifiait avec le temps au profit de la raie h_1 . Ils proposèrent donc de modifier le schéma de la datation par RPE exposé ci-dessus en imposant avant toute lecture de RPE naturelle ou de RPE naturelle + dose γ de laboratoire, un recuit redistribuant quantitativement les raies h_2 et h_3 sur h_1 . Les premiers résultats obtenus par cette méthode sur des échantillons de spéléothems également datés par le déséquilibre de l'uranium ont été reportés dans la Table 1. L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant. Yokoyama et al. montrent par ailleurs que le géochronomètre RPE serait nettement moins sensible que ceux basés sur le déséquilibre de l'uranium aux effets de contaminations récentes en U déposé par les eaux de ruissellement (1982b).

2.2 Coraux et coquilles marines

Les coraux et les coquilles marines sont originellement formés de carbonate de calcium cristallisé sous la forme *aragonite*. Les spectres de RPE des coraux et des coquilles présentent, dans la région du signal de datation, les trois raies h_1 , h_2 et h_3 de la calcite, auxquelles s'ajoute une quatrième raie,

h_4 , très proche de h_3 et d'intensité généralement très inférieure, caractérisée par un g de 1,9950. Ikeya et Ohmura (1980) ont observé que seules h_3 et h_4 (parfois h_2) réagissaient à la dose, la ligne h_3 présentant en général de meilleures conditions de mesure. Ces auteurs (Ikeya et Ohmura 1983,1984) ont montré qu'en adoptant pour le paramètre k de l'équation (3) la valeur 0,2, les coraux donnaient des âges RPE en bon accord avec les âges déduits de la géologie ou calculés à partir d'autres systèmes radiométriques, entre quelques milliers d'années BP ("Before Present") et quelques centaines de milliers d'années (Fig. 6). Ces résultats confirment, pour le Pleistocène supérieur, une suggestion de Ikeya et Ohmura (1981) selon laquelle les coquilles marines pourraient être utilisables en géochronologie par RPE sur le dernier million d'années, période où ces auteurs observèrent une relation approximativement linéaire entre la dose D_T et l'âge géologique d'une série de fossiles. Des résultats similaires ont été publiés en 1982 par Sato, à partir de tests de foraminifères échantillonnés à diverses profondeurs dans des carottes sédimentaires océaniques.

3 AUTRES MATÉRIAUX DATABLES PAR LA RPE

D'autres matériaux que les carbonates ont commencé à être étudiés pour les datations par RPE. Toutefois, les développements actuels en sont encore à un stade très préliminaire, quoique parfois très prometteur, comme pour la datation des failles récentes.

3.1 Os fossiles

Le signal de datation des os fossiles est composé d'un seul pic ($g=2,002$) qui se superpose à un bruit de fond extrêmement réduit. On peut donc le mesurer aisément avec une bonne précision. En 1980, Ikeya et Miki ont montré que la dose totale D_T mesurée dans des os fossiles d'âges connus, entre environ 800 ans et un million d'années, croissait à peu près linéairement avec le temps et suggérèrent que la RPE puisse être utilisée pour la datation des os fossiles quaternaires.

Les os des vertébrés vivants ne renferment que très peu d'uranium ($\approx 10^{-9}$ g/g), contrairement à ceux des fossiles, qui peuvent en contenir jusqu'à plus de 10 000 fois plus. L'hypothèse de base de la datation des os par la RPE (ou le déséquilibre des séries de l'uranium) est que la fixation de l'uranium ait lieu très rapidement après la mort, l'uranium soluble des eaux de circulation dans le sol, de valence 6+ (ion uranyle) étant réduit à sa forme insoluble 4+ par la matière organique. On sait qu'en réalité l'uranium peut aussi se fixer de façon irrégulière avec le temps dans les ossements fossiles (voir par exemple Fleming 1976, chapitre 5), selon les variations des conditions d'environnement. Malgré les premières observations de Ikeya et Miki, on doit donc considérer le chronomètre RPE avec prudence pour la datation des os. Ainsi, Yokoyama et al. (1981b) ont montré que les âges RPE d'ossements fossiles d'une grotte du Languedoc (la Caune de L'Arago à Tautavel) étaient incompatibles, dans leur majorité, avec la séquence stratigraphique dont ils provenaient.

Récemment, Ikeya (1982a), tenant compte de ces résultats, a

proposé un modèle de calcul d'âge admettant une accumulation linéaire avec le temps de l'uranium dans les os fossiles, qui semble donner de bons résultats pour les deux premiers sites testés, à Tautavel et Mauer (Allemagne). La grande variabilité du taux de fixation de l'uranium dans les ossements avec les conditions d'environnement (Fleming 1976), laisse toutefois douter de la généralité de ce modèle (voir par ex. Hennig et al. 1982).

3.2 Datation de failles

Un des problèmes majeurs de la néotectonique (ou étude des déformations actuelles de la croûte terrestre) est l'évaluation des âges de rejeu des failles encore récemment actives: la RPE pourrait apporter en ce domaine une aide précieuse. Ikeya et al. (1982) ont remarqué que la RPE naturelle des quartz de remplissage de failles ayant rejoué au Pleistocène pouvait n'être pas saturée et donc éventuellement se révéler utilisable en géochronologie. Ces quartz de remplissage étant eux-mêmes anciens (pré-quaternaires), un mécanisme de remise à zéro du chronomètre RPE doit être intervenu au moment du rejeu pour rendre ces minéraux utilisables en datation. Miki et Ikeya (1982) suggèrent deux possibilités: une élévation modérée de la température ($\approx 300^{\circ}\text{C}$) causée par la friction, ou/et une augmentation de la pression, auraient pu causer un vidage quantitatif des électrons paramagnétiques pré-existants. Les premières tentatives de datation de failles sub-actuelles au Japon, par Ikeya et coll. (1983) ont donné des âges en bon accord avec les estimations géologiques.

3.3 Cherts

Les cherts sont des roches sédimentaires constituées de silice cristallisée (quartz, cristobalite) à amorphe, pouvant renfermer divers types d'impuretés (matière organique, minéraux divers). L'exemple type est le silex. Robins et al. (1978) ont démontré qu'il était possible de détecter par l'analyse du spectre de RPE, tout chauffage à une température supérieure à $\approx 200^{\circ}\text{C}$ d'artefacts archéologiques en silex. Ces auteurs pensent même qu'il serait possible de déterminer à la fois la température et la durée d'épisodes anciens de chauffage, et éventuellement de dater par RPE des silex archéologiques passés au feu (Griffiths et al. 1982). Par ailleurs, Garrison et al. (1981) ont proposé une méthode de datation des cherts pouvant s'appliquer du Quaternaire à au moins 300 millions d'années.

3.4 Bois fossiles

Au cours d'une étude de bois pétrifiés d'âges divers, Ikeya (1983) a remarqué que le spectre RPE se modifiait de façon systématique avec le temps. Cette modification est due à la fois à la décomposition de la matière organique (lignine) et à la progression de la minéralisation (apparition des pics du quartz et de l'ion paramagnétique Mn^{++}). La combinaison des processus de nature chimique et des effets de la radioactivité ambiante dans la croissance avec le temps de certaines raies d'absorption rend impossible pour le moment, une détermination d'âge absolu par la RPE. Cependant, Ikeya suggère que l'allure d'un spectre RPE de

bois pétrifié, une fois comparée à une série-type de spectres de bois fossiles d'âge connu, pourrait permettre une détermination grossière de l'âge de ce bois, depuis l'actuel jusque vers 200 millions d'années.

4. PROBLÈMES ET PERSPECTIVES

Résonnance paramagnétique électronique et thermoluminescence (TL) sont deux lectures différentes d'un même phénomène: l'accumulation, due à la radioactivité naturelle, d'électrons célibataires "piégés" dans des défauts cristallins. La datation par RPE ou TL devrait donc en principe pouvoir s'appliquer aux mêmes matériaux. La réalité est quelque peu différente, et chacune de ces méthodes présente ses propres avantages et limitations. Ainsi, la RPE offre sur la TL l'avantage de travailler à la température ambiante, donc d'utiliser des matériaux qui se décomposeraient sous l'effet de la chaleur lors d'une mesure de TL, à une température inférieure à celle du pic de datation, ou/et émettraient une lumière parasite (voir chapitre IX) à température élevée. Ainsi, la RPE pourrait rendre possible une datation directe de produits de l'activité biologique (ossements fossiles, bois pétrifiés, etc.) et faciliter celle de matériaux souvent enrichis en matière organique (comme les silex). D'autre part, la RPE est indifférente aux variations de transparence optique ou à la triboluminescence (voir chapitre IX), qui peuvent affecter considérablement la lecture du signal de TL. Ces deux effets sont particulièrement gênants pour la datation des calcites quaternaires.

De son côté, la TL se révèle plus sensible que la RPE et permet de dater des échantillons plus récents. Elle n'est pas gênée par la présence d'ions paramagnétiques (comme le Mn^{++}), dont les raies d'absorption parfois très intenses parviennent dans certains cas à masquer le signal de datation de RPE. Certains minéraux (quartz, calcite, aragonite, éventuellement silex), semblent au choix datables par RPE ou TL, ce qui leur confère une grande souplesse d'emploi, et ouvre des possibilités intéressantes de contrôles méthodologiques.

Bien que la RPE apparaisse comme capable d'apporter des solutions nouvelles pour la géochronologie du Quaternaire, de nombreux problèmes fondamentaux restent à résoudre. Par exemple, en ce qui concerne les phases les plus étudiées jusqu'à présent, les carbonates, il n'y a pas d'unanimité actuellement sur les méthodes à appliquer pour la datation des speleothems. On discutait encore récemment de la "meilleure" raie d'absorption à utiliser en datation lorsque le spectre de la calcite est complexe. Diverses études (Valladas et al. 1983, Yokoyama et al. 1982b, Poupeau et al. 1984a) combinant mesures de RPE et TL ont commencé à clarifier le sujet. Observé à une échelle plus fine que dans la figure 2b, le spectre de RPE naturelle des calcites de speleothems révèle une plus grande complexité, comme l'avaient déjà souligné Apers et al. (1981). Nous avons ainsi relevé que dans plusieurs calcites stalagmitiques du Minas Gerais, le pic h_3 était composite et comportait trois lignes différentes. Par ailleurs, selon les échantillons, la stabilité des électrons paramagnétiques des sites h_3 paraît variable, (Yokoyama et al. 1982c, Poupeau et al. 1984a), ce qui pourrait résulter de différences dans la nature des impu-

retés chimiques responsables du piégeage de ces électrons (?). Le fait est que, de façon générale, on ignore encore la nature précise des défauts qui stabilisent les électrons paramagnétiques de datation. Des recherches fondamentales dans cette direction apparaissent comme indispensables afin de mieux comprendre la systématique du comportement des électrons de datation par RPE dans les carbonates.

Un problème général, en partie commun avec la TL, est celui posé par l'estimation de la dose annuelle D_a (équation 3) ou de la dose annuelle cumulée D_T (équation 5), lorsque les matériaux à dater tendent à se comporter comme des systèmes ouverts, c'est à dire admettant à la fois pertes ou gains en isotopes radioactifs. Bien qu'on sache contrôler les écarts *actuels* à l'équilibre des séries radioactives de l'uranium (Yokoyama et al. 1981a, b, 1982a) dûs à ces migrations, on ne sait pas comment ces écarts ont évolué dans le temps et l'on doit modéliser le calcul de la dose annuelle (cf. ci-dessus le modèle de Ikeya pour les os). Les matériaux à plus haut "risque" de ce point de vue sont les roches poreuses (par exemple les travertins mal cristallisés) et les ossements fossiles en particulier lorsqu'ils sont directement exposés aux eaux de circulation superficielles. On peut minimiser les dangers de produire des "dates" sans signification géologique ou archéologique en multipliant les échantillonnages et les types d'échantillons pour un niveau donné, ce qui peut permettre de détecter un mal-fonctionnement du chronomètre RPE (Yokoyama et al. 1981b) et par une sélection soigneuse des échantillons (par exemple, dans une grotte, à l'écart des cheminements des eaux de ruissellement, voir par exemple Yokoyama et al. 1982b).

Au total, la RPE apparait, au stade actuel, comme une méthode de datation riche de possibilités, mais encore (hormis peut-être pour les carbonates) à un stade exploratoire. On peut cependant penser qu'avant peu, elle fera partie des méthodes qui, avec la TL (Poupeau et al. 1984b et chapitre VII) et les datations par accélérateur (chapitre), permettront enfin de pouvoir dater directement et avec une bonne résolution temporelle, les séries sédimentaires et les gisements fossilifères de l'ensemble du Quaternaire.

LEGENDES DES FIGURES

Fig. 1: Principe des mesures de Résonance Paramagnétique Electronique

- a) Energies de deux électrons paramagnétiques de spin opposés, en fonction de l'intensité du champ magnétique du spectromètre de RPE.
- b) L'absorption des micro-ondes se produit à une certaine valeur du champ magnétique externe, lorsque l'énergie de séparation des deux états de spin opposés est égale à celle des photons incidents.
- c) La table traçante du spectromètre de RPE donne la dérivée du signal d'absorption.

Fig. 2: Deux exemples typiques de spectres de RPE naturelle dans les calcites stalagmitiques. a) stalagmite d'une grotte du Minas Gerais (Brésil): le signal de datation ($g=2,003$) est indiqué par une flèche. Il est situé au centre d'une structure complexe à six paires de raies (soulignées par des tirets) due à l'ion paramagnétique Mn^{++} . b) signal à quatre raies d'absorption de la calcite d'un plancher stalagmitique de la Caune de l'Arago à Tautavel (France) montrant les transitions h_1 , h_2 et h_3 de Yokoyama et al. (1981a) et la "large raie" LR de Apers et al. (1981); noter la différence d'échelle avec le spectre précédent, qui ne permet plus de voir que les deux lignes les plus proches du manganèse.

Fig. 3: Evolution avec le temps de l'intensité h (Fig. 2a) du signal de datation par RPE. Lorsque la dose annuelle de la radiation naturelle D_a est constante, le signal de datation croît linéairement jusqu'à une valeur limite correspondant à l'occupation de tous les sites paramagnétiques correspondants. La partie linéaire de la courbe est celle que l'on utilise en datation par RPE.

Fig. 4: Détermination de la dose totale accumulée D_T par la méthode des doses additives. On prépare une poudre de l'é-

chantillon à dater, dont on détermine l'intensité du signal de RPE naturelle. Plusieurs fractions de cette poudre sont ensuite exposées à des doses diverses D_1 , D_2 , D_3 , etc. de rayonnement gamma, dont on mesure l'effet sur l'intensité du signal de datation. Une extrapolation linéaire permet de calculer une dose équivalente gamma, ou dose totale D_T accumulée depuis l'instant zéro (comme défini dans le texte) jusqu'au moment de la mesure.

Fig. 5: Evolution de la dose totale accumulée avec le temps par ppm d'uranium dans un dosimètre naturel. Courbe 1, lorsque les séries radioactives de l'uranium sont à l'équilibre (minéraux pré-quaternaires, ex. datations de failles). Courbe 2, lorsque seul l'uranium est présent à l'instant zéro (cas des coraux, des stalagmites, etc). Courbe 3, lorsque l'uranium s'accumule linéairement avec le temps (modèle de calcul pour les os, Ikeya, 1983). (modifié d'après Ikeya, 1983).

Fig. 6: Relation entre les doses totales D_T de radiations naturelles, déterminées selon la méthode décrite par la figure 4, et les âges ^{14}C ou déséquilibre de l'uranium, pour une série de coraux aragonitiques formés au cours des deux cent derniers milliers d'années. La courbe en traits gras correspond au calcul théorique de D_T selon l'équation (5) avec une teneur en uranium de 3 ppm (courbe 2 de la Fig. 5). Pour comparaison, l'auteur a reporté la droite D^*t , équivalente au cas où les séries de l'uranium seraient à l'équilibre dès la formation des coraux (courbe I de la Fig. 5). On constate que le meilleur accord est obtenu avec le premier modèle (et une valeur de $k=0,2$), ce qui correspond au fait bien connu selon lequel, dans les coraux, seul le premier terme des séries de l'uranium est présent au moment de la cristallisation de l'aragonite. (figure extraite de Ikeya, 1983).

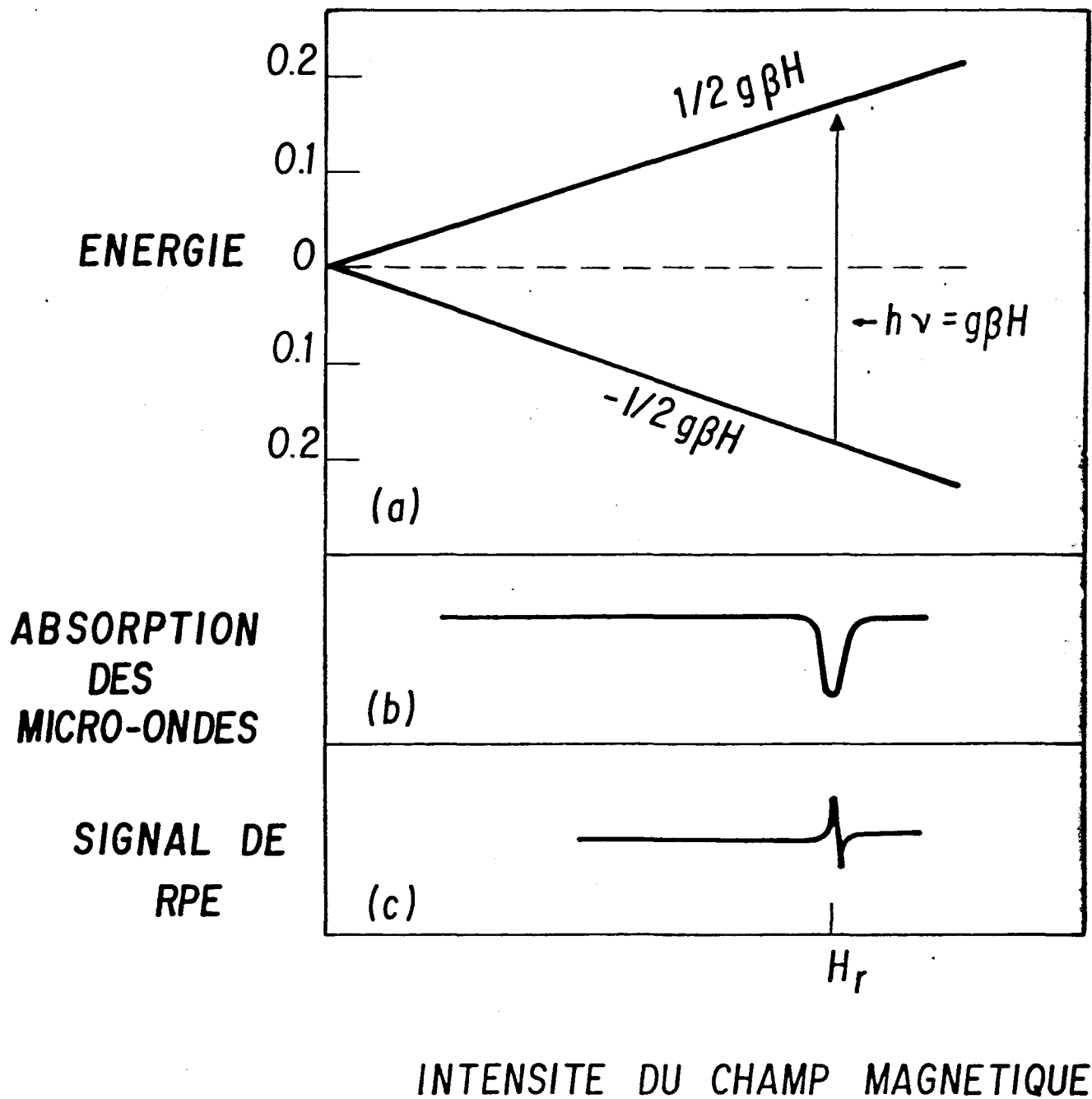


Fig. I

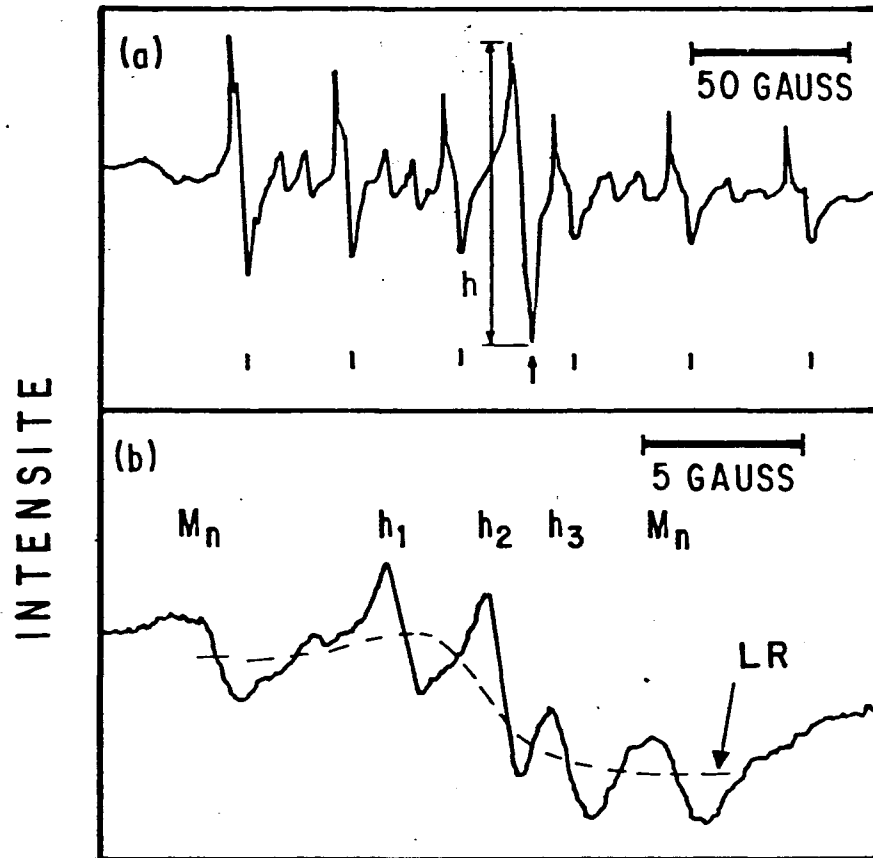


Fig. 2

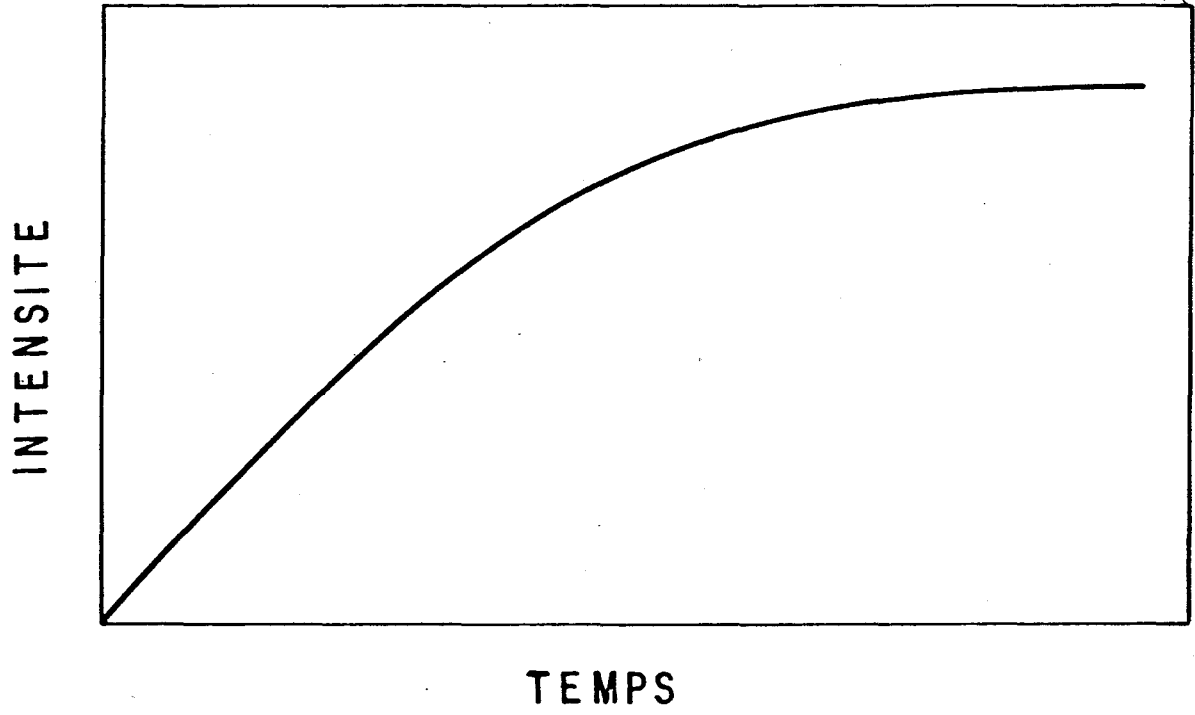


Fig. 3

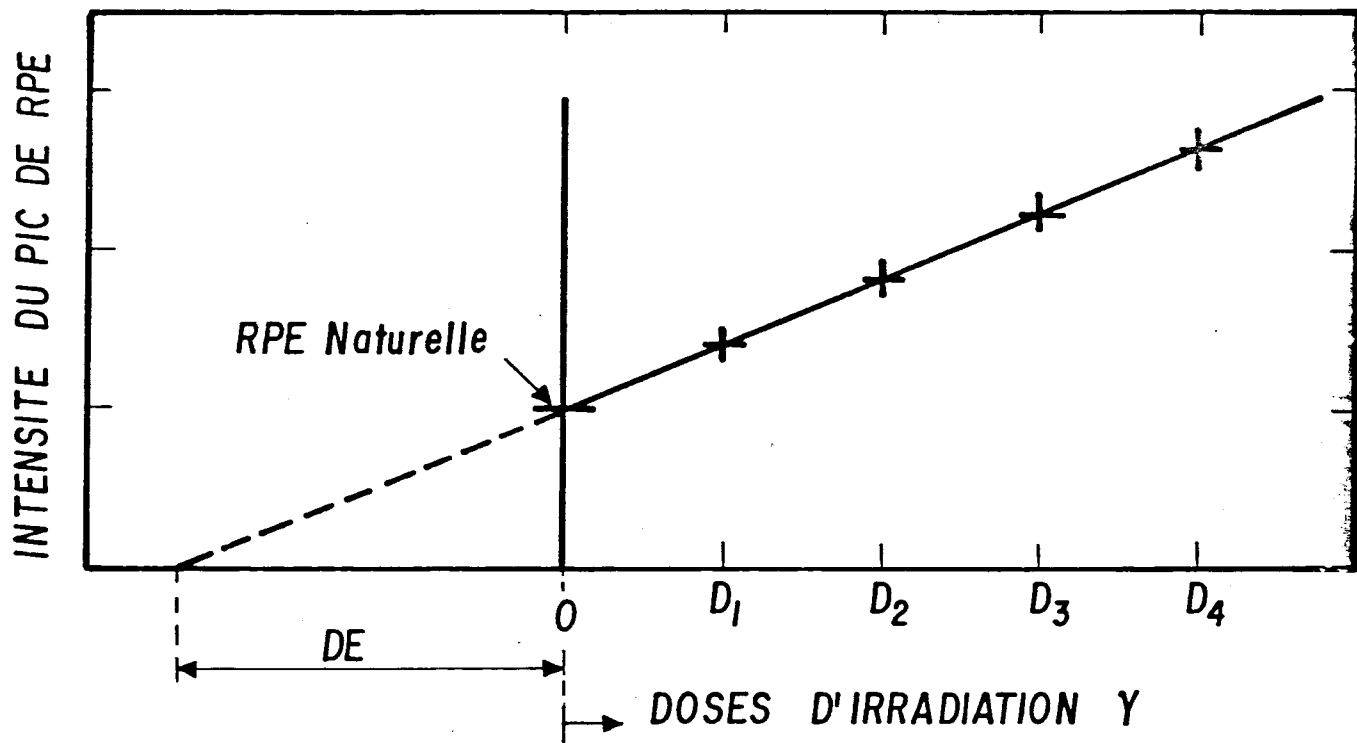


Fig. 4

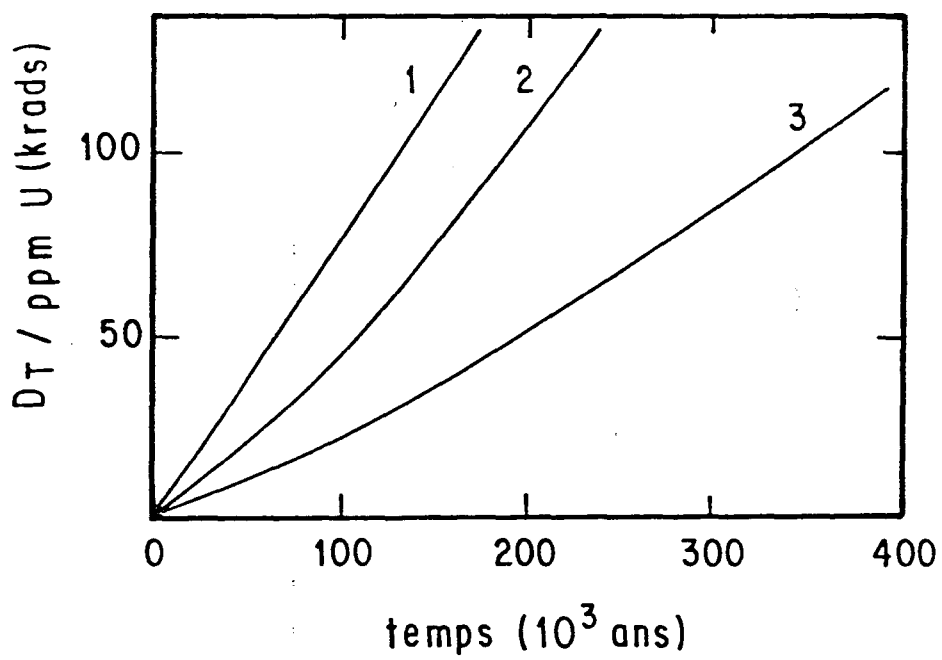


Fig. 5

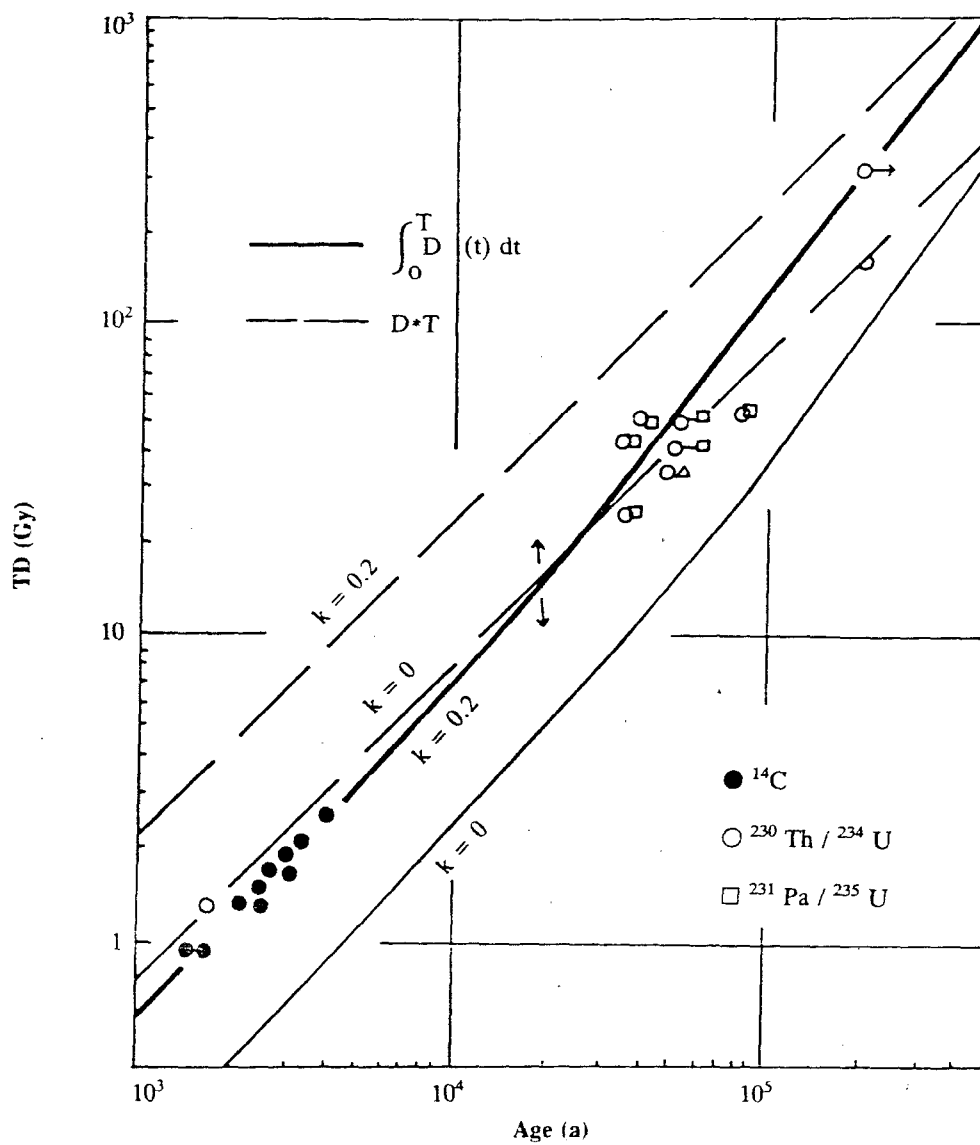


Fig. 6

TABLE 1

COMPARAISON ENTRE ÂGES RPE ET DÉSÉQUILIBRE DE L'URANIUM POUR DES ÉCHANTILLONS DE SPELEOTHEMS DE QUELQUES GROTTES FRANÇAISES (D'APRÈS YOKOYAMA ET AL. 1982b)

Échantillons	Age RPE	Age U-Th
<u>Caune de l'Arago</u>		
plancher stalagmitique inférieur		
YC 62e	550 \pm 100	> 265
		> 350
9 UL 8	760 \pm 80	> 350
		> 260
plancher stalagmitique, unité IV		
		> 350
YC 7	540 \pm 60	> 350
		> 350
YC 3	520 \pm 70	> 350
		> 350
<u>Lazaret</u>		
SL 1	270 \pm 30	210 $^{+30}_{-22}$
SL 2	190 \pm 30	
<u>Abri Pie Lombard</u>		
ALY 2	135 \pm 20	147 \pm 10

les incertitudes reportées dans les âges RPE et U-Th sont relatives à la précision des mesures expérimentales. Elles n'incluent donc aucun facteur relatif à de possibles variations de D_a dues à des migrations isotopiques ou des variations de teneur en eau (bon atténuateur des rayonnements ionisants, voir chapitre IX) au cours du temps, ni les erreurs systématiques de calibration ou sur les constantes physiques.

REFERENCES

AITKEN M.J. et FLEMING S.J. (1972)

Thermoluminescence dosimetry in archaeological dating
dans: Topics in Radiation Dosimetry, Suppl. I, E. Attix
Ed., Academic Press, New York, I-78.

APERS D., DEBUYST R., de CANNIERE P., DEJEHET F. et LOMBARD E. (1981)

A criticism of the dating by electronic paramagnetic resonance
(ESR) of the stalagmitic floors of the Caune de l'Arago at Tau-
tavel

dans: Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire.
Méthodes et Limites. Colloque International du CNRS (Paris), pré-
tirage, 533-550.

BELL W.T. (1979)

Thermoluminescence dating: radiation dose-rate data
Archaeometry, 21, 243-245.

FLEMING S.J. (1976)

Dating in Archaeology
J. M. Dent, London, pp. 272.

GARRISON E.G., ROWLETT R.M., COWAN D.L. et HOLROYD L.V. (1981)

ESR dating of ancient flints
Nature, 290, 44-45.

GRIFFITHS D.R., ROBINS G.V., SEELEY N.J., CHANDRA H., McNEIL D.A.C. et
SYMONS M.C.R. (1982)

Trapped methyl radicals in chert
Nature, 300, 435-436.

HENNIG G.J., HERR W., WEBER E. et XIROTIRIS N.I. (1982)

Petralona cave dating controversy
Nature, 299, 280-282.

IKEYA M. (1975)

Electron Spin Resonance as a method of dating
Archaeometry, 20, 147-158

IKEYA M. (1981)

Dating methods and limitations by electron spin resonance (ESR)
dans: Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire.
Méthodes et Limites. Colloque International du CNRS (Paris),
Pré-tirage, 437-455.

IKEYA M. (1982a)

A model of linear uranium accumulation for ESR age of Heidelberg
(Heidelberg) and Tautavel bones
Japan. J. Appl. Phys., 21, L690-L692.

IKEYA M. (1982b)

Electron Spin Resonance of petrified woods for geological age
assessment
Japan. J. Appl. Phys., 21, L28-L30.

IKEYA M. (1983)

Progress in ESR dating of fossils
Pact, 9, 421-431.

IKEYA M. et MIKI T. (1980)

ESR dating of animal and human bones
Science, 107, 977-979.

IKEYA M. et OHMURA K. (1981)

Dating of fossil shells with electron spin resonance
J. Geol., 89, 247-251.

IKEYA M. et OHMURA K. (1983)

Comparaison of ESR ages from marine terraces with ^{14}C and
 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ages
Earth Planet. Sci. Letters, 65, 34-38.

IKEYA M. et OHMURA K. (1984)

ESR age of Pleistocene shells measured by radiation assessment
Geochem. J., 18, 11-17.

IKEYA M., MIKI T. et TANAKA K. (1982)

Dating of a fault by Electron Spin Resonance on Intrafault
material
Science, 215, 1392-1393.

IKEYA M., MIKI T., TANAKA K., SAKURAMOTO Y. et OHMURA K. (1983)

ESR dating of faults at Rokko and Atotsugawa
Pact, 9, 411-419.

MIKI T. et IKEYA M. (1982)

Physical basis of fault dating with ESR
Naturwissenschaften, 69, 390-391.

POUPEAU G., TELES M., ROSSI A., ZULETA E. et YOKOYAMA Y. (198a)

Electron Spin Resonance (ESR) and Thermoluminescence (TL)
studies of stalagmitic floors of the Caune de l'Arago at
Tautavel
dans: Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire.
Méthodes et Limites. Colloque International du CNRS (Paris),
sous presse.

POUPEAU G., SOUZA J.H. et RIVERA A. (1984b)

Thermoluminescence dating of Pleistocene sediments. A review
and some preliminary results on sand formations from Brazil
dans: Quaternary of South America and Antarctic Peninsula,
Balkema, Rotterdam, vol. 3, sous presse.

ROBINS G.V., SEELEY N.J., McNEIL D.A.C. et SYMONS M.R.C. (1978)

Identification of ancient heat treatment in flint artefacts
by ESR spectroscopy
Nature, 276, 703-704.

SATO T. (1982)

ESR dating of planktonic foraminifera
Nature, 300, 518-521.

VALLADAS H., HOANG C.T., MASSOT J.C. et PETIT R.H. (1983)

Tentative de datation de quelques planchers stalagmitiques de la Caune de l'Arago, par la Thermoluminescence, la Résonnance Paramagnétique Electronique et la méthode $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dans: Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire. Méthodes et Limites. Colloque International du CNRS (Paris), sous presse.

WINILE A.G. (1979)

A thermoluminescence dating study of some Quaternary calcites
Can. J. Earth Sci., 15, 1977-1986.

YOKOYAMA Y., QUAEGEBEUR J-P., BIBRON R., LEGER C., NGUYEN H-V. et
POUPEAU G. (1981a)

Electron Spin Resonance (ESR) dating of stalagmites of the Caune de l'Arago at Tautavel
dans: Datations Absolues et Analyses Isotopiques en Préhistoire. Méthodes et Limites. Colloque International du CNRS (Paris), pré-tirage, 507-532.

YOKOYAMA Y., QUAEGEBEUR J-P., BIBRON R., LEGER C., NGUYEN H-V. et
POUPEAU G. (1981b)

Electron Spin Resonance (ESR) dating of bones of the Caune de l'Arago at Tautavel
idem, 457-492.

YOKOYAMA Y., NGUYEN H-V, QUAEGEBEUR J-P. et POUPEAU (1982a)

Some problems encountered in the evaluation of annual dose-rate in the Electron Spin Resonance dating of fossil bones
Pact, 6, 103-115.

YOKOYAMA Y., QUAEGEBEUR J-P., BIBRON R., LEGER C., CHAPPAZ N., MICHELOT C.,
SHEN G.J. et NGUYEN H-V. (1982b)

ESR dating of stalagmites of the Caune de l'Arago the grotte du

Lazaret, the grotte du Vallonet and the abri Pie Lombard: a comparison with the U-Th method

Pact, 9,

YOKOYAMA Y., QUAEGBEUR J-P., BIBRON R. et LEGER C. (1982c)

ESR dating of paleolithic calcites: thermal annealing experiments and trapped electron lifetime

Pact, 9,

ZELLER E.J., LEVY P. et MATTERN P.L. (1967)

dans: Radioactive dating and methods of low-level counting
IAEA, Vienne, p. 531.

ZIMMERMAN D.W. (1977)

Review of radiation dosimetry and dating by thermally stimulated processes

J. Electrostatics, 3, 257-268.