



HAL
open science

Datation par résonance de spin électronique (ESR) de carbonates et d'émail dentaire quaternaires : potentiel et problèmes

J.-J. Bahain

► **To cite this version:**

J.-J. Bahain. Datation par résonance de spin électronique (ESR) de carbonates et d'émail dentaire quaternaires : potentiel et problèmes. Archéologie et Préhistoire. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 1993. Français. NNT : . tel-01049930

HAL Id: tel-01049930

<https://theses.hal.science/tel-01049930>

Submitted on 25 Jul 2014

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.

THESE
présentée pour l'obtention du
DOCTORAT DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

à

L'INSTITUT DE PALEONTOLOGIE HUMAINE
Spécialité :
Quaternaire : Géologie, Paléontologie humaine, Préhistoire

par

Jean-Jacques BAHAIN

**DATATION PAR RESONANCE DE SPIN ELECTRONIQUE (ESR)
DE CARBONATES ET D'EMAIL DENTAIRE QUATERNAIRES :
POTENTIEL ET PROBLEMES**

soutenue le **Lundi 8 Mars 1993**

devant la commission composée de :

Henry de LUMLEY	Président
Maxence REVAULT d'ALLONES	Examineur
Yuji YOKOYAMA	"
Jean-Claude DUPLESSY	"
Carlo PERETTO	"
Augusto MANGINI	"
Bertrand KERAUDREN	"
François FROHLICH	"

AVANT PROPOS

Avant de présenter ce travail, je tiens à remercier les personnes qui m'ont aidé à le réaliser : Monsieur Henry de Lumley, qui m'a accueilli à l'Institut de Paléontologie Humaine et qui me fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, et Messieurs M. Revault d'Allones, Y. Yokoyama, J-C. Duplessy, C. Peretto, A. Mangini, B. Keraudren et F. Frohlich, qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail et faire partie du jury.

Je tiens également à exprimer mon entière reconnaissance à Yuji Yokoyama, qui m'a accueilli au sein de son équipe et sans les conseils et l'expérience duquel ce travail n'aurait jamais vu le jour, et à Roland Bibron et Christophe Falguères, qui ont du supporter ma maladresse légendaire et ma mauvaise foi évidente pendant ces longues années. Mea culpa.

Je remercie également Carlo Peretto et Bertrand Keraudren pour la confiance qu'ils ont bien voulu donner à ce travail (en m'excusant des résultats) et pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté par leurs conseils, leurs informations et leur disponibilité.

Jean-Claude Duplessy et Carlo Laj m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions au Centre des Faibles Radioactivités et je les en remercie, de même que Messieurs Van Viver et Richard du laboratoire de chimie moléculaire du CEN Saclay, pour leur patience lorsque j'usais (et parfois abusais) de leur spectromètre ESR.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de Piotr Tucholka, qui a réalisé en grande partie l'étude magnétostratigraphique du remplissage de la grotte de Basura, et sans la patience de Bernard Morin, du laboratoire de spectrométrie de Paris VI, qui a su supporter avec stoïcisme la monotonie des spectres ESR de carbonates et d'émail dentaire.

Enfin, je remercie toutes les personnes de l'IPH qui m'ont aidé dans cette tâche : J. Gagnepain, M. Laurent et G. Villain pour leur aide au niveau des prélèvements et leur bonne humeur ; O. Ajaja et tous les membres du 36 pour les échantillons qu'ils m'ont aidé à mesurer (j'ai une ou deux séries à passer...) ; L. Figuti, N. Haid, M. Hong et C. Crovetto pour leur amitié et F. Hildisey, M. T. Barbaud, G. Chaudé et S. LasVergnas pour leur aide logistique dans cette dure épreuve que fut la rédaction.

Merci à ma famille pour sa patience.

Avertissement

La plupart des unités utilisées dans ce mémoire sont celles du système international (S.I.).

Ainsi l'unité officielle de dose absorbée, le *gray* (Gy), a été préférée à l'ancienne unité, le *rad* (1 Gy = 100 rads)

Cependant, en spectroscopie ESR, certaines unités du système CGS-Gauss sont encore utilisées. Ainsi, l'unité d'induction magnétique la plus couramment employée est le *gauss* (G) et non pas le *tesla* (T), qui est pourtant l'unité S.I. (1 G = 10^{-4} T) ; de même, l'*erg* est souvent préféré en tant qu'unité d'énergie au *joule* (J) (1 erg = 10^{-7} J).

D'autre part, bien que l'unité S.I. d'activité soit le *becquerel* (1 Bcq = 1 désintégration/s), ont plutôt été utilisées dans ce travail des *dpm/g* (1 dpm = 1/60 Bcq), c'est à dire une unité d'activité par gramme d'échantillon, ou des *ppm* (1 ppm = 10^{-6} g), c'est à dire une activité de teneur en éléments d'un échantillon (par exemple, 1 ppm d'uranium est égal à 0,734 dpm d'uranium par gramme d'échantillon).

TABLE DES MATIERES

Avant-Propos	I
Avertissement	
Table des matières	I
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux.....	V
 Introduction	 1
 Chapitre I : La datation par résonance de spin électronique (ESR)	 3
I-A : <i>La résonance de spin électronique</i>	3
I-A-1 : Le phénomène physique	3
I-A-2 : Le spectromètre ESR	7
I-A-3 : le spectre ESR.....	9
I-A-3-a : <i>Le facteur g</i>	9
I-A-3-a- α) Position de la raie ESR - facteur g.....	9
I-A-3-a- β) Détermination du facteur g.....	10
I-A-3-a- γ) Anisotropie du facteur g.....	10
I-A-3-b : <i>Forme et largeur de raie</i>	12
I-A-3-c : <i>Intensité du signal</i>	12
I-A-3-d : <i>Interactions entre électrons non appariés- structure fine</i>	12
I-A-3-e : <i>Interactions entre spin électronique et spin nucléaire - structures hyperfines et superhyperfines</i>	14
I-B : <i>Datation par résonance de spin électronique</i>	14
I-B-1 : Phénomène de base.....	14
I-B-2 : Equation d'âge	16
I-B-3 : Détermination de la paléodose	18
I-B-3-a : <i>Critères de sélection du signal ESR</i>	18
I-B-3-b : <i>Méthode de l'addition</i>	18
I-B-4 : Détermination de la dose annuelle	20
I-B-4-a : <i>Détermination de la dose externe</i>	22
I-B-4-b : <i>Détermination de la dose interne</i>	25
I-B-5 : Potentiel et limites de la méthode	27
 Chapitre II : Datation par ESR de planchers stalagmitiques fossiles -	
Comparaison avec le paléomagnétisme	30
II-1 : <i>Caractéristiques ESR de la calcite</i>	32
II-1-a : Spectre ESR de la calcite	32
II-1-b : Nature des radicaux observés par ESR	34
II-1-c : Choix du signal à utiliser pour la datation	35
II-1-d : Conditions expérimentales, hypothèses et paramètres utilisés lors des calculs des âges ESR.....	39
II-2 : <i>Etude du plancher stalagmitique de la grotte de Basura (Italie)</i>	41
II-2-a : Présentation du site.....	41
II-2-b Procédures expérimentales et résultats	45
II-2-b- α) <i>Paléomagnétisme</i>	45
II-2-b- β) <i>Analyses radiométriques</i>	46
II-3: <i>Conclusion</i>	51
 Chapitre III : Datation par ESR de carbonates marins fossiles (coraux et coquilles de mollusques)- Perspectives et limites actuelles	 52
III-1 : <i>Caractéristiques ESR des carbonates marins</i>	54
III-1-a : Spectres ESR des coraux et des coquilles de mollusques	54
III-1-b : Courbes de croissance des principaux signaux observés dans les carbonates marins.....	57
III-1-c : Comportement des différentes raies ESR lors de recuits isothermes	59

II

III-1-d : Choix du signal à utiliser pour la datation	63
III-1-e : Problèmes liés à la datation U-Th des carbonates marins fossiles et paramètres à utiliser lors des calculs d'âges ESR	64
III-1-e- α) <i>Coraux</i>	64
III-1-e- β) <i>Coquilles de mollusques</i>	65
III-2 : <i>Applications</i>	66
III-2-a : Massif corallien de l'atoll de Mururoa	66
III-2-b : Terrasses de Corinthe	71
III-2-c : Grotte du Lazaret (Nice, Alpes-Maritimes).....	76
III-3: <i>Conclusion</i>	79
Chapitre IV : Datation par ESR d'émail dentaire. Problématique et comparaison avec la méthode potassium-argon	80
IV-1 : <i>Généralités</i>	81
IV-1-a : Composition chimique	81
IV-1-b : Spectre ESR de l'hydroxyapatite biologique	81
IV-1-c : Enrichissements en uranium	84
IV-1-d : Différents modèles mathématiques d'enrichissement en uranium.....	85
IV-2 : <i>Datation par ESR du site d'Isernia la Pineta (Molise, Italie) : comparaison avec le potassium-argon</i>	88
IV-2-a : Présentation du site	88
IV-2-b : Expérimental	91
IV-2-c : Résultats et discussion.....	92
IV-3: <i>Conclusion</i>	99
Conclusion	100
Références bibliographiques	102

Liste des figures

Fig. A. Différentes méthodes de datation appliquées à la géochronologie du Quaternaire.....	2
Fig. I-1. Orientations possibles du moment magnétique d'un électron célibataire placé dans un champ magnétique externe	5
Fig. I-2. Effet Zeeman et phénomène de résonance de spin électronique	5
Fig. I-3. Effet de saturation micro-onde pour des systèmes de spins homogènes ou inhomogènes.....	6
Fig. I-4. Description schématique d'un spectromètre ESR	6
Fig. I-5. Principe des mesures ESR.....	8
Fig. I-6. Effet de l'anisotropie sur un spectre de poudre	11
Fig. I-7. Comparaison des formes d'une raie lorentzienne et d'une raie gaussienne	11
Fig. I-8. Structure fine pour un ion de spin $S=3/2$	13
Fig. I-9. Structure hyperfine pour un ion de spin $S = 1/2$ et de spin nucléaire $I = 3/2$	13
Fig. I-10. Représentation schématique selon le modèle des bandes du piégeage des électrons et des trous créés par ionisation dans des défauts du système cristallin	14
Fig. I-11. Détermination expérimentale de la vie moyenne τ d'un électron piégé.....	17
Fig. I-12. Détermination de la paléodose par la méthode de l'addition en utilisant une extrapolation linéaire ou exponentielle	19
Fig. I-13. Courbe de Bragg pour des particules alpha de même énergie initiale	21
Fig. I-14. Relation parcours-énergie pour les particules bêta dans l'aluminium (densité 2,7).....	21
Fig. I-15. Effet des photons sur la matière suivant leur énergie.....	21
Fig. I-16. Dépendance de la dose cosmique à l'altitude, la latitude et la profondeur.....	23
Fig. I-17. Différents types de supports utilisables pour la datation ESR	28
Fig. II-1. Formation de concrétions stalagmitiques dans une caverne et base de leur datation par U-Th	31
Fig. II-2. Spectres naturels de calcites quaternaires fossiles.....	33
Fig. II-3. Décomposition du spectre ESR d'une calcite fossile en signaux élémentaires.....	36
Fig. II-4. Comportement de h-3 et h-1 lors d'un recuit prolongé à 190 °C	37
Fig. II-5. Spectres ESR d'une calcite avant et après un recuit à 190 °C pendant 16 heures.....	38
Fig. II-6. Atténuation des rayons gamma externe dans un plancher stalagmitique	41
Fig. II-7. Localisation géographique et plan de la grotte de Basura (Toirano, Italie)	43

Fig. II-8. Récapitulatif des précédentes datations radiométriques obtenues sur des échantillons provenant de la grotte de Basura (Toirano, Italie)	44
Fig. II-9. Comparaison des données géologiques, paléomagnétiques et radiométriques obtenues sur la carotte Basura Fascio 1 (BF1)	50
Fig. III-1. Echelle magnétostratigraphique et stratigraphie isotopique de l'oxygène pour le Quaternaire.....	53
Fig. III-2. Spectres ESR typiques de coraux et de coquilles de mollusques (tous deux aragonitiques).....	55
Fig. III-3. Evolution lors de recuits isochrones de l'intensité des principaux pics ESR selon la nature ou la minéralogie du carbonate marin étudié	60
Fig. III-4. Evolution lors de recuits isochrones de l'intensité des principaux pics ESR observés dans les carbonates marins.....	61
Fig. III-5. Principales phases de la formation d'un atoll.....	66
Fig. III-6. Localisation géographique de l'atoll de Mururoa dans l'Archipel des Tuamotou	68
Fig. III-7. Carte de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou) et localisation des carottages effectués par le CEA en 1957	68
Fig. III-8. Localisation géographique, carte et attribution des terrasses de Corinthe (Grèce) aux stades de la stratigraphie isotopique de l'oxygène	72
Fig. III-9. Description schématique de la stratigraphie de la grotte du Lazaret.....	77
Fig. IV-1. Constitution d'une dent	82
Fig. IV-2. Spectre ESR d'émail dentaire	83
Fig. IV-3. Courbes d'incorporation d'uranium obtenues pour quelques valeurs du paramètre ρ	87
Fig. IV-4. Localisation géographique du site paléolithique d'Isernia la Pineta (Italie)	89
Fig. IV-5. Coupe géologique simplifiée du gisement d'Isernia la Pineta	89
Fig. IV-6. Isernia la Pineta: relevé du sol d'habitat t3a.....	90
Fig. IV-7. Carte de distribution de l'uranium dans l'émail d'une dent de proboscidien provenant du site bulgare de Dorkovo	97

Liste des tableaux

Tab. I-1. Bandes de fréquence utilisables par ESR et valeurs correspondantes du champ moyen.....	8
Tab. I-2. Valeurs des doses alpha, bêta et gamma pour chaque groupe de nuclides	27
Tab. II-1. Caractéristiques des principaux signaux ESR observés dans la calcite de plancher stalagmitique.....	32
Tab. II-2. Résultats de l'analyse U-Th par spectrométrie α d'échantillons de calcite prélevés dans le plancher stalagmitique de la grotte de Basura (carotte BF1).....	47
Tab. II-3. Données U-Th obtenues par spectrométrie gamma sur des morceaux de calcite de 50 x 23 x 23 mm prélevés dans le plancher stalagmitique de la grotte de Basura (carotte BF1).....	47
Tab. II-4. Paramètres de calcul et âges ESR de quinze échantillons de calcite prélevés dans le plancher stalagmitique de la grotte de Basura (carotte BF1).....	49
Tab. III-1. Caractéristiques des principaux signaux ESR observés dans les carbonates marins	56
Tab. III-2. Nature, origine et minéralogie des échantillons de carbonates marins utilisés au cours de l'étude du comportement des différentes raies ESR lors de recuits isothermes de seize heures	59
Tab. III-3. Présentation des échantillons coralliens provenant de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou) étudiés dans ce travail.....	69
Tab. III-4. Données U-Th obtenues par spectrométries alpha et gamma sur quatre échantillons de coraux provenant de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou)	70
Tab. III-5. Paramètres et âges ESR obtenus sur quatre échantillons de coraux provenant de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou)	70
Tab. III-6. Vitesses de subsidence de l'édifice volcano-coralien de Mururoa calculées à partir des âges ESR des coraux et de l'âge K-Ar d'une coulée basaltique	70
Tab. III-7. Nature, minéralogie et caractéristiques des carbonates marins provenant des terrasses de Corinthe (Grèce) étudiés dans ce travail.....	73
Tab. III-8. Résultats de l'analyse U-Th par spectrométrie α d'échantillons de carbonates marins provenant des terrasses de Corinthe (Grèce).....	75
Tab. III-9. Paramètres et âges ESR d' échantillons de carbonates marins provenant des terrasses de Corinthe (Grèce)	75
Tab. III-10. Résultats de l'analyse U-Th par spectrométrie α de coraux provenant de la plage supérieure (plage B) du Lazaret (Nice).....	77
Tab. III-11. Paramètres de calcul et âges ESR de coraux provenant de la plage supérieure (plage B) du Lazaret (Nice).....	77
Tab. IV-1. Composition des différents tissus dentaires	82

Tab. IV-2. Données U-Th obtenues par spectrométries α et γ sur cinq dents fossiles provenant du gisement paléolithique d'Isernia la Pineta	93
Tab. IV-3. Activités des sédiments d'Isernia la Pineta mesurées par spectrométrie γ	93
Tab. IV-4. Paramètres ESR déterminés lors du calcul des âges ESR pour les différents modèles d'incorporation d'uranium utilisés	94
Tab. IV-5. Ages ESR obtenus pour les différents modèles d'incorporation d'uranium utilisés	94
Tab. IV-6. Comparaison des âges ESR et U-Th calculés pour chaque modèle d'incorporation d'uranium utilisé et des âges K-Ar	98
Tab. IV-7. Paramètres ESR déterminés lors du calcul des âges ESR pour les différents modèles I.C. utilisés.....	98
Tab. IV-8. Ages ESR obtenus pour les différents modèles I.C. utilisés.....	98
Tab. IV-9. Comparaison des âges ESR et U-Th calculés pour chaque modèle I.C. d'incorporation d'uranium utilisé et des âges K-Ar.....	98

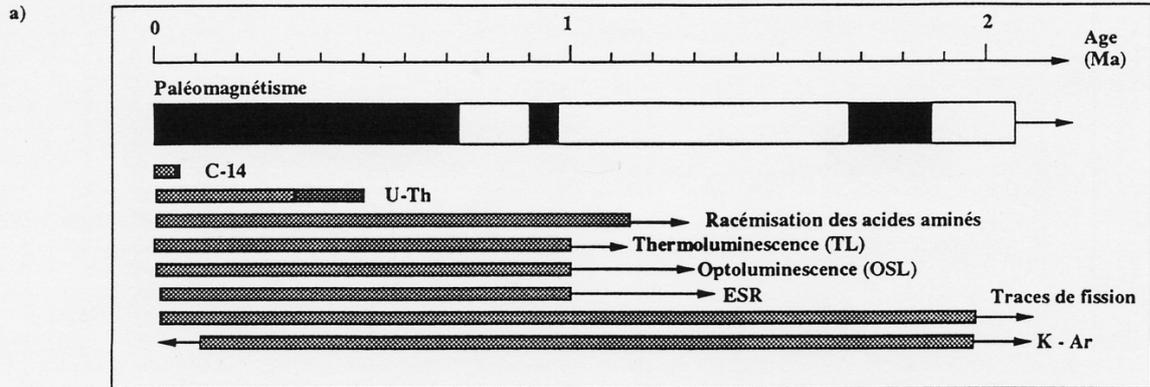
Introduction

Introduction

Depuis toujours, l'homme a cherché à dater les grands événements de l'histoire de la Terre. Les premières estimations de l'âge de la planète et de la date de l'apparition de l'homme sont données dans des livres sacrés, dont certains datent de plusieurs millénaires. Cependant, les valeurs données dans ces ouvrages minimisent généralement la durée des temps géologiques ; ainsi, la chronologie établie au milieu du XVII^{ème} siècle par l'évêque Ussher à partir de la Bible situe la création de la Terre 4 004 ans avant la naissance du Christ. Cette datation, que l'on sait être aujourd'hui très en dessous de la réalité, a prévalu en Europe jusqu'au XVIII^{ème} siècle environ et des scientifiques tels que Cuvier s'y tenaient. Par la suite, avec les premiers travaux de stratigraphie et de géologie historique, commencèrent à apparaître les rudiments d'une échelle chronostratigraphique globale, basée en grande partie sur l'étude des assemblages de fossiles marins. A la fin du XIX^{ème} siècle, après la découverte des premiers restes d'hominidés fossiles, quatre grandes ères géologiques furent distinguées. Parmi celles-ci, l'ère Quaternaire était caractérisée par une faune identique à la faune actuelle et par la présence de l'homme.

L'élaboration d'une échelle chronostratigraphique de l'ère Quaternaire a posé et pose un certain nombre de problèmes. En raison de sa courte durée, il est en effet difficile de baser la stratigraphie sur l'évolution des faunes marines, comme c'est le cas pour les autres périodes géologiques, et les chercheurs ont donc tenté successivement pour contourner ce problème d'employer les assemblages paléontologiques continentaux, l'évolution de l'industrie lithique ou des événements géologiques ou climatiques, comme par exemple les témoignages des glaciations. Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que les progrès de la physique et de la chimie ont fourni les moyens de poser les bases d'une échelle chronologique "absolue" du Quaternaire, avec en particulier le développement des études paléomagnétiques et l'utilisation des techniques de datation basées sur la radioactivité naturelle. Aujourd'hui, le préhistorien, le géographe et le géologue du Quaternaire dispose ainsi d'un certain nombre de méthodes radiométriques ou chimiques, qui sont chacune caractérisées par un domaine d'utilisation précis et qui ne sont applicables qu'à un certain nombre de supports spécifiques (Fig. A).

Parmi toutes ces méthodes, la datation par résonance de spin électronique (ESR) possède les avantages d'être applicable à de nombreux types de supports et de couvrir pratiquement tout le Quaternaire. Cependant, c'est une méthode encore récente, puisqu'elle n'est utilisée que depuis la fin des années 70 et il existe donc encore de nombreux problèmes méthodologiques. De plus, la méthode n'est pas encore parfaitement calibrée par rapport à d'autres méthodes radiométriques. Le but de ce travail est donc de tester la fiabilité de la datation par ESR d'un certain nombre de supports en comparant les âges obtenus par celle-ci à d'autres dates déterminées par des méthodes actuellement plus fiables (paléomagnétisme, U-Th et K-Ar). Après avoir brièvement rappelé le principe physique de la résonance de spin électronique et présenté la méthode de datation proprement dite, les résultats de telles études sur la calcite stalagmitique, divers carbonates marins et l'émail dentaire fossile seront présentés et commentés.



b)

	Bois et charbon	Céramiques	Calcite	Coraux et bivalves	Ossements et dents	Quartz	Silex brûlés	Roches volcaniques	Sédiments
C-14	■		▨	■					
U-Th			■	■	▨				
Racémisation des acides aminés									
TL		■	▨	▨	▨	■	■		▨
OSL									▨
ESR			■	▨	▨	▨	▨	▨	▨
Traces de fission								■	
K-Ar								■	

■ Résultats très fiables ▨ Résultats fiables ▩ Stade expérimental □ Méthode non applicable

Fig. A. Différentes méthodes de datation appliquées à la géochronologie du Quaternaire

a) Limites d'utilisation

b) Types de supports analysés

Chapitre I

La datation par résonance de spin électronique (ESR)

Chapitre I

La datation par résonance de spin électronique (ESR)

Découverte en 1945 par Zavoisky, la résonance de spin électronique (en anglais *Electron Spin Resonance* d'où l'abréviation ESR), aussi appelée résonance paramagnétique électronique (RPE), est aujourd'hui une méthode classique d'analyse de la structure de la matière, couramment employée en physique du solide, en chimie moléculaire, en biologie et en cristallographie (Assenheim, 1966 ; Bersohn et Baird, 1966 ; Ptak, 1975 ; Marfunin, 1979).

Son application à la géochronologie a été suggérée pour la première fois en 1967 par Zeller, Levy et Mattern. Ces auteurs montrèrent alors que l'accumulation d'électrons piégés dans certains défauts des minéraux pouvait être fonction de la dose totale de radiation naturelle à laquelle ces cristaux ont été exposés depuis leur formation. Toutefois, ce n'est qu'en 1975, avec les travaux de Motoji Ikeya sur la datation par ESR d'échantillons de calcite provenant de l'Akiyoshi Cave au Japon, que la méthode prit son véritable essor. Depuis cette date, la datation ESR a été appliquée avec plus ou moins de succès sur divers types de matériaux d'intérêt géologique, géomorphologique ou archéologique et plusieurs articles généraux ont été publiés sur ce sujet (Ikeya, 1978, 1981a, 1983a, 1985a ; Hennig et Grün, 1983 ; Poupeau et Rossi, 1985 ; Bouchez *et al.*, 1987 ; Grün, 1989a et b). Actuellement, une cinquantaine de laboratoires de par le monde, dont environ la moitié au Japon, travaillent sur la mise au point de la méthode qui a été introduite en France dès 1980 par Yuji Yokoyama.

Après un bref rappel portant sur le phénomène physique de la résonance de spin électronique, les principes généraux de la datation E.S.R. seront rapidement exposés : phénomène de base, calcul de l'âge, potentiel et limites actuelles de la méthode.

I-A : La résonance de spin électronique

I-A-1 : Le phénomène physique

La spectrométrie ESR permet de détecter les électrons non appariés d'un échantillon paramagnétique placé dans un champ magnétique externe en observant l'absorption de l'énergie d'une micro-onde par cet échantillon.

On peut se représenter très schématiquement un électron comme une sphère chargée négativement et animée d'un mouvement de rotation sur elle-même. Cette auto-rotation, appelée *spin* de l'électron, entraîne la production d'un moment magnétique μ dont l'orientation dépendra du sens de la rotation. A ce moment magnétique de spin s'ajoute un moment magnétique orbital, lié au mouvement de l'électron autour du noyau de l'atome chargé positivement, et le moment magnétique global de l'électron

dépend donc de l'intensité du couplage entre moment de spin et moment orbital. Toutefois, dans de nombreux cas, le moment magnétique orbital est soit identiquement nul, soit "bloqué" (*quenching of orbital angular momentum*) et le moment global de l'électron se limite alors au seul moment de spin. Dans la suite de cet exposé, nous nous limiterons à ce dernier cas.

Lorsqu'un atome, un ion ou une molécule comporte un nombre pair d'électrons et que ceux-ci sont tous appariés en doublets associant deux électrons de spin opposé, son moment magnétique global est nul. Si un échantillon d'une telle substance est placé dans un champ magnétique externe, on observe seulement un faible moment magnétique induit. On dit d'une telle substance qu'elle est *diamagnétique*. Par contre, lorsqu'un atome, un ion ou une molécule comporte soit un nombre impair d'électrons, soit un nombre pair d'électrons qui ne sont pas tous appariés en doublets, son moment magnétique global n'est pas nul en raison de la présence d'électrons célibataires. Une telle substance est dite *paramagnétique*. Les espèces paramagnétiques sont minoritaires dans la nature par rapport aux espèces diamagnétiques, mais elles sont tout de même assez nombreuses. Les principales sont les radicaux libres, les ions des séries de transition, les métaux et les centres-pièges créés par irradiation.

Si un électron célibataire est placé dans un champ magnétique externe H , son moment magnétique ne peut prendre que deux orientations, parallèle ou antiparallèle à H (Fig. I-1). L'application d'un champ magnétique externe divise donc les électrons non appariés d'un échantillon paramagnétique en deux groupes, auxquels correspondent deux états d'énergie, appelés *niveaux Zeeman*, dont la séparation est proportionnelle à la valeur de l'intensité du champ externe appliqué (Fig. I-2) :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = g \beta H \quad (I-1)$$

où E_1 et E_2 sont respectivement les états d'énergie inférieur et supérieur, le facteur g est un paramètre lié aux caractéristiques de l'électron célibataire dans la substance étudiée (s.u.) et où β est le magnéton de Bohr ($\beta = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} = 9,2732 \cdot 10^{-21} \text{ erg.G}^{-1}$).

La répartition des électrons célibataires entre les deux niveaux d'énergie à la température T (en K) est donnée par la loi de distribution de Boltzmann :

$$N_1 / N_2 = e^{(\Delta E/kT)} \quad (I-2)$$

où N_1 et N_2 sont respectivement les populations de l'état d'énergie inférieur et de l'état d'énergie supérieur et où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 1,3805 \cdot 10^{-16} \text{ erg.K}^{-1}$).

Si on applique perpendiculairement à H une micro-onde de fréquence ν telle que :

$$\Delta E = h \nu = g \beta H \quad (I-3)$$

où h est la constante de Planck ($h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} = 6,6256 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$),

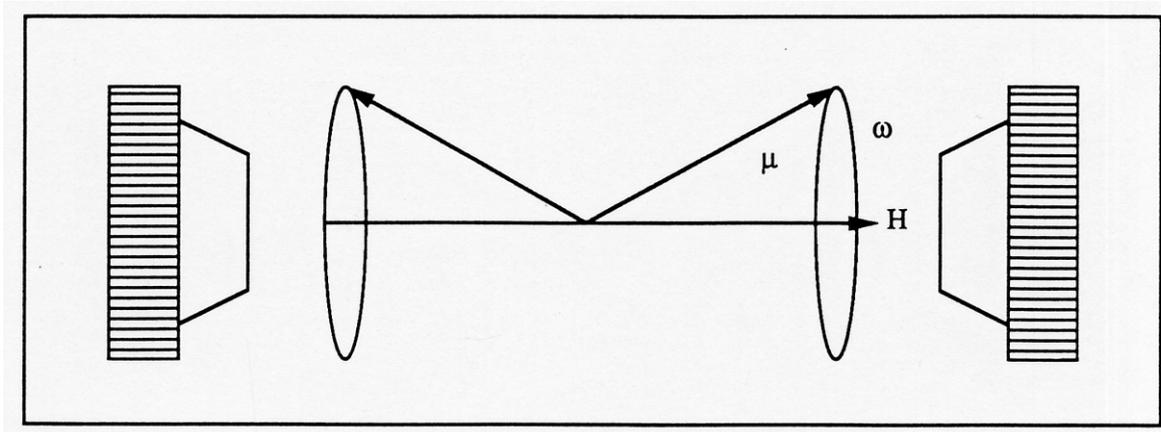


Fig. I-1. Orientations possibles du moment magnétique d'un électron célibataire placé dans un champ magnétique externe (d'après Grün, 1989a)

Le moment magnétique μ d'un électron non apparié placé dans un champ magnétique externe H ne peut s'orienter que parallèlement ou antiparallèlement à la direction de ce champ avec une précision de ω .

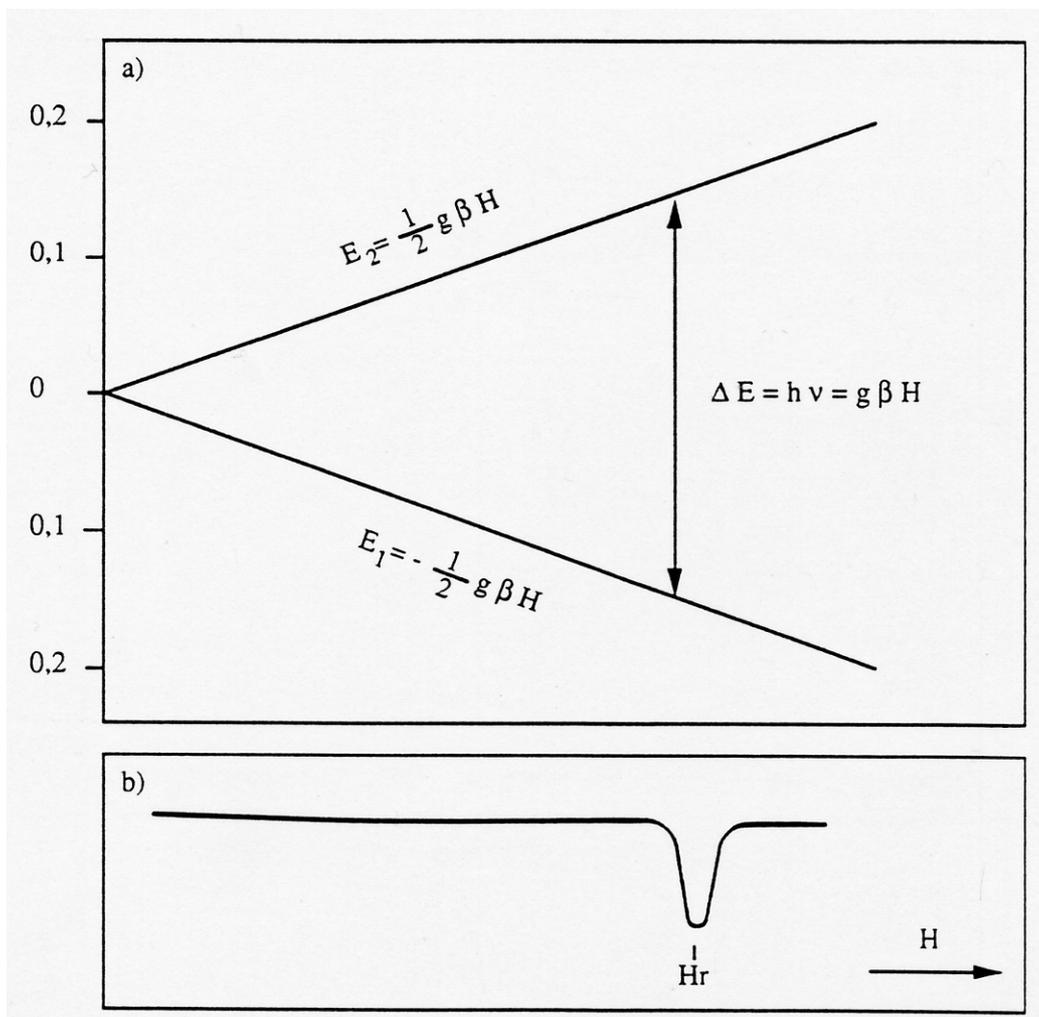


Fig. I-2. Effet Zeeman et phénomène de résonance de spin électronique (Poupeau et Rossi, 1985)

- a) Effet Zeeman et condition de résonance
- b) Signal d'absorption de l'énergie de la micro-onde lors de la résonance

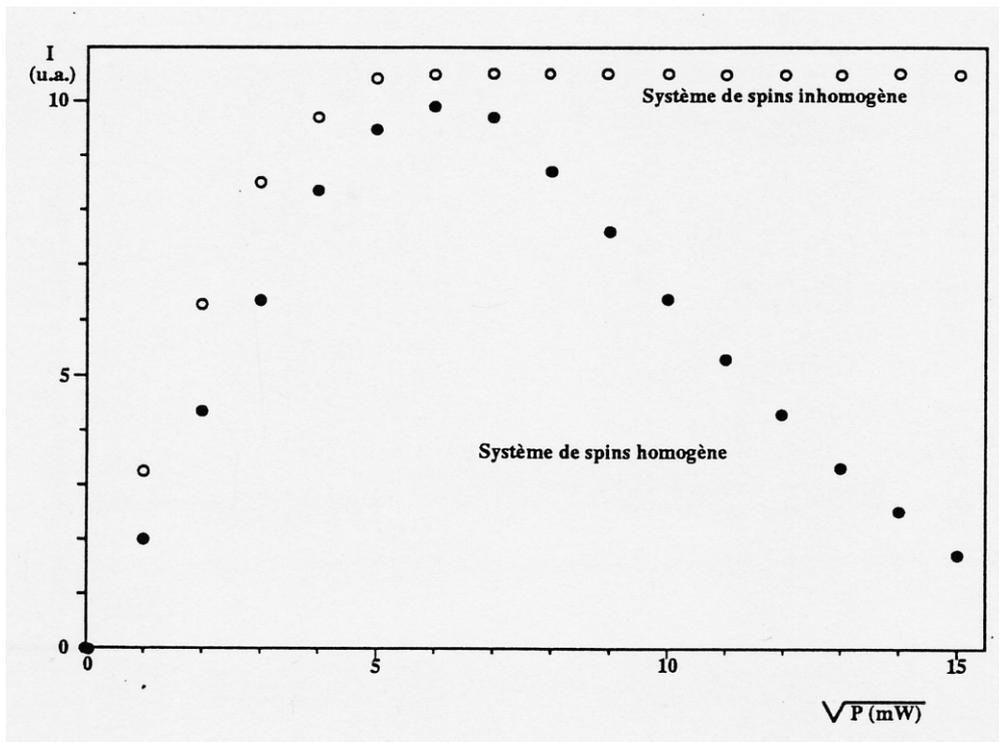


Fig. I-3. Effet de saturation micro-onde pour des systèmes de spins homogènes ou inhomogènes

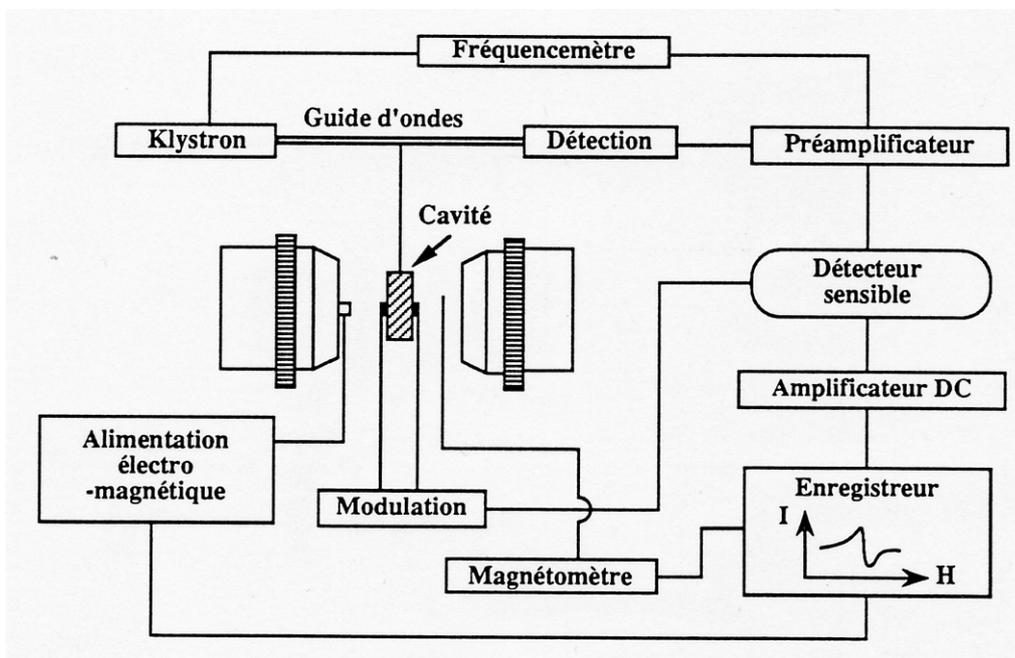


Fig. I-4. Description schématique d'un spectromètre ESR

il est possible d'induire des transitions entre les niveaux Zeeman, c'est à dire d'inverser le spin des électrons célibataires. Cette coïncidence d'énergie s'appelle la *résonance* (Fig. I-2a). Les probabilités de transitions dans les sens $(1 \rightarrow 2)$ (*absorption*) ou dans le sens $(2 \rightarrow 1)$ (*émission spontanée*) sont égales. Cependant, dans les conditions normales de mesure, la population du niveau d'énergie inférieur est légèrement plus forte que celle du niveau d'énergie supérieur et on observe donc une absorption (Fig. I-2b). L'affaiblissement de l'énergie de la micro-onde consécutif à cette absorption par l'échantillon est facilement décelable et est à la base de la spectrométrie ESR.

En théorie, lorsque les conditions de résonance sont maintenues, les populations des deux niveaux d'énergie devraient rapidement s'égaliser et par conséquent l'absorption cesser. Expérimentalement, l'absorption est toutefois généralement continue en raison de mécanismes dits "de *relaxation*" qui font retourner les électrons excités par la micro-onde à leur état stable, restaurant ainsi les populations définies par la loi de Boltzmann. On distingue la *relaxation spin-réseau*, qui tend à rétablir l'équilibre thermique en transférant le surplus d'énergie au réseau cristallin, et la *relaxation spin-spin*, par laquelle les électrons excités tendent à céder de l'énergie aux spins d'autres électrons. Ces mécanismes sont caractérisés par des temps de relaxation, définis comme le temps nécessaire pour que $1 - 1/e$ % (~67%) des spins aient retrouvé leur orientation initiale. Les phénomènes de relaxation sont très importants lors du choix des conditions expérimentales. En effet, on va observer, si l'on fait augmenter la puissance P de la micro-onde, que la puissance ΔP absorbée par l'échantillon est dans un premier temps proportionnelle à la puissance P . Ceci est dû au fait que les temps de relaxation sont suffisamment courts pour rétablir l'équilibre thermique. Puis, à partir d'une certaine valeur P_{sat} de la puissance, qui correspond au maximum d'énergie pouvant être transférée au réseau, les temps de relaxation deviennent trop longs pour restaurer les populations définies par la loi de Boltzmann. L'énergie absorbée ne peut plus être alors totalement transférée au réseau, les populations des deux niveaux d'énergie s'égalisent et le signal d'absorption diminue pour finalement disparaître. Ce phénomène est appelé "*saturation micro-onde*" (Fig. I-3).

I-A-2 : Le spectromètre ESR

Comme l'indique la condition de résonance $h \nu = g \beta H$, le spectre ESR d'un échantillon peut être enregistré soit en faisant varier la fréquence ν de la micro-onde et en gardant fixe l'intensité H du champ magnétique externe, soit, ν étant fixe, en faisant varier H . Pour des raisons techniques (il est difficile de faire varier une fréquence de micro-onde de plus de quelques % de sa valeur nominale), c'est cette seconde solution qui est utilisée dans la pratique.

Un spectromètre ESR est composé de trois éléments principaux (Fig. I-4) :

- un **générateur de micro-ondes** (klystron) délivrant une radiation de longueur d'onde centimétrique de fréquence fixe.

- un **électro-aimant** délivrant un champ magnétique homogène, dont la valeur moyenne dépend de la bande de fréquence utilisée (Tab. I-1). Lors d'une mesure, on fait varier linéairement l'intensité H

Bande	Longueur d'onde (cm)	Fréquence (GHz)	Champ magnétique (kG)
Q	0,8	36	12,8
K	1,5	20	7
X	3,2	9,3	3,35
S	10,0	3	1,07

Tab. I-1. Bandes de fréquence utilisables par ESR et valeurs correspondantes du champ moyen

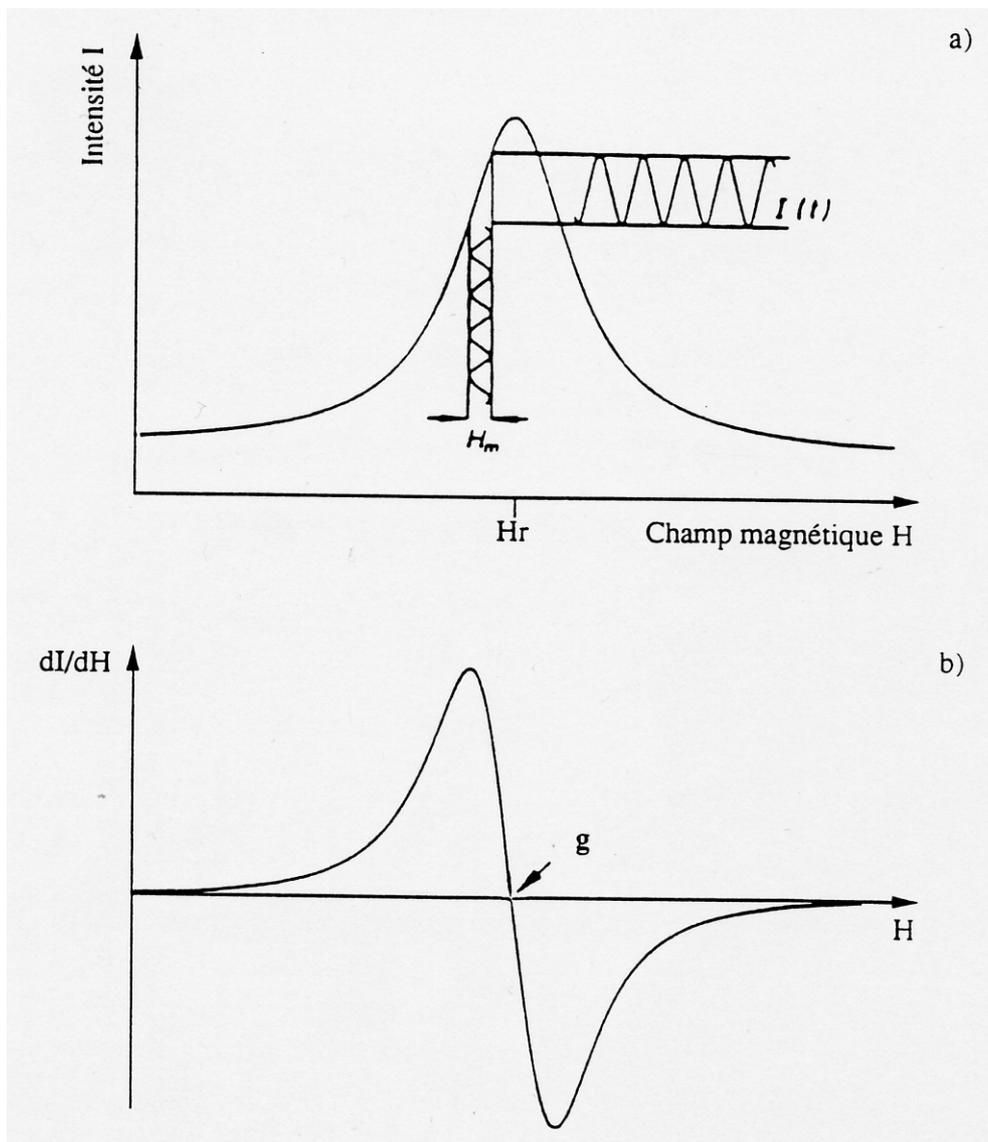


Fig. I-5. Principe des mesures ESR (d'après Grün, 1989a)

- a) Modulation du signal d'absorption au moyen d'un champ alternatif H_m
 b) Signal ESR, dérivée première du signal d'absorption ainsi obtenu

de ce champ magnétique, afin d'explorer la résonance. C'est dans l'entrefer de l'électro-aimant que se trouve la cavité de résonance dans laquelle est placé l'échantillon pour une mesure. La fenêtre d'étude de l'appareil étant limitée en hauteur, la quantité maximale d'échantillon pour effectuer une mesure ne peut dépasser 300 à 400 mg. Si la mesure est effectuée avec une quantité insuffisante de matière, il faut alors tenir compte de la position de l'échantillon dans la cavité, la sensibilité de celle-ci variant sur la fenêtre de mesure. Ceci explique qu'il est nécessaire de travailler sur des portions d'un même échantillon qui soient les plus équivalentes possibles (même poids, même granulométrie, mêmes conditions de mesure, si possible même tube, tassement identique, etc...).

- un **système de détection et d'enregistrement du signal d'absorption**. Lors de la résonance, une partie de l'énergie de la micro-onde traversant la cavité est absorbée par l'échantillon, ce qui modifie très légèrement le courant électrique qui passe à l'intérieur d'un cristal de détection placé dans la cavité. De façon à amplifier ce signal et à éliminer les perturbations, on superpose au champ externe H , un petit champ magnétique oscillant H_m , généré par des bobines de Helmholtz situées de part et d'autre de la cavité. Ce champ, généralement de faible fréquence (100 kHz ou moins), induit une modulation du signal d'absorption. Comme le montre la figure I-5, l'amplitude de ce champ de modulation, ou fenêtre, ne doit pas être plus grande que la largeur de la raie d'absorption originelle. C'est ce signal modulé, qui correspond en fait à la dérivée du signal d'absorption, qui est enregistré.

Dans le présent travail, toutes les mesures ont été effectuées en bande X. Deux types de spectromètres ont été utilisés :

- le Varian E-109 du laboratoire de spectrochimie de l'université Pierre et Marie Curie.
- le Brüker 200 tt du laboratoire de chimie moléculaire du CEN Saclay.

I-A-3 : Le spectre ESR

Le spectre ESR d'une substance paramagnétique donnée dépend des différentes interactions auxquelles est soumis l'électron non apparié. La position, l'intensité, le nombre et la forme des raies sont autant d'indications sur la nature et l'environnement de l'ion paramagnétique considéré.

I-A-3-a : Le facteur g

I-A-3-a- α) Position de la raie ESR - facteur g

Comme l'indique la condition de résonance $h \nu = g \beta H$, la position de la raie ESR est caractérisée par la valeur du champ externe H à laquelle l'absorption a lieu (la fréquence ν étant fixe) et par la valeur du facteur g . Ce dernier paramètre représente la seule valeur réellement associée aux caractéristiques de l'électron célibataire dans l'échantillon étudié.

Le facteur g d'un électron libre est égal à 2,0023. De nombreux ions et échantillons paramagnétiques, qui possèdent uniquement un paramagnétisme de spin, ont des g très proches de cette

valeur. C'est en particulier le cas des centres pièges créés par une irradiation, mais aussi celui des radicaux libres, des ions de la première série de transition,...

De façon plus générale, il faut toutefois noter que la valeur du facteur g dépend de plus du moment orbital créé par le mouvement de l'électron célibataire autour du noyau de l'ion paramagnétique et de l'interaction de ce moment orbital avec le moment magnétique de spin. C'est ce que l'on appelle le *couplage spin-orbite*.

I-A-3-a-β) Détermination du facteur g

La méthode la plus rigoureuse de détermination du facteur g consiste à mesurer très précisément la fréquence à l'aide d'un fréquencesmètre et l'intensité du champ magnétique externe lors de la résonance au moyen d'un magnétomètre, puis de calculer g à partir de la formule de résonance ($g = h \nu / \beta H$).

Cette méthode nécessite un matériel assez lourd et il est souvent beaucoup plus commode de déterminer le facteur g d'une raie par comparaison avec celui d'un signal étalon, mesuré dans les mêmes conditions expérimentales. Le calcul se fait alors en utilisant la formule suivante :

$$h \nu = g_{\text{étalon}} \beta H_{\text{étalon}} = g \beta H$$

$$\Leftrightarrow g = g_{\text{étalon}} (H_{\text{étalon}}/H) \quad (I-4)$$

où g et $g_{\text{étalon}}$, H et $H_{\text{étalon}}$ sont respectivement les facteurs g et les intensités de résonance de la raie "inconnue" et du signal étalon.

L'étalon le plus fréquemment utilisé est le 1-1-diphényl 2-picryl hydrozil, plus couramment appelé DDPH, dont le facteur g est égal à 2,0036.

I-A-3-a-γ) Anisotropie du facteur g

Les ions et atomes qui constituent le réseau cristallin engendrent au niveau de l'ion paramagnétique un champ électrostatique intense appelé "*champ cristallin*", qui se superpose au champ externe. Si l'ion paramagnétique occupe un site à symétrie non cubique, la perturbation due au champ cristallin non symétrique fait que la valeur du facteur g dépend des orientations relatives du site considéré et du champ magnétique externe et qu'elle varie lorsqu'on fait tourner le cristal. On dit alors que g est *anisotrope*. Cette dépendance angulaire du facteur g est très utile pour établir la symétrie locale du centre paramagnétique considéré.

Lorsqu'on travaille sur des échantillons de poudre, on suppose que chaque microcristal est orienté de façon aléatoire et qu'ainsi toutes les orientations possibles des grains sont statistiquement représentées de la même façon. Le spectre ESR enregistré pour une poudre correspond donc en fait à une enveloppe due à la superposition de tous les signaux élémentaires correspondant à tous les grains. On peut alors avoir une idée de la symétrie du site dans lequel se trouve l'ion paramagnétique sans avoir à faire tourner l'échantillon dans la cavité. Ainsi, le spectre ESR d'un ion paramagnétique situé dans un site cubique présente une raie unique caractérisée par un facteur g constant. On dit que ce type de signal est isotrope.

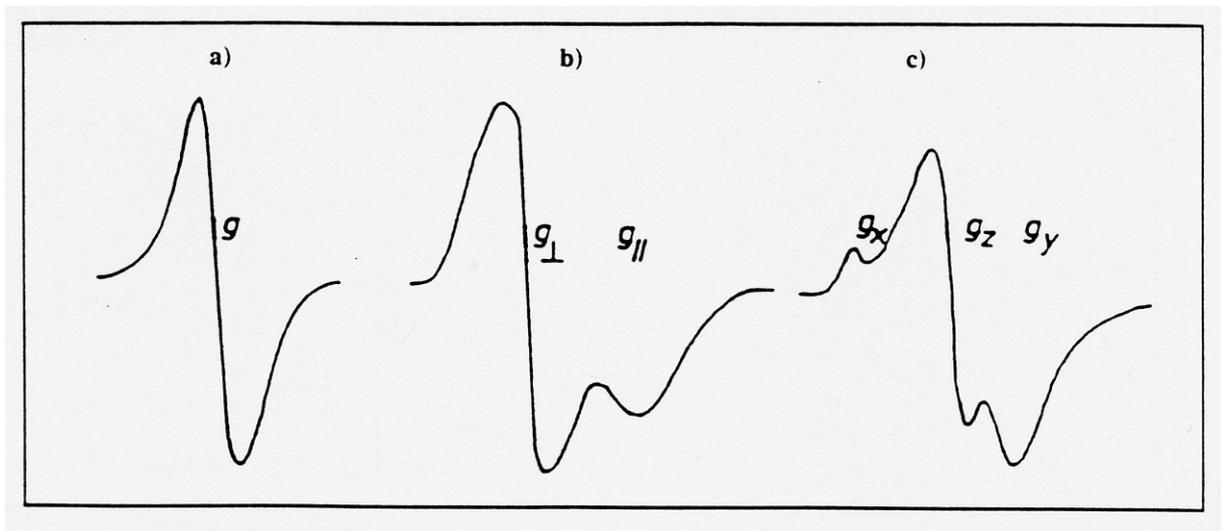


Fig. I-6. Effet de l'anisotropie sur un spectre de poudre

- a) Site à symétrie cubique
- b) Site à symétrie axiale
- c) Site à symétrie orthorhombique

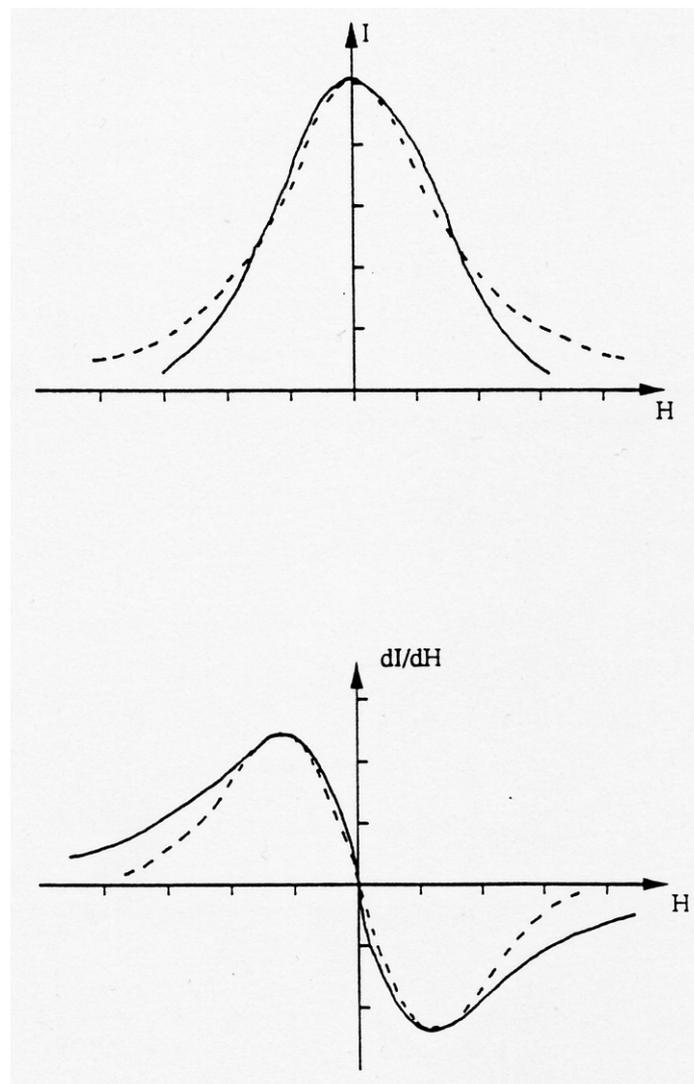


Fig. I-7. Comparaison des formes d'une raie lorentzienne (-----) et d'une raie gaussienne (——)

- a) Signal d'absorption
- b) Signal ESR

Le signal d'un ion paramagnétique qui se trouve dans un site à symétrie axiale sera caractérisé par deux valeurs, g_{\perp} et g_{\parallel} . Enfin un ion positionné dans un site à symétrie orthorhombique donnera une raie qui sera caractérisée par trois valeurs, g_{xx} , g_{yy} et g_{zz} (Fig. I-6).

I-A-3-b : Forme et largeur de raie

En théorie, l'absorption de la micro-onde ayant lieu pour une fréquence bien précise de celle-ci, les raies ESR devraient être infiniment fines. On s'aperçoit pourtant dans la pratique que ce n'est pas le cas et qu'elles ont toujours une certaine forme et une certaine largeur, qui sont principalement dues aux interactions qui existent entre le système de spins et son environnement.

Dans le cas d'un système de spins simple et homogène, en équilibre thermique, chaque spin interagit avec les spins voisins et, au moment de la résonance, il y a seulement un petit déphasage entre ceux-ci, ce qui donne une raie de type lorentzien. Par contre, dans le cas d'un système de spin inhomogène, de petits champs locaux se superposent au champ magnétique externe, de telle sorte que chaque spin est situé dans un champ quelque peu différent de celui de ses voisins et que les résonances ne sont plus simultanées. Il en résulte alors une raie de forme gaussienne (Fig. I-7).

De plus, il faut souligner que la forme et surtout la largeur des raies sont très dépendantes des conditions de mesure et en particulier de la largeur de la fenêtre de modulation et de la puissance de micro-onde utilisée.

I-A-3-c : *Intensité du signal*

L'intensité du signal ESR correspond à l'aire totale située sous la courbe d'absorption. Elle dépend de la fréquence de micro-onde utilisée et de la température de mesure et, pour des valeurs données de ces deux paramètres, est proportionnelle au nombre d'électrons célibataires piégés dans le centre responsable du signal considéré, à condition toutefois qu'il n'y ait pas saturation.

I-A-3-d : *Interactions entre électrons non appariés - structure fine*

Dans le cas où l'ion paramagnétique considéré possède plusieurs électrons célibataires et donc un spin total S supérieur à $1/2$, un couplage indirect des spins électroniques se produit par l'intermédiaire du couplage spin-orbite. Si un ion à n électrons non appariés se trouve dans un site à symétrie non cubique, le champ cristallin entraîne l'apparition de n niveaux d'énergie, même en l'absence de champ externe. C'est ce que l'on appelle le "clivage en champ nul" (*zero field splitting*) ou "clivage initial" (*initial splitting*). L'application d'un champ externe entraîne alors l'apparition de $2S$ raies, formant la structure fine (Fig. I-8). L'étude de la structure fine d'un spectre ESR donne des informations sur l'environnement et la nature de l'ion paramagnétique considéré.

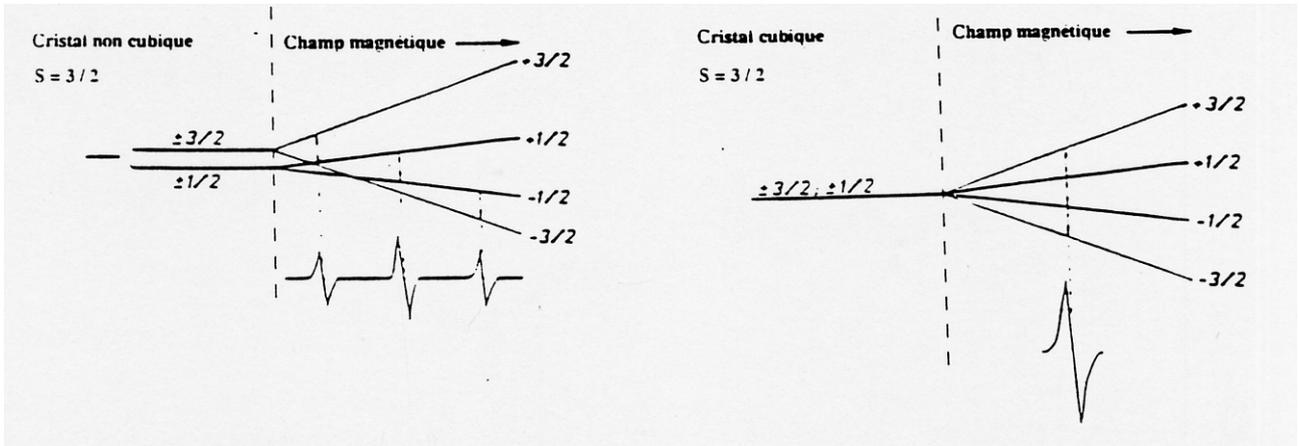


Fig. I-8. Structure fine pour un ion de spin $S=3/2$

I-A-3-e : Interactions entre spin électronique et spin nucléaire - structures hyperfines et superhyperfines

Si le noyau de l'ion paramagnétique possède un spin I non nul, l'interaction entre le moment nucléaire et le moment de spin électronique entraîne l'apparition de $2I+1$ raies, formant la structure hyperfine (Fig. I-9). Dans le cas où l'électron célibataire interagit avec le spin nucléaire d'un ion voisin, on aura ce que l'on appelle une structure superhyperfine.

La structure hyperfine donne de précieuses informations pour l'identification des ions paramagnétiques. Des cristaux synthétiques dopés avec des isotopes à spin nucléaire non nul (^{13}C , ^{17}O ...) sont ainsi couramment utilisés lors de la détermination de centres inconnus.

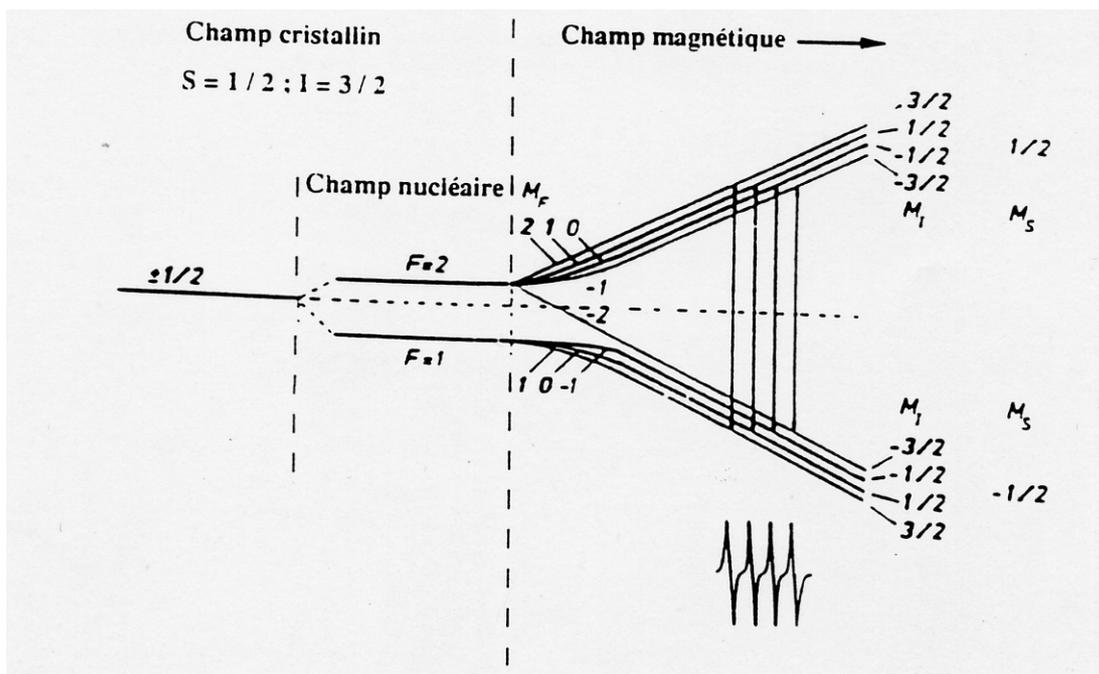


Fig. I-9. Structure hyperfine pour un ion de spin $S=1/2$ et de spin nucléaire $I=3/2$

I-B : Datation par résonance de spin électronique

I-B-1 : Phénomène de base

La datation par résonance de spin électronique est basée sur un phénomène naturel : l'accumulation au cours du temps d'électrons piégés sous l'effet de la radioactivité naturelle dans des défauts des minéraux.

Toutes les roches contiennent en effet, généralement en faible quantité, des éléments radioactifs. Ce sont principalement les isotopes des familles de l'uranium et du thorium et le potassium 40. La désintégration naturelle de ces nuclides entraîne l'émission de rayonnements ionisants et ainsi, en raison de la présence de tels radioéléments en son sein et dans son proche environnement, un minéral est soumis à une irradiation naturelle permanente.

Pour décrire les effets de cette irradiation sur un minéral, on utilise généralement en physique du solide un modèle théorique appelé le "modèle des bandes". Dans celui-ci, les niveaux d'énergie permis pour les électrons à l'intérieur d'un cristal parfait correspondent à des bandes, séparées les unes des autres par des zones dans lesquelles l'existence des niveaux électroniques est en général interdite. Les électrons disponibles des atomes du réseau cristallin emplissent les différentes bandes permises en commençant par celles de plus basses énergies. La figure I-10 montre, dans l'ordre des énergies croissantes, la dernière bande remplie et la première bande vide, respectivement appelées bande de valence et bande de conduction.

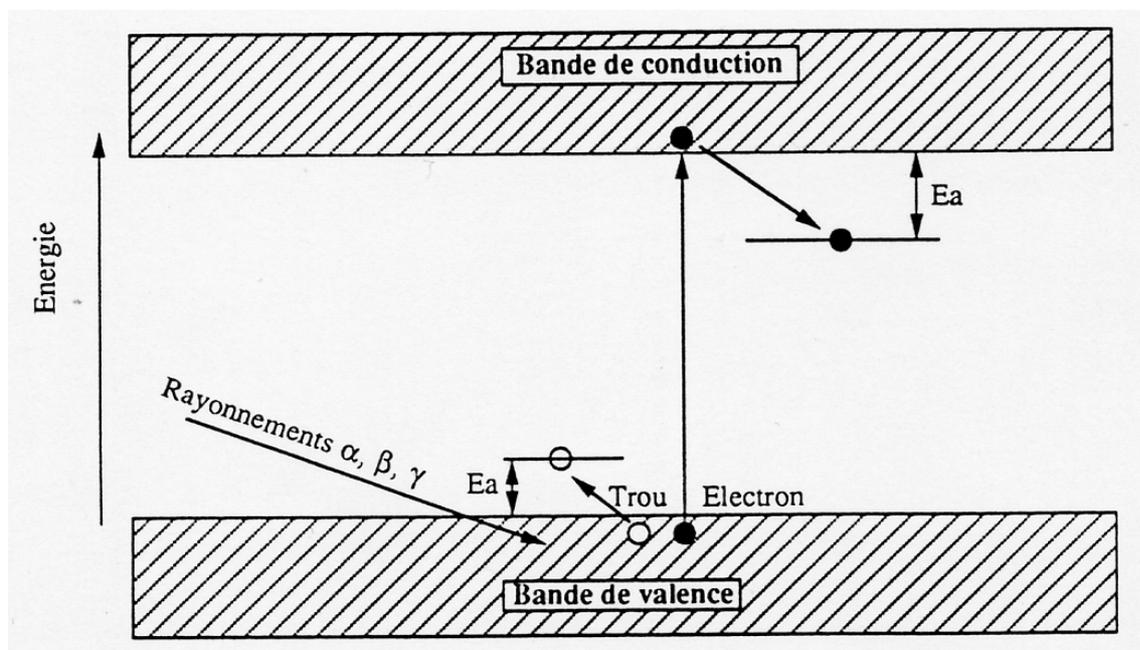


Fig. I-10. Représentation schématique selon le modèle des bandes du piégeage des électrons et des trous créés par ionisation dans des défauts du système cristallin

En absorbant l'énergie fournie par les rayonnements radioactifs, un électron peut "sauter" de la bande de valence dans la bande de conduction. Ce départ laisse alors dans la bande de valence une place vide, appelée "*trou*", qui va se comporter comme une charge positive. L'électron et le trou ainsi formés peuvent alors se déplacer librement et indépendamment dans le cristal, le premier au sein de la bande de conduction, le second à l'intérieur de la bande de valence. La plupart de ces électrons et trous "libres" se réappariaient rapidement (recombinaison spontanée), mais un certain nombre d'entre eux peuvent être piégés dans des défauts du système cristallin.

En effet, un cristal réel comporte toujours un certain nombre de défauts structuraux et d'impuretés qui viennent rompre la périodicité locale du réseau cristallin. Les types de défauts qui peuvent apparaître dans un cristal sont nombreux et variés : lacunes, interstitiels, impuretés (soit de substitution, soit interstitielles), dislocations, mâcles, joints de grain, dommages causés par des noyaux de recul alpha, traces de fission,... Ces défauts sont toujours intimement liés à la formation et à la croissance du minéral considéré et dénotent toujours un déficit ou un excès local de charge. La présence de telles imperfections dans le cristal entraîne l'apparition à l'intérieur de la bande interdite de niveaux d'énergie supplémentaires, dans lesquels électrons libres et trous créés par l'irradiation naturelle vont être piégés. Ils ne pourront alors être libérés sans apport d'énergie (Fig. I-10).

La durée de vie moyenne τ d'un électron dans un piège est donnée par la loi d'Arrhénius :

$$1/\tau = \nu_0 e^{-E_a/kT} \quad (I-5)$$

où - k est la constante de Boltzmann,

- T est la température (en K),

- E_a est la profondeur du piège, c'est à dire la différence d'énergie entre le piège et la limite de la bande de conduction

- ν_0 est un facteur de fréquence (en s^{-1}).

La plupart des pièges sont peu profonds et se vident quasi spontanément à la température ambiante à cause de l'agitation thermique. Par contre, la durée de vie moyenne peut être pour les pièges les plus profonds de l'ordre du million, voir du milliard d'années. Les électrons libérés sous l'effet de la radioactivité naturelle peuvent donc s'accumuler au cours du temps dans de tels pièges, le nombre d'électrons piégés étant alors proportionnel à l'intensité du champ ionisant et au temps d'irradiation.

Ce phénomène est à la base de trois méthodes de datation : la thermoluminescence (TL), l'optoluminescence (OSL) et la résonance de spin électronique. Les deux premières méthodes reposent sur une propriété physique bien connue des minéraux : la luminescence. Si on apporte suffisamment d'énergie aux électrons piégés d'un minéral, il est possible de les libérer. Après un court passage dans la bande de conduction, ces électrons peuvent alors soit être capturés par un autre piège plus stable, soit se recombiner avec un trou. Une faible proportion de ces recombinaisons est accompagnée d'une émission lumineuse parfaitement mesurable, et, la proportion de recombinaisons "lumineuses" étant constante pour un cristal donné, on peut dire que la quantité de lumière émise est proportionnelle à la dose d'irradiation reçue par le cristal au cours de son histoire. L'énergie permettant la libération des électrons piégés est

dans le cas de la TL fournie par une chauffe de l'échantillon et dans celui de l'OSL par un rayonnement lumineux. Il est fondamental de noter que cet apport d'énergie a pour effet de vider les pièges et donc de remettre l'horloge du cristal étudié à zéro. Par contre, en spectrométrie ESR, les pièges du minéral ne sont pas vidés et plusieurs mesures d'un même échantillon sont ainsi possibles.

I-B-2 : Equation d'âge

L'intensité d'un signal ESR est proportionnelle à la concentration des centres paramagnétiques dans l'échantillon. Celle-ci dépend de la dose de radiations absorbées par ce dernier au cours du temps et de la profondeur et de la stabilité des pièges.

La dose absorbée est fonction du débit de dose naturel et du temps d'exposition :

$$D = \int_0^T da * dt \quad (I-6)$$

où - D est la dose totale absorbée par l'échantillon, appelée *paléodose* ou dose archéologique (Gy).

- da est le débit de dose naturelle absorbée par l'échantillon durant une année ou *dose annuelle* (en $\mu\text{Gy/an}$).

- T est le temps d'exposition, c'est à dire l'âge de l'échantillon (en ka, c'est à dire en milliers d'années).

Dans le cas le plus simple, c'est à dire lorsque le débit de dose naturel ne varie pas au cours du temps, l'âge de l'échantillon est égal au rapport de la paléodose à la dose annuelle.

$$T = D / da \quad (I-7)$$

ou plus simplement

$$\text{Age} = \text{Paléodose} / \text{dose annuelle}$$

La spectrométrie ESR sert uniquement à estimer la paléodose d'un échantillon. La dose annuelle doit quant à elle être calculée à partir des teneurs en radioéléments de l'échantillon et du sédiment qui l'entoure.

I-B-3 : Détermination de la paléodose

La détermination de la paléodose par ESR se fait en utilisant la méthode dite de l'addition ou des doses cumulées. Il est auparavant nécessaire d'avoir étudié le spectre ESR de l'échantillon naturel pour savoir si celui-ci comporte un signal susceptible d'être utilisé pour la datation.

I-B-3-a : Critères de sélection du signal ESR

Pour être utilisé pour la détermination de la paléodose, un signal ESR doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Il doit s'agir d'un signal radio-sensible couramment rencontré dans le type de minéral considéré.

- On suppose généralement que l'intensité initiale du signal ESR est nulle. L'instant $t=0$ ainsi daté peut correspondre à la formation du minéral étudié (précipitation de carbonates, minéraux biogéniques, minéraux volcaniques), mais aussi à une vidange des pièges, cette dernière pouvant être causée par un violent recuit (sédiments brûlés par une lave, silex brûlés par les préhistoriques), une forte pression (matériel intra-failles) ou l'action des rayons solaires (blanchiment de quartz éoliens, fluviatiles ou marins). Toutefois, dans ce dernier cas, il est courant que certains pièges ne soient pas totalement vidés. Il est donc nécessaire pour de tels échantillons d'estimer l'intensité "initiale" du signal ESR, l'instant $t=0$ ainsi daté pouvant alors correspondre à la mise en place du dépôt. Pour cela, il convient, soit de comparer le signal ESR fossile à celui existant dans des échantillons actuels de nature et d'origine semblables, soit de réaliser des blanchiments artificiels de l'échantillon.

Il est bien évident que le moindre changement dans la structure cristalline du minéral étudié (recristallisation, changement de phase minérale,...) entraîne une remise à zéro des pièges ESR. Il convient donc de rejeter tout échantillon susceptible d'avoir subi une telle évolution postérieurement à l'événement que l'on veut dater.

- le signal doit, si possible, ne pas être parasité par d'autres pics.

- Le signal doit être suffisamment stable thermiquement pour permettre des datations géologiques. Il est donc nécessaire, avant toute tentative de détermination de paléodose sur un signal non connu, de déterminer au moyen de la loi d'Arrhénius (équation(1-5)), la vie moyenne des électrons dans le piège étudié (Fig. I-11).

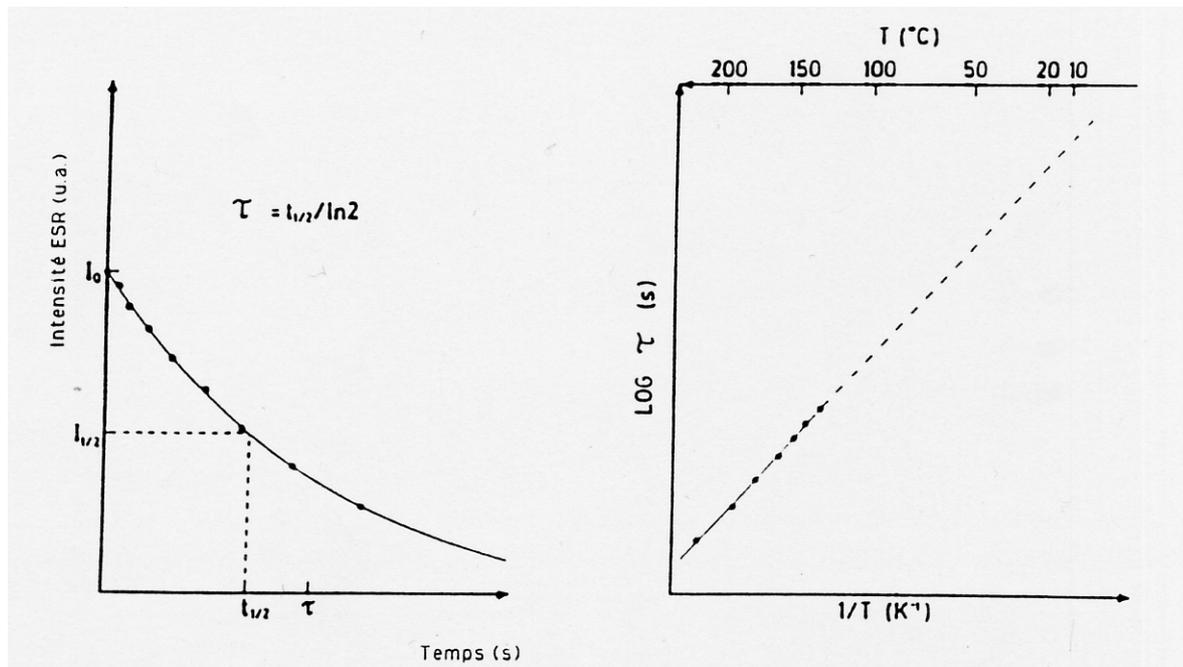


Fig. I-11. Détermination expérimentale de la vie moyenne τ d'un électron piégé (d'après Grün, 1989a)
 a) Détermination de la vie moyenne d'un pic ESR à une température donnée
 b) Extrapolation de la vie moyenne à la température ambiante en utilisant les valeurs déterminées expérimentalement pour différentes températures de recuit

Si un signal ESR possède ces différentes caractéristiques, il est ensuite nécessaire, afin de déterminer les meilleures conditions de mesure, d'étudier l'effet de chaque paramètre expérimental : puissance de micro-onde, largeur de la fenêtre de modulation, phase du détecteur, température de la cavité, vitesse de balayage du champ externe dans la zone choisie.... Une fois ceci fait, la détermination de la paléodose peut être effectuée.

I-B-3-a : Méthode de l'addition

Plusieurs portions identiques de l'échantillon sont irradiées à des doses croissantes de rayonnements bêta ou gamma. L'échantillon naturel et ces portions irradiées sont ensuite mesurées dans les conditions normalisées définies auparavant. On trace alors un graphique montrant l'évolution de l'intensité du signal ESR en fonction de la dose d'irradiation reçue, afin d'obtenir la courbe de sensibilité de l'échantillon. L'extrapolation de cette courbe à l'intensité zéro donne la paléodose. Notons que la paléodose ainsi déterminée ne correspond pas réellement à la véritable dose de radiation naturelle absorbée par l'échantillon au cours de son histoire. En effet, la courbe de sensibilité aux radiations de l'échantillon est définie au laboratoire à partir d'une irradiation effectuée au moyen d'un seul type de rayonnement alors que dans la nature plusieurs types de rayonnements interviennent. C'est pourquoi de nombreux chercheurs préfèrent utiliser le terme de "*dose équivalente (gamma)*" plutôt que ceux de paléodose ou de dose archéologique pour qualifier le résultat de cette extrapolation.

Divers types d'extrapolation sont possibles. La plus simple est une extrapolation linéaire (Fig. I-12a), mais, dans la plupart des cas, il est nécessaire d'utiliser une extrapolation de type exponentielle en raison du phénomène de saturation. En effet, le nombre de pièges disponibles dans un échantillon est fini. Au temps $t=0$, tous les pièges sont (sauf exception déjà signalée) vides. Le temps passant, ils se remplissent peu à peu sous l'effet de la radioactivité naturelle et la courbe de croissance intensité/temps augmente, dans un premier temps de façon linéaire. Lorsque le nombre d'électrons piégés devient important par rapport au nombre de pièges disponibles, la probabilité de piégeage d'un nouvel électron diminue et la courbe approche de façon asymptotique d'une valeur maximale I_{∞} , qui correspond à l'intensité ESR lorsque tous les pièges sont remplis (Fig. I-12b). Une irradiation supplémentaire ne fait alors plus augmenter l'intensité du signal. On dit que celui-ci est saturé.

La détermination de la dose équivalente se fait donc généralement en utilisant une équation exponentielle du premier ordre (Apers *et al.*, 1981 ; Ikeya, 1981a) :

$$I = I_{\infty} (1 - e^{-\mu (D + DE)}) \quad (I-8)$$

- où - I est l'intensité du signal ESR (en unités arbitraires) d'un échantillon irradié artificiellement à la dose D (Gy),
 - I_{∞} est l'intensité de saturation (u.a.),
 - μ est le coefficient de sensibilité de l'échantillon,
 - DE est la dose équivalente (Gy).

Cette dernière est déterminée par itération en utilisant une méthode des moindres carrés.

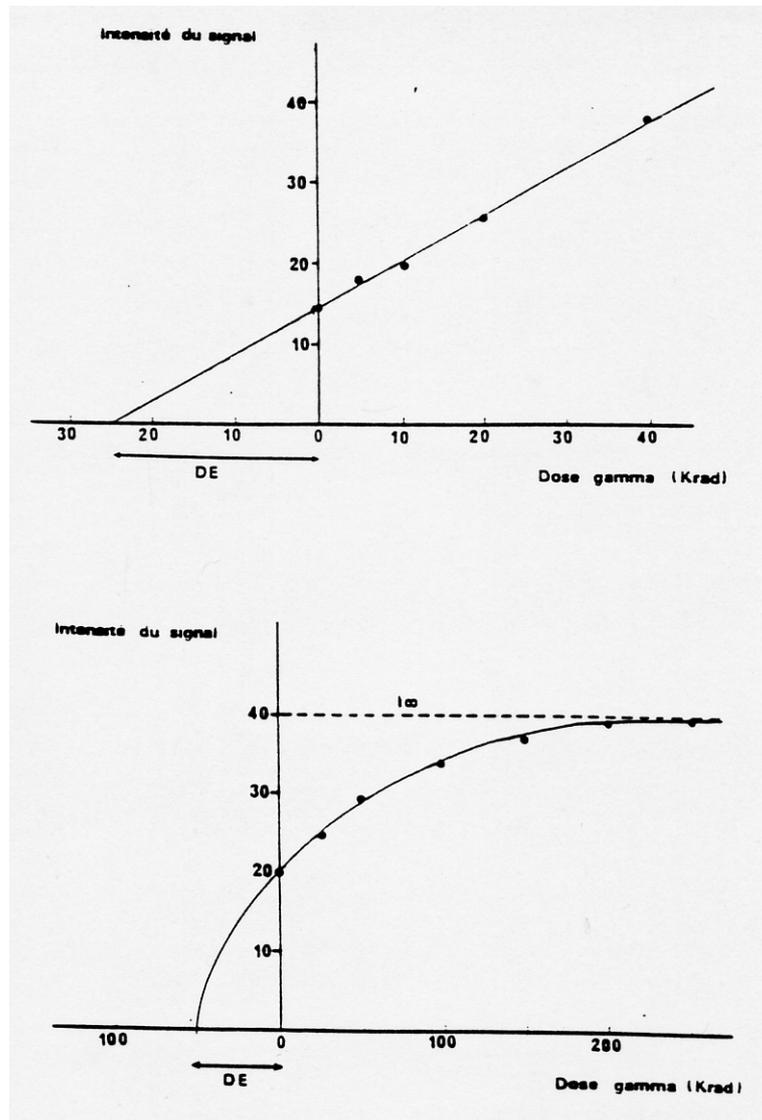


Fig. I-12. Détermination de la paléodose par la méthode de l'addition en utilisant une extrapolation linéaire (a) ou exponentielle (b)

Pour cela, l'équation (I-8) est transformée en :

$$\ln(1 - I/I_{\infty}) = -\mu(D + DE) \quad (I-9)$$

Il est possible de résoudre cette équation en utilisant une méthode des moindres carrés en fixant I_{∞} . Le procédé est ensuite répété en modifiant la valeur de I_{∞} jusqu'à ce que la plus petite valeur de $\sum(I_{théo} - I_{obs})^2$ soit obtenue ($I_{théo}$ correspond à la valeur théorique de l'intensité ESR calculée pour des valeurs de I_{∞} , μ , DE et D données et I_{obs} à la valeur réellement mesurée pour cette même dose D).

L'incertitude sur la dose équivalente peut être évaluée approximativement par (Yokoyama *et al.*, 1985b) :

$$\Delta DE = (e^{\mu DE} / \mu I_{\infty}) [\sum(I_{théo} - I_{obs})^2 / (n-3)]^{1/2} \quad (I-10)$$

où - n est le nombre de points expérimentaux utilisés pour la détermination de la paléodose
 - 3 est le nombre de variables inconnues dans l'équation (I-9).

I-B-4 : Détermination de la dose annuelle

La dose annuelle correspond à la somme des doses des divers rayonnements ionisants auxquelles est soumis l'échantillon durant une année. L'intensité de cette irradiation naturelle dépend de celle du rayonnement cosmique à l'endroit où l'échantillon a été prélevé ainsi que de la concentration et de la distribution des éléments radioactifs dans l'échantillon et son environnement.

$$d_a = d_\alpha + d_\beta + d_\gamma + d_{\text{cos}} \quad (\text{I-11})$$

Les radioéléments émettent divers types de rayonnements de caractéristiques très différentes :

- Les particules alpha sont des noyaux d'hélium (He^{2+}) animés de vitesses qui peuvent atteindre 20.000 km/s. Du fait de leur masse et de leur charge, elles sont rapidement arrêtées dans la matière à la suite de chocs multiples avec les électrons des atomes de la substance traversée. Les particules alpha perdent la plus grande partie de leur énergie lors de ces collisions, mais, comme elles n'en perdent qu'une faible fraction à chaque choc, et, en raison de la grande différence de masse entre les électrons et les particules alpha, les trajectoires de ces dernières dans la matière sont quasi rectilignes. De plus, comme un très grand nombre de collisions est nécessaire pour amener au repos une particule alpha, les parcours de toutes les particules alpha de même énergie initiale sont identiques dans une substance quelconque, caractérisée par son nombre de masse A, et à peu près proportionnels à $A^{1/2}$. Ainsi, le parcours maximum d'une particule alpha de 4 Mev est d'environ 25 μm dans une matrice de densité 2,5. L'énergie des alpha est principalement transférée au réseau de l'absorbant par interaction avec les électrons et est très concentrée le long des trajectoires des particules, qui sont donc très ionisantes. A cause de cette forte densité d'ionisation, les alpha induisent moins d'électrons paramagnétiques que les bêta ou les gamma de même énergie et il est nécessaire pour tenir compte de ce phénomène d'utiliser un paramètre correcteur, appelé efficacité alpha et noté k. La valeur de ce facteur k est obligatoirement inférieure à 1 et sa connaissance est indispensable pour évaluer de façon correcte la contribution des particules alpha à la dose annuelle.

Cependant, la densité d'ionisation des particules alpha varie en fonction de la vitesse de la particule (et donc de son énergie), augmentant au fur et à mesure que la particule ralentit et atteignant un maximum juste avant l'immobilisation (Fig. I-13). Le facteur k est donc, lui aussi, dépendant de l'énergie de la particule. On préfère cependant donner à celui-ci une valeur fixe, définie pour une énergie donnée, et introduire un paramètre supplémentaire noté F pour exprimer cette dépendance de la densité d'ionisation à l'énergie de la particule alpha. Ce facteur F est défini en supposant : 1) que toutes les sections du parcours de la particule alpha dans la matière ont la même efficacité quant à la création d'électrons paramagnétiques et 2) en tenant compte de la dépendance du parcours R de la particule à l'énergie initiale E de celle-ci ($R=E^{3/2}$) :

$$F=E^{1/2} \quad (\text{I-12})$$

D'autre part, l'émission de particules alpha lors de la désintégration des radioéléments de l'échantillon entraîne la formation de "noyaux de recul", qui sont à l'origine d'un grand nombre de

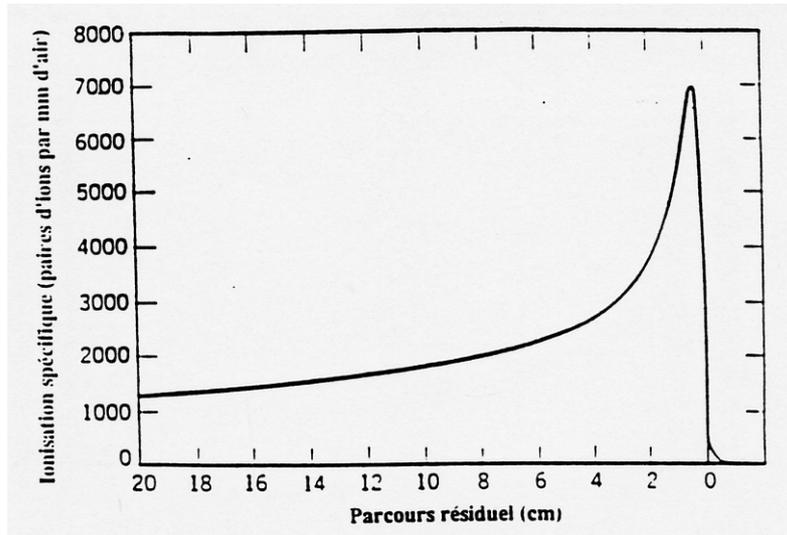


Fig. I-13. Courbe de Bragg pour des particules alpha de même énergie initiale (d'après Friedlander et Kennedy, 1960)

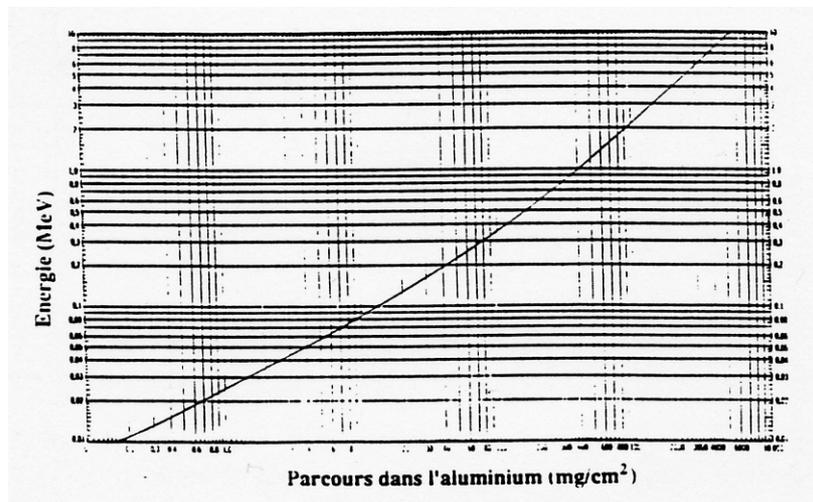


Fig. I-14. Relation parcours-énergie pour les particules bêta dans l'aluminium (densité 2,7) (d'après Friedlander et Kennedy, 1960)

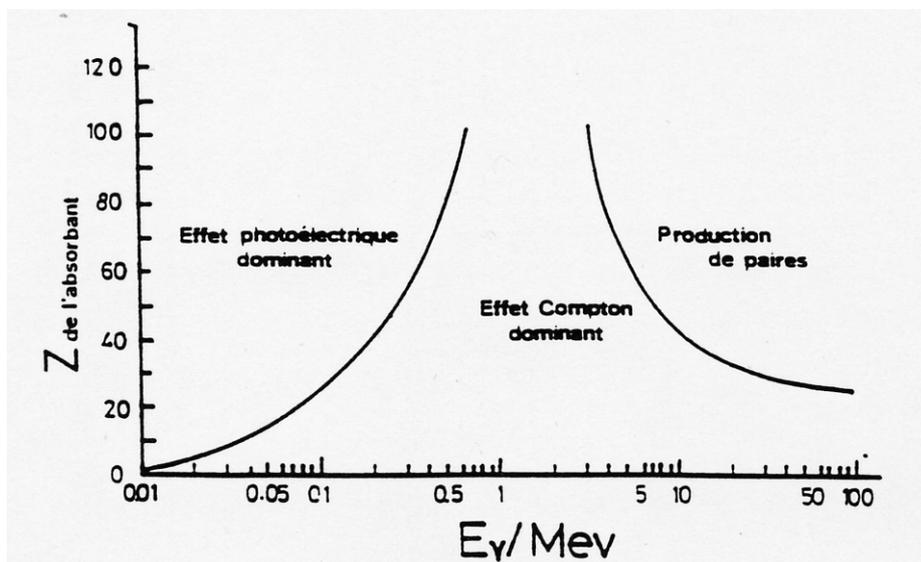


Fig. I-15. Effet des photons sur la matière suivant leur énergie (d'après Chatagnon, 1985)

déplacement d'atomes. Le pouvoir de pénétration de ces noyaux de recul est assez faible (une dizaine de nm) et ce déplacement n'est pas accompagné d'une forte ionisation.

- Les particules bêta sont des électrons animés de vitesses proches de celle de la lumière. Elles perdent l'essentiel de leur énergie lors de collisions avec les électrons du cortège électronique des atomes qui forment le réseau cristallin. Seule une faible partie de l'énergie est perdue lors de chocs avec les noyaux de ces atomes en raison des grandes disparités de masse et les particules bêta n'entraînent donc la formation que de défauts ponctuels. De plus, la probabilité de collisions entre une particule bêta et un noyau est très faible par rapport à celle des processus d'ionisation.

Le parcours maximum des particules bêta dans la matière est d'environ 2 mm dans une matrice de densité 2,5 (Fig. I-14).

- Les rayons gamma sont des photons émis lors de transitions entre états d'énergie du noyau des radioéléments. Ils perdent l'essentiel de leur énergie par ionisation. Le parcours moyen des rayons gamma dans la matière est de l'ordre d'une trentaine de cm dans une matrice de densité 2,5. Ils peuvent réagir avec celle-ci de trois façons (Fig. I-15) : soit par effet photoélectrique (le photon est absorbé par l'atome cible et cette absorption est suivie de l'émission d'un électron), soit par effet Compton (le photon subit un choc élastique avec un électron auquel il transfère une partie de son énergie), soit par matérialisation (un photon très énergétique donne naissance à une paire électron-positon). L'effet majeur est l'effet photoélectrique pour les énergies inférieures à 100 keV et l'effet Compton pour les énergies supérieures à 100 keV.

Aux contributions de ces différents rayonnements s'ajoute celle due aux rayonnements cosmiques. On désigne sous ce terme des particules d'origine galactique (électron, nucléon, noyaux d'atomes), les particules créées lors de l'interaction de celles-ci avec l'atmosphère (principalement des mésons) ainsi que leurs produits de désintégrations.

La dose annuelle peut donc s'écrire sous la forme :

$$d_a = kF d_\alpha + d_\beta + d_\gamma + d_{\text{cos}} \quad (\text{I-13})$$

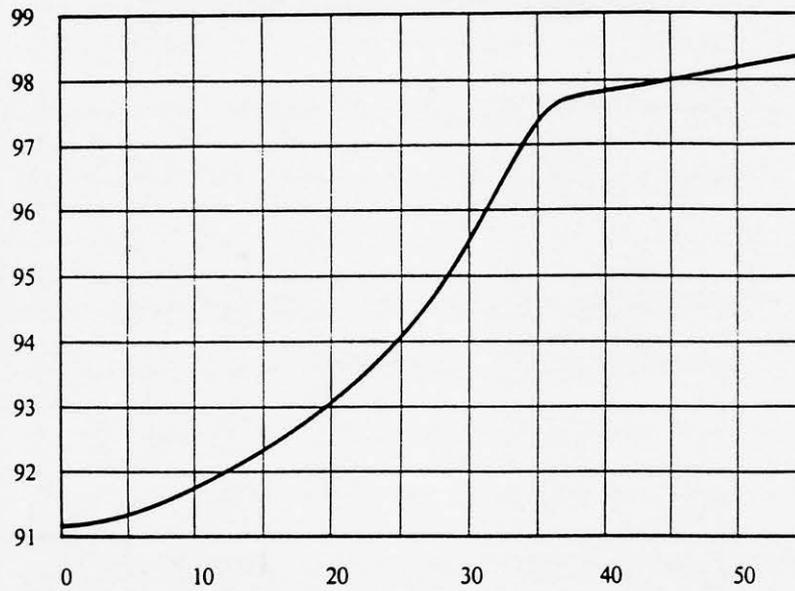
Lors de la détermination de la dose annuelle, il est cependant préférable de l'exprimer en tenant compte de l'origine des rayonnements :

$$d_a = d_{\text{externe}} + d_{\text{interne}} \quad (\text{I-14})$$

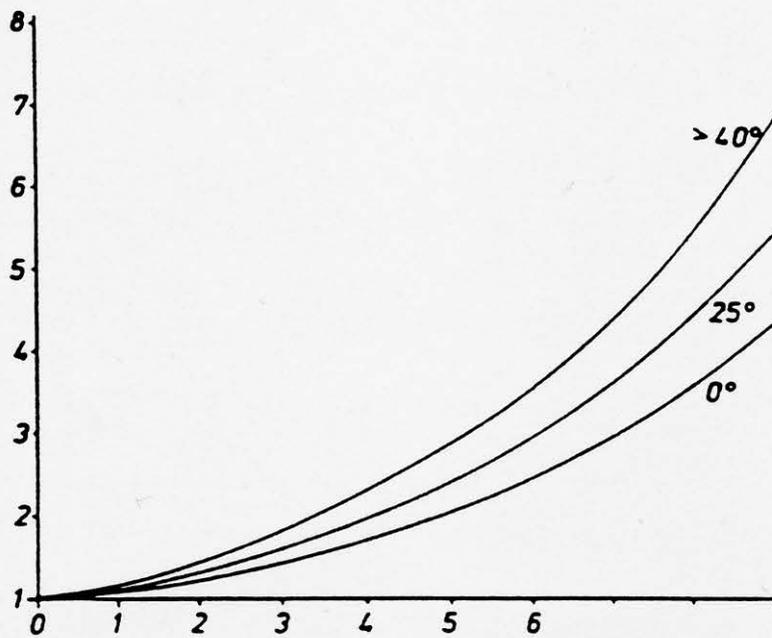
I-B-4-a : Détermination de la dose externe

Elle nécessite, outre la mesure ou le calcul de la dose cosmique, une mesure de la radioactivité locale. Il faut de plus tenir compte, lors du calcul du débit de dose externe, de l'épaisseur de l'échantillon et de sa préparation, ainsi que de la teneur en eau du sédiment qui l'entoure et d'une éventuelle fuite de certains radioéléments à partir de celui-ci.

a)



b)



c)

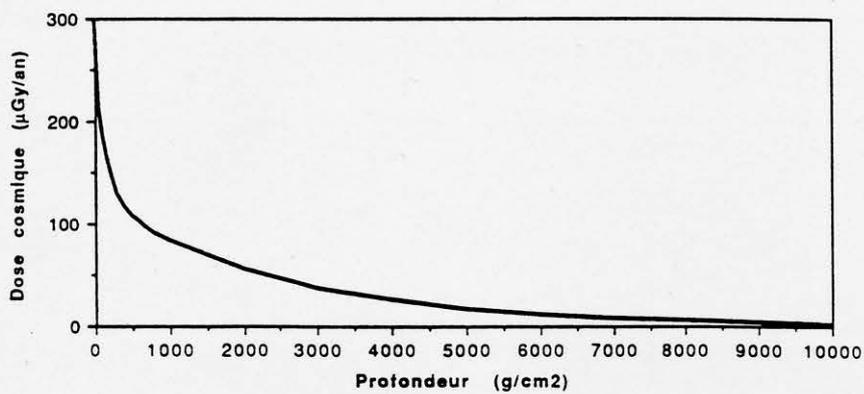


Fig. I-16. Dépendance de la dose cosmique à l'altitude, la latitude (d'après Prescott et Stephan, 1982; Grün, 1989a) et la profondeur (d'après Yokoyama *et al.*, 1981a, 1982)

- *Détermination de la dose cosmique*

La dose de rayons cosmiques absorbée par l'échantillon dépend de la latitude (Fig. I-16a) et de l'altitude du site de prélèvement et de la profondeur à laquelle l'échantillon a été trouvé.

Les deux premières contributions peuvent être déterminées à partir des graphes de Prescott et Stephan (1982) ou de Grün (1989a) (Fig. I-16b) et la troisième peut être calculée à partir de la formule donnée par Yokoyama *et al.*(1981b) (Fig. I-16c) :

$$d_{\text{COS}} = 5,2 e^{-x/20} + 12,1 e^{-x/160} + 12,5 e^{-x/2500} \quad (\text{I-15})$$

où x est la profondeur exprimée en g/cm^2 et où les trois termes correspondent respectivement à la contribution des électrons, des nucléons et des mésons.

Une mesure directe sur le terrain à l'aide d'un spectromètre gamma portable est aussi possible.

La dose cosmique est généralement faible par rapport aux autres contributions intervenant dans le calcul de la dose annuelle. Elle peut toutefois être dans certains cas la composante principale du débit de dose (sites de haute altitude, à environnement peu radioactif, ...).

- *Épaisseur des échantillons*

En raison de la grande différence des trajets moyens dans la matière des divers types de rayonnements ionisants, la détermination du débit de dose externe dépend beaucoup de la taille de l'échantillon et de sa préparation (Yokoyama *et al.*, 1982).

- Dans le cas d'échantillons relativement épais tels que les planchers stalagmitiques, il est facile d'éliminer 2mm de chaque côté de l'échantillon et ainsi de travailler sur une portion de celui-ci pour laquelle le débit de dose externe se limite à la somme des contributions gamma et cosmiques.

Le facteur de correction dû à l'atténuation des rayons gamma dans l'échantillon est donné par :

$$G_{\text{externe}(i\gamma)} = (1 - e^{-\mu(i\gamma) \cdot l}) / \mu(i\gamma) \cdot l \quad (\text{I-16})$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon (en g/cm^2) et $\mu(i\gamma)$ le coefficient d'absorption des rayons gamma pour chaque i nucléides.

- Certains échantillons, tels que les coquilles de mollusques, les squelettes coralliens et les lamelles d'émail dentaire, sont trop fins pour que l'on puisse éliminer toute la matière correspondant au domaine des rayons bêta. Il convient pour de tels échantillons d'éliminer la partie correspondant au domaine des alpha et de tenir compte lors du calcul de la dose externe de la contribution supplémentaire des particules bêta.

Le facteur de correction dû à l'atténuation des bêta dans l'échantillon est calculé à partir de :

$$G_{\text{externe}(i\beta)} = (1 - e^{-\mu(i\beta) \cdot l}) / \mu(i\beta) \cdot l \quad (\text{I-17})$$

où est $\mu_{(i\beta)}$ le coefficient d'atténuation des rayons bêta pour chaque i nuclides.

- Enfin, dans le cas d'échantillons trop petits pour que la contribution alpha soit éliminée, des microfossiles par exemple, le débit de dose externe est calculé à partir de la formule (I-12).

- *Teneur en eau du sédiment*

L'atténuation des rayons ionisants est plus forte dans l'eau que dans les sédiments. Avant de calculer le débit de dose externe, il est donc nécessaire de mesurer la teneur en eau du sédiment et, si celle-ci dépasse 5% du poids, d'effectuer une correction à partir de la formule suivante (Grün, 1989a) :

$$Dw_{\alpha,\beta,\gamma} = W_{\alpha,\beta,\gamma} \cdot D_{\alpha,\beta,\gamma} \quad (I-18)$$

avec $W_{\alpha,\beta,\gamma} = 1/[1+H_{\alpha,\beta,\gamma}(w/100-w)]$

où w est la teneur en eau du sédiment (en % pds) et où $H_{\alpha} = 1,49$; $H_{\beta} = 1,25$ et $H_{\gamma} = 1,14$.

- *Perte de ^{226}Ra et de ^{222}Rn*

Le ^{226}Ra et le ^{222}Rn sont des éléments très mobiles qui peuvent s'échapper des sédiments poreux. Comme ces nuclides et leurs descendants produisent environ la moitié de l'énergie totale de la famille de ^{238}U , une telle fuite peut causer, si elle est importante, une forte diminution du débit de dose externe.

La détermination de la dose externe au laboratoire peut être très compliquée, par exemple dans le cas d'une stratigraphie complexe en raison d'une distribution inhomogène des éléments radioactifs dans l'environnement. Il est donc préférable, si cela est possible, de la mesurer *in situ* à l'aide d'un spectromètre gamma portable ou bien de la déterminer en utilisant un dosimètre TL.

I-B-4-b : Détermination de la dose interne

Lors de la détermination du débit de dose interne, on peut en première approximation négliger l'effet des rayons gamma qui s'échappent sans interaction de l'échantillon si celui-ci est de petite taille. Par contre, les particules alpha et bêta dissiperont quasiment toute leur énergie dans l'échantillon. On peut donc écrire la dose interne de la façon suivante :

$$d_{\text{interne}} = kF d_{\alpha} + d_{\beta} \quad (I-19)$$

La dose interne d'un échantillon est rarement constante au cours du temps en raison de divers phénomènes.

- *Déséquilibres radioactifs dans les familles de l'uranium*

De nombreux échantillons formés au cours du Quaternaire présentent des déséquilibres radioactifs dans les familles de l'uranium. Ceux-ci sont principalement dus aux comportements géochimiques très différents des divers nuclides de ces familles et en particulier à leur solubilité ou insolubilité dans l'eau.

Ainsi, alors que l'uranium est mobile dans l'eau, ses descendants le thorium et le protactinium ne le sont pas. Les échantillons pour lesquels l'eau intervient dans le processus de formation (par exemple les carbonates précipités ou biofixés) ou de fossilisation (ossements et dents par exemple) incorporent ainsi de l'uranium. Par la suite, celui-ci se désintègre peu à peu donnant alors naissance à divers éléments dont certains sont beaucoup plus actifs que leur père. C'est en raison de ces grandes différences d'activités qu'il est nécessaire lors du calcul de la dose interne de tenir compte de la croissance de ses différents descendants.

Les principaux déséquilibres qui peuvent être observés dans un échantillon le sont entre les éléments suivants :

-entre ^{234}U et ^{238}U . De nombreuses eaux naturelles présentent des excès en ^{234}U . Les échantillons peuvent donc présenter des rapports d'activité $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ supérieurs à 1 (Cherdyntsev *et al.*, 1955 ; Gascoyne, 1982).

-entre ^{230}Th et ^{234}U et entre ^{231}Pa et ^{235}U . En raison de leur insolubilité dans l'eau et de leur longue période, le ^{230}Th et le ^{231}Pa sont dans de nombreux échantillons quaternaires en déséquilibre avec leurs pères respectifs. Le rapport d'activité observé dans l'échantillon est alors une fonction directe de l'âge de celui-ci. Ce phénomène est à la base des méthodes de datation U-Th et U-Pa.

- entre le ^{226}Ra et le ^{230}Th et entre le ^{222}Rn et le ^{230}Th . Le ^{226}Ra et surtout le ^{222}Rn sont deux éléments très mobiles qui peuvent s'échapper des échantillons poreux ou fracturés. Ces fuites peuvent, comme cela a été dit précédemment, causer une grande diminution du débit de dose interne et il est donc important de les déterminer.

- *Accumulation post-mortem d'uranium*

Les bio-minéraux fossiles, tels que l'hydroxyapatite des ossements et des dents présentent souvent des teneurs en uranium beaucoup plus fortes que les échantillons modernes. Ceci est dû à une incorporation d'uranium au cours de la fossilisation. Ce phénomène rend délicate la détermination du débit de dose annuel, qui nécessite alors l'utilisation de modèles théoriques d'incorporation d'uranium. Plusieurs modèles ont ainsi été proposés. Chacun d'entre eux sera décrit en détail chapitre IV.

- *Teneur en eau de l'échantillon*

Certains types d'échantillons comme les ossements peuvent présenter d'assez fortes teneurs en eau. En raison de la différence d'atténuation des rayons ionisants dans l'eau et dans l'échantillon, il est nécessaire de tenir compte dans le calcul de la dose interne de la teneur en eau. Le facteur de correction lié à la présence d'eau dans l'échantillon est donné par la formule suivante (Yokoyama *et al.*, 1982) :

$$f_{\alpha,\beta,\gamma} = 1 / (1 + Q_{\alpha,\beta,\gamma} \cdot W) \quad (I-20)$$

où - $f_{\alpha,\beta,\gamma}$ est le facteur de correction en fonction des divers types de rayonnements,

- W est la teneur en eau de l'échantillon (en %pds),

- $Q_{\alpha,\beta,\gamma}$ est la différence d'absorption d'énergie entre l'eau et le minéral étudié pour les différents types de rayonnements.

Par exemple, pour l'hydroxyapatite : $Q_{\alpha} = 0,53$; $Q_{\beta} = 0,25$;

$Q_{\gamma} = 0,115 + 1,61e^{-E_{\gamma}/0,022} - 2,54e^{-E_{\gamma}/0,042} - 0,08e^{-E_{\gamma}/0,021}$ où E_{γ} est l'énergie des rayons gamma (en Mev).

Dans le tableau I-2 sont résumées, pour chaque groupe de nuclides, les valeurs des doses alpha, bêta et gamma (en mrad/an) (Falguères, 1986 d'après Yokoyama *et al.*, 1981a, 1982 ; Bell, 1976, 1977, 1979).

Groupe de nuclides	$F_i D_{\alpha i}$ ($\mu\text{Gy} / \text{an}$)	$D_{\beta i}$ ($\mu\text{Gy} / \text{an}$)	$D_{\gamma i}$ ($\mu\text{Gy} / \text{an}$)
U-238 + Th-234	360,8	6,3	0,7
Pa-234m + Pa-234	0,0	70,8	0,7
U-234	437,5	1,3	0,0
Th-230	423,5	1,4	0,0
Ra-226	439,8	0,3	0,5
Rn-222 et descendants	2515,1	116,7	147,9
U-235 + Th-231	387,5	10,6	13,8
Pa-231 et descendants	3950,7	90,6	34,6
Th-232 et descendants	3770,2	119,6	206,1
K-40 (1% K)	0,0	830,3	249,2

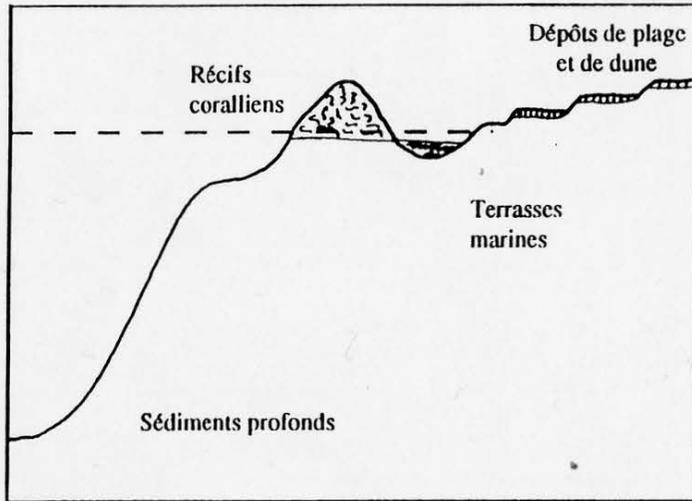
Tab. I-2. Valeurs des doses alpha, bêta et gamma pour chaque groupe de nuclides (d'après Falguères, 1986 avec les données de Yokoyama *et al.*, 1981a, 1982)
 F_i est le facteur de correction pour la dépendance d'énergie de la dose alpha ;
 $D_{\beta i}$ comprend les doses dues aux électrons ;
 $F_i D_{\alpha i}$, $D_{\beta i}$ et $D_{\gamma i}$ sont exprimés pour une activité de 1 dpm/g, sauf pour le potassium, dont les valeurs sont exprimées en % ;
 $D_{\alpha i}$, $D_{\beta i}$ et $D_{\gamma i}$ sont calculées selon les valeurs données par Bell (1976, 1977, 1979).

I-B-5 : Potentiel et limites de la méthode

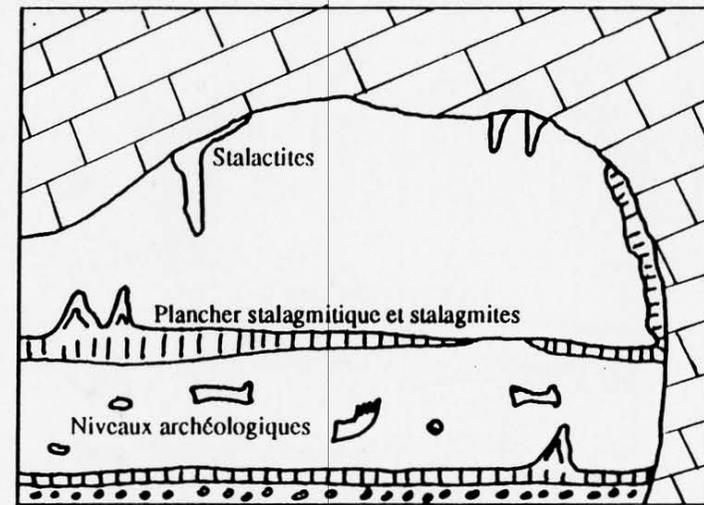
La datation ESR est, en théorie, applicable à tous les minéraux dans lesquels des centres-pièges accumulent les électrons libérés sous l'effet de la radioactivité naturelle. Toutefois, il s'avère expérimentalement que, dans certains minéraux, la présence d'impuretés paramagnétiques non radio-sensibles en grande quantité rend très délicate l'utilisation des radicaux radio-sensibles à des fins géochronologiques. Néanmoins, le champ d'investigation reste vaste (Fig. I-17).

D'autre part, si la spectrométrie ESR est beaucoup moins sensible que la TL et nécessite un matériel assez lourd, elle présente l'avantage de permettre une identification du radical observé, de donner de précieuses informations sur sa position et son environnement au sein du réseau cristallin du minéral étudié, et, n'étant pas destructive, de multiplier les mesures sur un même échantillon.

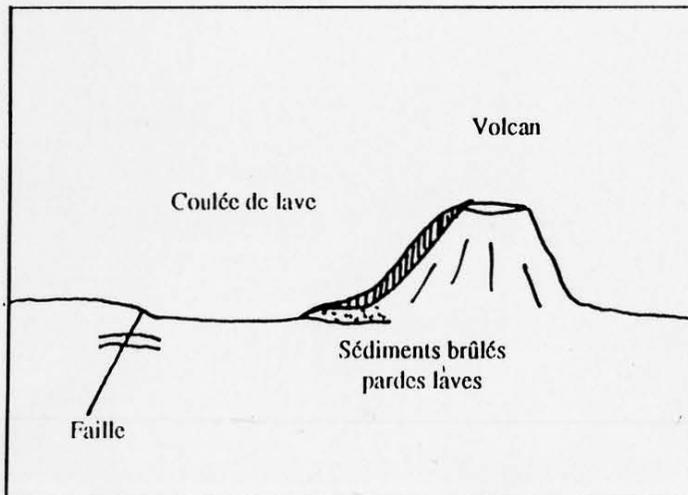
La limite inférieure du domaine d'étude des datations par ESR est très variable. Elle est principalement liée à la sensibilité des échantillons aux radiations, à l'activité de l'échantillon et de son environnement, à la sensibilité de l'appareil et aux conditions expérimentales de mesure (puissance de micro-onde, temps de balayage, multiplication des mesures...). Le premier facteur varie beaucoup d'un



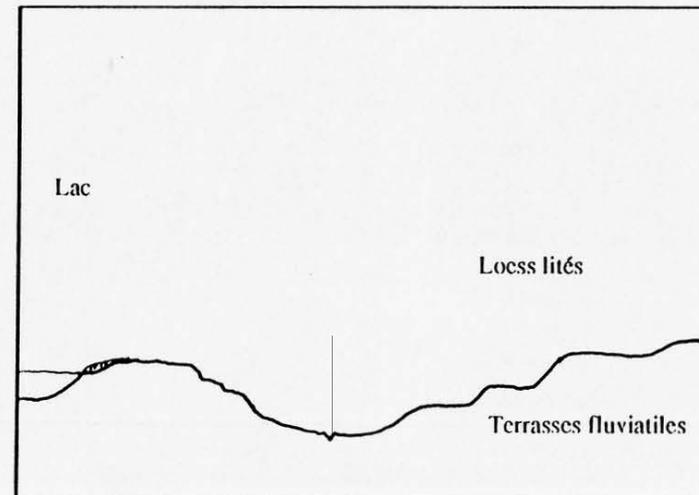
Milieu marin: coraux, coquilles de mollusques foraminifères, grains de quartz



Milieu karstique et sites archéologiques: concrétions calcitiques, ossements et dents fossiles, silex et quartz brûlés, coquilles de mollusques



Zone volcanique et/ou tectonique: laves, sédiments brûlés, matériel intra-faille



Milieu continental: travertin, terrasses fluviales (grains de quartz), loess, gypse

Fig. I-17. Différents types de supports utilisables pour la datation ESR (d'après une idée de Grün, 1989a)

minéral à l'autre. Ainsi, il est possible d'observer un signal ESR utilisable dans une hydroxyapatite soumise à une irradiation inférieure à un gray, ce qui peut correspondre à quelques milliers d'années, tandis que les signaux observés dans la calcite ne peuvent être utilisables qu'à partir d'une irradiation de l'ordre d'une dizaine de gray, ce qui peut correspondre à 100.000 ans ou plus dans un environnement peu actif. La sensibilité de l'appareillage est quant à elle liée à la concentration en centres paramagnétiques, donc à la quantité d'échantillon et à la densité de la poudre dans le tube de mesure. En général, la limite inférieure est de l'ordre de quelques milliers d'années mais certains chercheurs, comme Ikeya, pensent pouvoir faire descendre cette limite d'un facteur 10 ou 100 en améliorant l'appareillage.

La limite supérieure de la méthode est pour sa part principalement liée à deux facteurs. Premièrement, le nombre de défauts contenus dans un échantillon est fatalement limité et des phénomènes de saturation peuvent donc se produire. Deuxièmement, la durée de vie moyenne des électrons dans un centre-piège donné n'est pas éternelle et il est donc nécessaire de tenir compte de celle-ci et de la stabilité du radical paramagnétique considéré à la température ambiante. Là encore, ces facteurs peuvent être très variables d'un minéral à un autre et même, au sein d'un même minéral, d'un radical à un autre. Par conséquent, il n'est pas possible de donner une valeur générale pour cette limite supérieure, le choix judicieux de certains signaux permettant de dater des échantillons de plusieurs millions voir de plusieurs centaines de millions d'années.

Chapitre II

Datation par ESR de planchers stalagmitiques fossiles Comparaison avec le paléomagnétisme

Chapitre II

Datation par ESR

de planchers stalagmitiques fossiles

Comparaison avec le paléomagnétisme

Les remplissages quaternaires de grottes et d'abris sous roche livrent très souvent d'importantes stratigraphies, riches en vestiges archéologiques et paléontologiques. Ces dépôts sont extrêmement étudiés et de nombreuses méthodes d'investigation permettent aujourd'hui, pour chaque site, de reconstituer l'histoire de la mise en place des sédiments et de leur évolution géochimique, de préciser la chronologie relative des occupations humaines et de déceler les modifications paléoclimatiques à travers l'évolution de la flore et de la faune fossiles. De plus, l'utilisation des méthodes radiométriques permet de replacer chaque gisement, par définition ponctuel, dans une échelle chronostratigraphique globale et ainsi de comparer des sites éloignés géographiquement ou culturellement. Lors de ce dernier type d'études, le support le plus couramment utilisé est la calcite des planchers stalagmitiques.

La formation de calcite secondaire dans les cavités karstiques est un phénomène bien connu (Fig. II-1). Les eaux souterraines qui traversent un massif calcaire se chargent en bicarbonates de calcium et, lorsqu'elles pénètrent dans une grotte, un dégagement de gaz carbonique et/ou une évaporation de l'eau se produisent, ce qui entraîne une précipitation de CaCO_3 sous forme de concrétions calcitiques : stalactites et stalagmites, planchers stalagmitiques, draperies, perles de caverne... De tels niveaux carbonatés sont souvent interstratifiés avec des niveaux archéologiques, ce qui en fait d'excellents marqueurs des activités humaines qui leur sont stratigraphiquement liés. Plusieurs méthodes de datation ont donc été appliquées à ce type de support, mais les plus fréquemment utilisées et actuellement les plus fiables sont celles qui sont fondées sur les déséquilibres radioactifs dans les familles de l'uranium. En effet, lorsqu'une eau traverse une roche ou un sol, elle dissout l'uranium qui s'y trouve. Celui-ci passe alors en solution, alors que ses descendants, le thorium et le protactinium, qui sont pratiquement insolubles dans l'eau, sont adsorbés sur les argiles. Une concrétion calcitique présente donc des traces mesurables d'uranium car cet élément co-précipite avec le carbonate, mais elle ne contient au moment de la formation du minéral ni thorium, ni protactinium. Par la suite, les différents isotopes de l'uranium vont se désintégrer et donner naissance à du ^{230}Th et du ^{231}Pa , dont les périodes radioactives sont respectivement de 75.200 et 35.500 ans. Les rapports d'activités $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ et $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ mesurés dans une calcite fossile sont donc fonctions de l'âge de celle-ci.

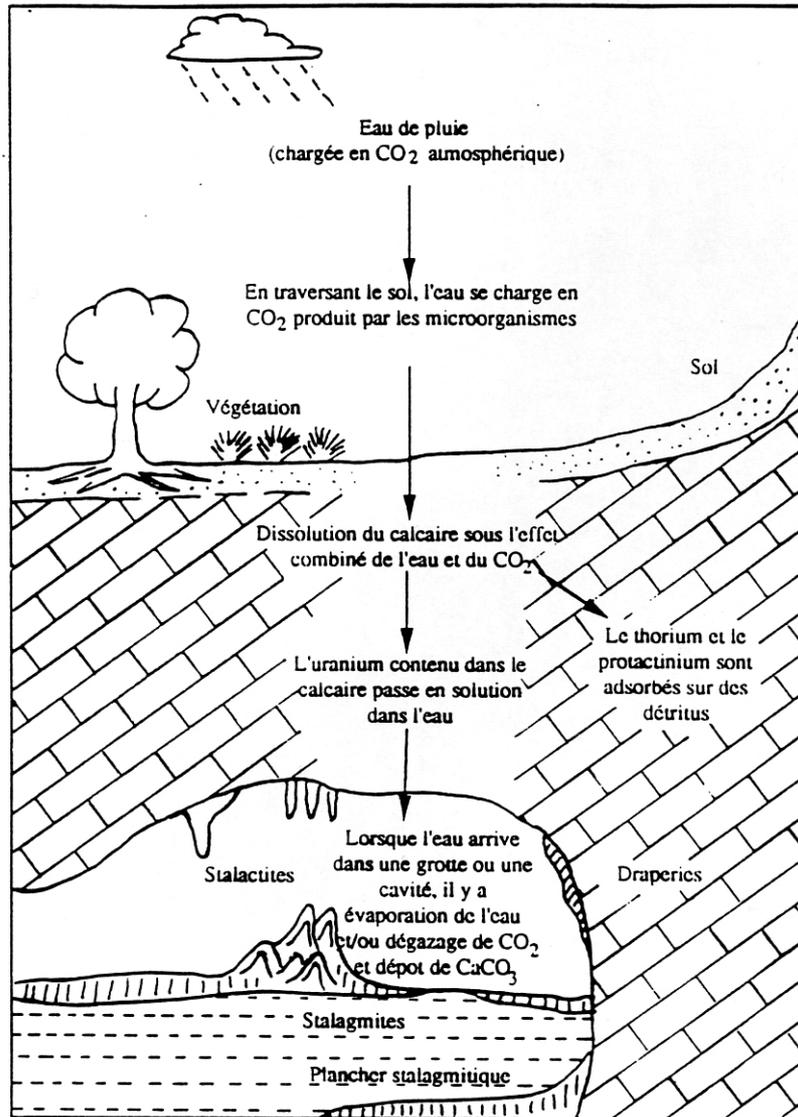


Fig. II-1. Formation de concrétions stalagmitiques dans une caverne et base de leur datation par U-Th (d'après Shen, 1985)

L'application de ces méthodes radiométriques à la datation de planchers stalagmitiques fossiles a donné d'excellents résultats, mais leur domaine d'étude est limité aux derniers 350 000 ans, ce qui interdit leur utilisation dans de nombreux cas. Plusieurs autres méthodes ont donc été testées pour combler cette lacune et, parmi celles-ci, la datation ESR semble promise à un bel avenir.

La première tentative de datation par ESR d'une stalactite fut réalisée en 1975 par Motoji Ikeya sur un échantillon provenant de la grotte Akiyoshi au Japon. Depuis cette époque, de nombreuses études ont porté sur la datation ESR de calcites continentales quaternaires et plusieurs datations d'échantillons qui ne pouvaient être datés par U-Th ont été proposées. Afin de mieux cerner la validité de tels travaux, il était intéressant d'étudier le comportement des différents signaux ESR dans un épais plancher stalagmitique, dont la formation s'est étalée sur tout le Pléistocène moyen. Les résultats d'une telle étude seront présentés et commentés, après une brève revue des caractéristiques ESR de ce type de matériau.

II-1 : *Caractéristiques ESR de la calcite*II-1-a : *Spectre ESR de la calcite*

Les spectres ESR de calcite de plancher stalagmitique quaternaire varient beaucoup d'un échantillon à l'autre, mais présentent généralement plusieurs raies radiosensibles étroites à $g=2,0057$, $g=2,0036$, $g=2,0007$ et $g=1,9976$, superposées à un signal beaucoup plus large, centré sur $g\approx 2,0040$ (Fig. II-2a). Ce dernier signal est appelé large raie (**LR**) (Apers *et al.*, 1981), tandis que les autres raies sont respectivement nommées dans la littérature **h-1** (Yokoyama *et al.*, 1981a, 1985a), **b** (Ikeya et Ohmura, 1981), **h-3** (Yokoyama *et al.*, 1981, 1985a) et **complexe A** (Barabas *et al.*, 1992a)(Fig. II-3). La raie **h-2** définie par Yokoyama *et al.* (1981) correspond en fait à un signal composite formé par la superposition de plusieurs raies élémentaires, en particulier b et la partie positive du complexe A (Yokoyama *et al.*, 1988 ; Rossi et Poupeau, 1989).

D'autre part, les spectres peuvent être compliqués par l'apparition de pics parasites après irradiation (**short-living signal** ($g\approx 2,0023$), Hennig et Grün, 1983 ; Smith *et al.*, 1985 ; Barabas *et al.*, 1992a) ou après un broyage trop poussé de l'échantillon (**pic de broyage** (Cs)($g=2,0001$), Hennig et Grün, 1983 ; Yokoyama *et al.*, 1985a). Ils peuvent aussi être perturbés par la présence dans l'échantillon d'impuretés paramagnétiques telles que Fe^{3+} et Mn^{2+} (Fig. II-2b).

Les principales caractéristiques ESR de ces différents signaux sont résumées dans le tableau II-1.

Signal ESR	Valeur g	Largeur de raie	Dépendance à l'orientation	Saturation micro-ondes	Dépendance à la température de la cavité	Nature supposée
h-1	2,0057	0,7 G	isotrope	> 20 mW	Disparition à 223 K	SO_3^-
Large raie (LR)	2,0040	6-7 G	isotrope	2-5 mW	Pas de variation	??
b	2,0036 2,0021	0,15 G	Symétrie axiale	1 mW	Disparition à 200 K	SO_2^-
Short-living signal	{ 2,0027 2,0020 2,0009	??	Symétrie orthorhombique	2 mW	??	??
h-3	2,0007	1,5 G	isotrope	> 200 mW	Disparition à 193 K	CO_2^-
Signal de broyage	2,0001	0,3 G	Symétrie axiale	< 1 mW	??	Centre carbonaté indéterminé
Complexe A	{ 2,0030 2,0015 1,9973	1,5 - 3 G	Symétrie orthorhombique	15 mW	Pas de variation avec la température	CO_2^-

Tab. II-1. Caractéristiques des principaux signaux ESR observés dans la calcite de plancher stalagmitique (d'après Barabas (1992) avec les données de Yokoyama *et al.* (1985a, 1988), Smith *et al.* (1985), Katzenberger *et al.* (1989), Rossi et Poupeau (1989), Debuyst *et al.* (1990, 1991) et Barabas *et al.* (1992a)).

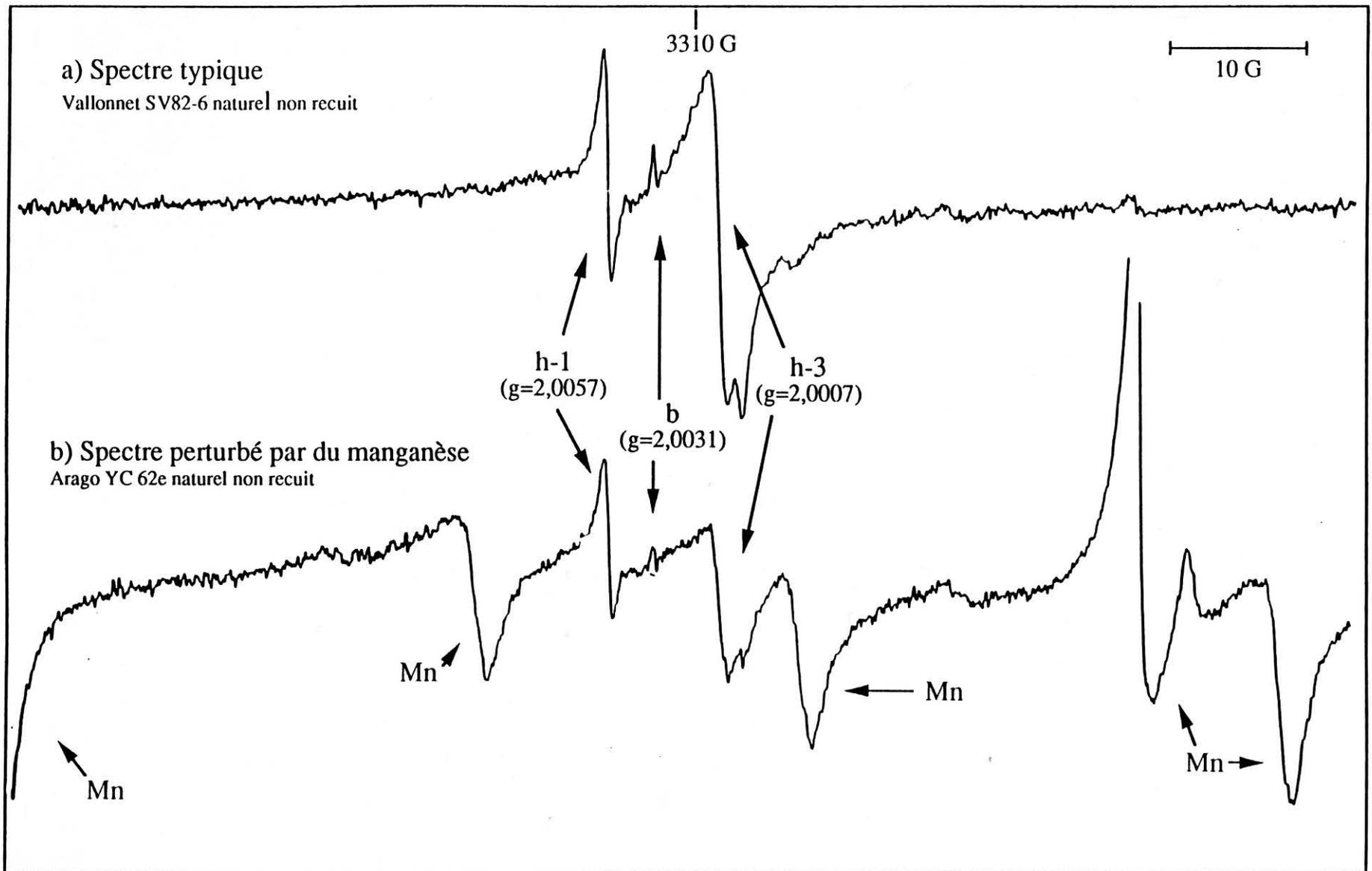


Fig. II-2. Spectres naturels de calcites quaternaires fossiles (conditions expérimentales: 5 mW; 0,5 G; 0,128 s; 8 mn)

II-1-b : *Nature des radicaux observés par ESR*

Bien que les premières études fondamentales portant sur les spectres ESR de calcite de planchers stalagmitiques datent d'une quinzaine d'années, ce n'est que très récemment que la nature des différents centres paramagnétiques impliqués a pu être précisée.

- **h-1** ($g=2,0057$). Ce signal a été attribué dans un premier temps à un radical organique, car il augmente fortement si l'on recuit l'échantillon (Hennig et Grün, 1983 ; Grün et De Canniere, 1984). Cette hypothèse a toutefois été rapidement contestée à cause de la présence du signal dans les spectres de carbonates synthétiques extrêmement purs (De Canniere *et al.*, 1985 ; Barabas *et al.*, 1989). L'attribution de la raie h-1 à un radical carbonaté a elle aussi été abandonnée en raison de l'absence de raies hyperfines dans des échantillons synthétiques dopés au ^{13}C , dont le spin nucléaire est égal à $1/2$ (Debuyst *et al.*, 1992). En fait, un travail récent, fondé sur l'étude de cristaux synthétiques dopés aux ions sulfates et sulfites, vient de montrer que ce signal est probablement dû à un radical SO_2^- "tournant" (Barabas, 1992).

- **Large raie (LR)** ($g\approx 2,0040$). Bien que ce signal soit généralement attribué à des acides humiques (Hennig et Grün, 1983 ; De Canniere *et al.*, 1985 ; Grün, 1989a), il pourrait aussi être dû à un radical présent à la fois dans ces acides humiques et dans la matière minérale (Falguères, 1986).

- **b** ($g=2,0031$ ou $g_{\perp}= 2,0036$ et $g_{\parallel}= 2,0021$). On a tout d'abord pensé que le signal axial et le signal isotrope étaient dus à deux radicaux différents. Le premier était attribué à un radical carbonaté (de Canniere *et al.*, 1985 ; Rossi *et al.*, 1985 ; Grün, 1989a), tandis que l'on pensait que le second correspondait à un radical organique du type alanine (Ikeya, 1981b). Barabas *et al.* (1989) démontrèrent que les deux signaux correspondaient en fait à un même radical, qu'ils pensaient alors être un CO_3^{3-} . Cette hypothèse a par la suite été réfutée en raison de l'absence de couplage hyperfin dans des échantillons dopés au ^{13}C (Debuyst *et al.*, 1991). En fait, c'est très probablement un ion SO_3^- "tournant" qui est à l'origine de ces signaux (Barabas, 1992).

- **Short-living signal** ($g_{xx}= 2,0027$, $g_{zz}=2,0020$, $g_{yy}= 2,0009$). La nature de ce signal très instable qui n'existe que dans les échantillons fraîchement irradiés n'est pas connue pour l'instant.

- **h-3** ($g=2,0007$). Bien que le signal fût attribué dès les premières études ESR à un centre carbonaté, ce n'est que très récemment qu'il a été démontré qu'il était dû à un radical CO_2^- "tournant" (Debuyst *et al.*, 1990 ; 1992 ; Barabas *et al.*, 1992a).

- **Signal de broyage** ($g=2,0001$). Cette raie correspond sans doute à une espèce carbonatée, qui n'a pour l'instant pas été déterminée (Debuyst *et al.*, 1990, 1991).

- **Complexe A** ($g_{xx}= 2,0030$, $g_{zz}=2,0015$, $g_{yy}= 1,9976$). Ce signal est très probablement dû à un ion CO_2^- qui se trouve dans un site orthorhombique (Katzenberger *et al.*, 1989 ; Debuyst *et al.*, 1990, 1991).

Certains des radicaux responsables des principaux signaux ESR ont été qualifiés précédemment de "tournant". Il s'agit de radicaux dont la position au sein d'un type bien défini de site n'est pas fixe. L'étroitesse et l'isotropie des signaux concernés peuvent alors s'expliquer par le fait que le radical est animé d'un mouvement rapide de rotation à l'intérieur même du site qu'il occupe dans le réseau cristallin du carbonate (Yokoyama *et al.*, 1985a). Cette rotation peut être toutefois bloquée si l'on abaisse suffisamment la température de la cavité lors d'une mesure et le "gel" de la rotation entraîne alors la disparition du signal isotrope. C'est cette propriété qui a permis à Yokoyama *et al.* (1985a) d'attribuer h-1 et h-3 à des radicaux en rotation et à Barabas (1992) de montrer que le signal anisotrope à $g=2,0031$ observé dans les coraux et les coquilles de mollusques aragonitiques et le signal axial à $g_{\perp}=2,0036$ et $g_{\parallel}=2,0021$ observé dans les calcites de planchers stalagmitiques et les foraminifères étaient dus à un même radical SO_3^- "tournant" dans un cas, bloqué dans l'autre. En effet, dans des échantillons synthétiques dopés aux ions sulfates puis irradiés, le "gel" de la rotation n'entraîna pas la disparition du signal isotrope, mais sa transformation en signal axial (Barabas, 1992). Cette étude montra de même que h-1 se sépare à basse température en trois et forme un large signal orthorhombique ($g_{xx}\approx 2,0010$, $g_{zz}\approx 2,0050$, $g_{yy}\approx 2,0002$), ce qui permit à Barabas d'attribuer ce signal à un ion SO_2^- .

D'autre part, des études ont montré que certains signaux ESR étaient stabilisés par la présence dans le réseau cristallin des carbonates d'acides humiques (c'est le cas de h-1 et de la large raie) (De Canniere *et al.*, 1985) ou d'impuretés cationiques telles Mg^{2+} que et Zn^{2+} (h-1, b, h-3) (Barabas *et al.*, 1989, 1992a). Ces cations, qui peuvent facilement entrer dans les carbonates, ont un rayon ionique plus petit que celui du Ca^{2+} et leur présence peut causer d'importantes distorsions du réseau cristallin, permettant ainsi à des impuretés, telles que des ions sulfates ou sulfites, de se placer en position interstitielle. D'autre part, les ions magnésium sont en moyenne associés à une molécule d'eau (Gaffey, 1988), souvent sous forme d'inclusions fluides intercrystallines dans lesquelles les radicaux paramagnétiques observés par ESR pourraient exister en solution (Barabas *et al.*, 1992a). Toutefois, malgré ces diverses informations, la position précise des centres paramagnétiques au sein du réseau de la calcite ainsi que l'origine des radicaux impliqués restent à préciser.

II-1-c : Choix du signal à utiliser pour la datation

Le choix de la raie ESR à utiliser pour dater les planchers stalagmitiques quaternaires est actuellement un sujet de controverse.

La plupart des auteurs conseillent d'utiliser la raie h-3 lors de la détermination des paléodoses (voir par exemple Hennig et Grün, 1983 ; Grün, 1989), même si la mesure de l'intensité ESR de ce signal est parfois rendue délicate par la présence du signal de broyage ($g=2,0001$). Ce pic parasite peut d'ailleurs être facilement éliminé, soit par une courte attaque à l'acide acétique (*etching*) après le broyage (Hennig et Grün, 1983), soit par l'utilisation lors de la mesure ESR d'une puissance de micro-

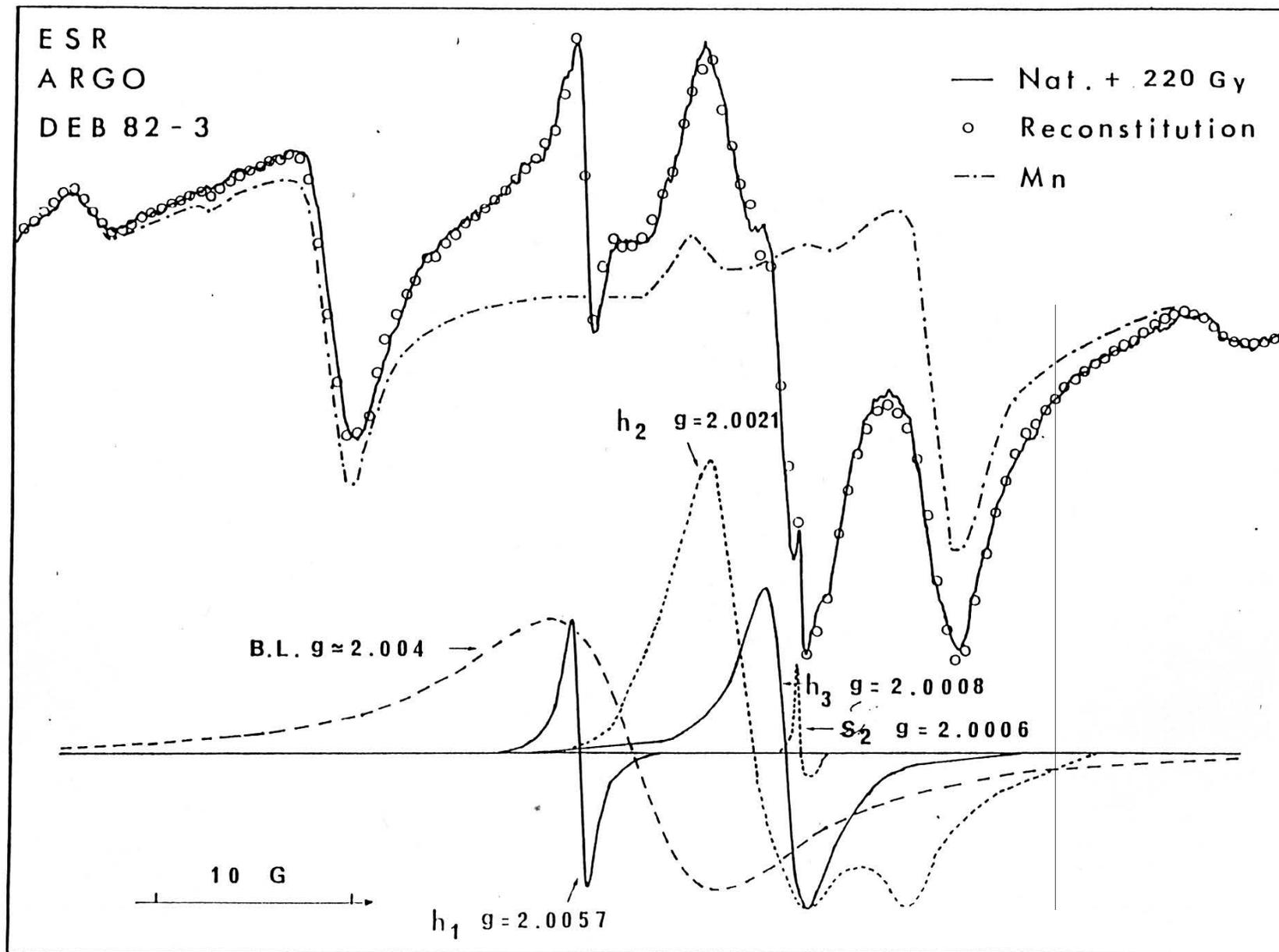


Fig. II-3. Décomposition du spectre ESR d'une calcite fossile en signaux élémentaires (d'après Yokoyama *et al.*, 1985a)

ondes relativement élevée (de l'ordre de 20 mW), pour laquelle le signal de broyage est saturé alors que h-3 ne l'est pas (Yokoyama *et al.*, 1988).

Lors de l'étude d'échantillons relativement anciens, l'utilisation de h-3 a cependant été mise en doute par Yokoyama *et al.* (1981a ; 1983), qui lui préfèrent h-1 après un recuit de l'échantillon à 190°C pendant 16 heures ou la large raie, dont l'utilisation avait été proposée par Apers *et al.* (1981).

Au cours d'une étude portant sur des échantillons stalagmitiques de la Caune de l'Arago, Yokoyama *et al.* (1981) suspectèrent une vie moyenne relativement courte des électrons de h-3. Ils firent donc des expériences de recuits afin de juger de la stabilité de ce piège et s'aperçurent alors qu'un recuit prolongé des échantillons à une température supérieure à 140°C entraîne une diminution de l'intensité de h-3 et du signal composite h-2, alors que celle de h-1 augmente (Fig. II-4 et II-5). Ces auteurs attribuèrent ce phénomène à un transfert lors du recuit des électrons de h-2 et de h-3 vers h-1, et, comme h-1 n'est pas affecté par une irradiation gamma, ils conclurent que la présence de ce signal dans les échantillons fossiles est due à un transfert spontané des électrons entre les divers pièges, transfert qui s'effectue à température ambiante au cours de l'histoire géologique de l'échantillon (Yokoyama *et al.*, 1981a, 1983, 1988). Pour ces auteurs, il est donc possible de déterminer une paléodose à partir de h-1 après y avoir transféré artificiellement les électrons de h-2 et h-3 par un recuit : c'est le *modèle de Yokoyama*.

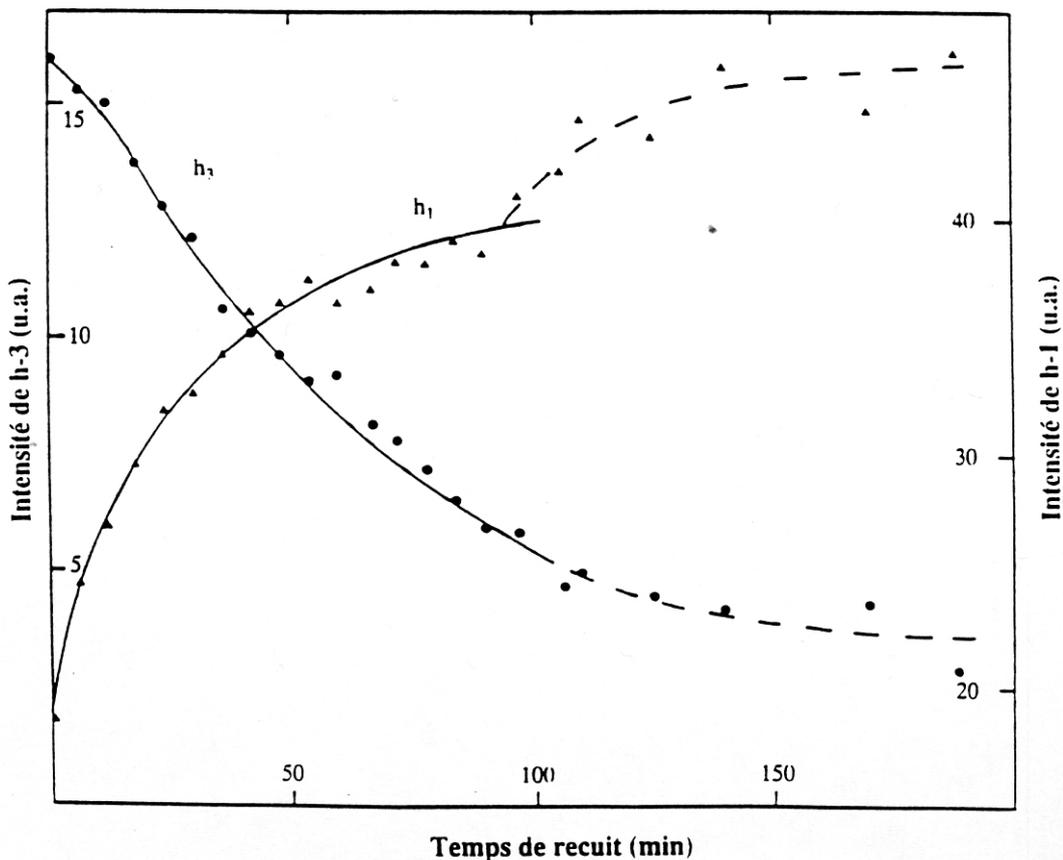


Fig. II-4. Comportement de h-3 et h-1 lors d'un recuit prolongé à 190°C (Yokoyama *et al.*, 1983)

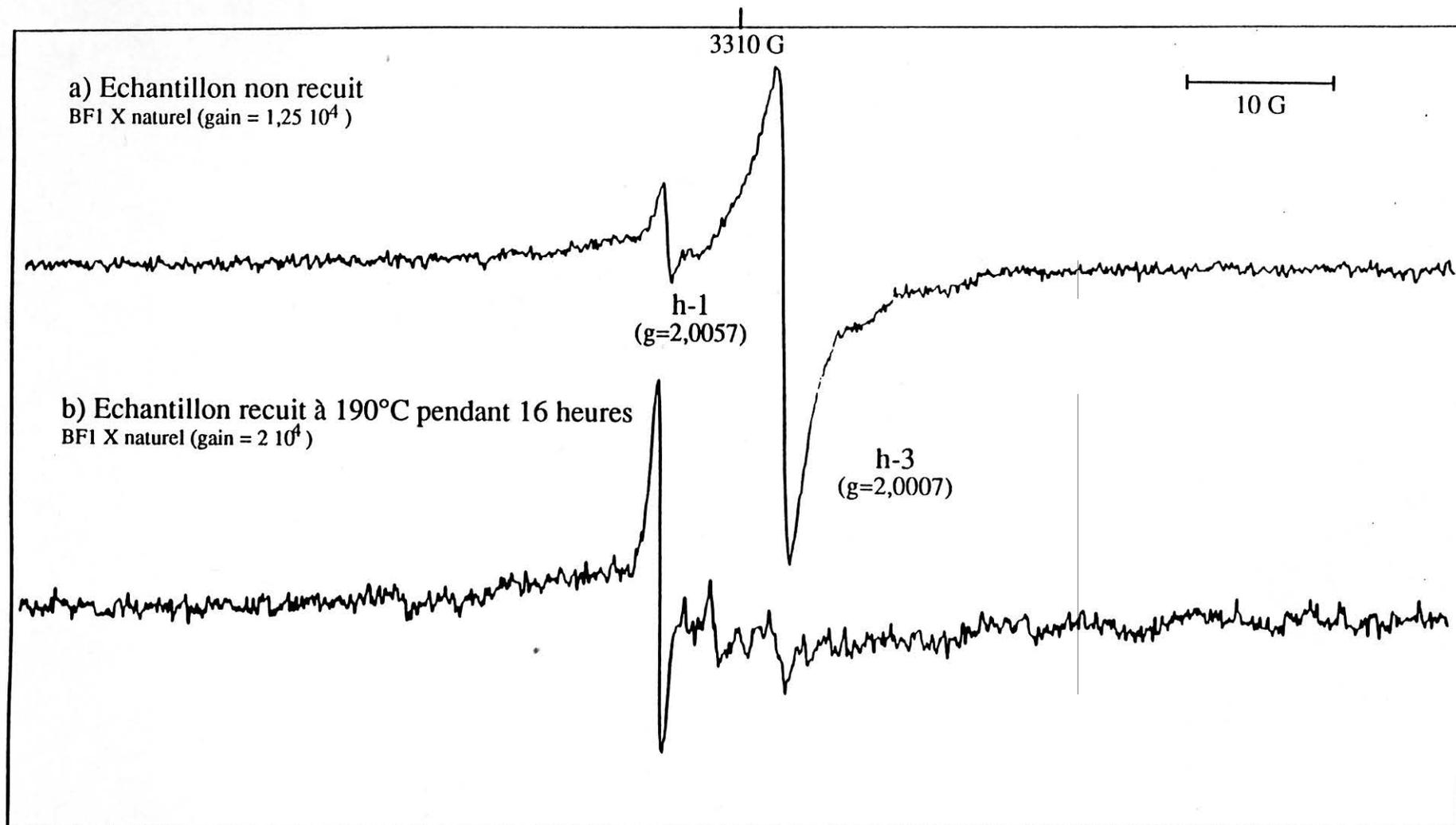


Fig. II-5. Spectres ESR d'une calcite avant et après un recuit à 190°C pendant 16 heures (conditions expérimentales: 5 mW; 0,5 G; 0,128 s; 8 mn)

Ce point de vue a été extrêmement critiqué.

- La première critique est liée à l'insensibilité apparente de h-1 aux radiations. Dans les calcites fossiles, il n'est en effet pas rare d'observer que l'intensité ESR de ce signal ne varie pas ou même dans certains cas diminue en fonction de la dose de radiations gamma reçue par l'échantillon (Hennig et Grün, 1983 ; Grün, 1989a). Un travail récent réalisé sur des coraux sub-actuels vient cependant de montrer que, pour de tels échantillons, l'intensité ESR de h-1 augmente bien avec la dose d'irradiation (Walther *et al.*, 1992).

- Certains auteurs soulignent que la forte croissance de h-1 lors d'un recuit ne peut être expliquée uniquement par un transfert des électrons de h-3 vers ce piège et attribuent donc h-1 à un radical organique (Hennig et Grün, 1983 ; Grün et De Canniere, 1984 ; Smith *et al.*, 1985). En fait, il est probable que le phénomène de transfert proposé par Yokoyama *et al.* (1983) soit très complexe et que plusieurs pièges ESR interviennent dans celui-ci (Yokoyama *et al.*, 1988).

- Skinner (1983) note que la courbe de croissance de h-1 ne peut être décrite par une fonction linéaire et que l'utilisation d'une extrapolation linéaire pour déterminer la paléodose entraîne donc une forte surestimation de celle-ci. On sait aujourd'hui que la courbe de croissance de h-1 n'est effectivement pas linéaire, mais qu'elle peut très bien être décrite, pour des doses d'irradiation inférieures à 1000 grays, par une fonction exponentielle du premier ordre.

- La courte vie moyenne déterminée par Yokoyama *et al.* (1983) à partir à la fois de h-3 et du pic TL à 270 °C qui est sensé lui correspondre (200.000 ans à 15 °C) diffère sensiblement de celles obtenues pour le pic TL par Wintle (1978) ($1,1 \pm 0,5 \cdot 10^6$ ans à 15 °C), par Debenham (1983) ($3 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^6$ ans à 10 °C) et par Smith *et al.* (1989) ($6 \cdot 10^6$ - $6 \cdot 10^7$ ans à 15 °C) ou pour le signal ESR par Hennig et Grün (1983) ($7 \cdot 10^6$ ans à 10 °C) ou Smith *et al.* (1985) ($6 \cdot 10^7$ ans à 10 °C), Grün (1989a) considérant pour sa part que la stabilité thermique de h-3 est de l'ordre de quelques millions d'années. Toutefois, Barabas *et al.* (1988, 1992b) déterminèrent eux aussi une vie moyenne relativement courte des électrons de h-3 lors d'études réalisées sur des tests de foraminifères.

Aucun accord réel n'existe donc à l'heure actuelle sur le choix du signal ESR à utiliser pour la datation.

II-1-d : Conditions expérimentales, hypothèses et paramètres utilisés lors du calcul des âges ESR

Les échantillons de planchers stalagmitiques étudiés dans ce travail ont été broyés au moyen d'un mortier mécanique en agate, puis tamisés. La fraction 100-200 μ a été utilisée pour les mesures ESR, d'une part pour réduire l'importance d'un éventuel pic de broyage, d'autre part pour faciliter l'homogénéisation des échantillons et la reproductibilité des mesures.

Les conditions de mesures ont été choisies à partir des observations de Yokoyama *et al.* (1985a). Ainsi, les spectres de h-1 et h-3 ont été tracés en utilisant les conditions expérimentales suivantes : température ambiante, puissance de micro-onde de 5 mW, amplitude de modulation de 0,5 G, balayage du champ entre 3260 et 3360 G, vitesse de balayage de 8 minutes. Pour la large raie, les mesures ont été effectuées avec une puissance de 0,1 mW, une amplitude de modulation de 5 G et une vitesse de balayage de 4 minutes, les autres paramètres restant inchangés. L'utilisation de ces conditions spéciales

permet de mettre en valeur la large raie par rapport aux autres signaux ESR, car c'est un signal très large et qui sature à de faibles puissances de micro-ondes (voir Tab. II-1).

Par ailleurs, pour h-3 et la large raie, les paléodoses ont été déterminées avant et après un traitement thermique (recuit à 140°C pendant 16 heures). Une telle procédure permet en effet d'éliminer les signaux instables et de faciliter la lecture des spectres ESR. En ce qui concerne h-1, les paléodoses ont été mesurées après des recuits à 180°C et 190°C pendant seize heures.

Plusieurs hypothèses et paramètres ont été utilisés dans les calculs d'âge.

- La courbe de croissance des différents signaux ESR étudiés lors de ce travail a été considérée comme purement exponentielle sur le domaine de dose utilisé (inférieur à 1000 grays).

- La variation de la dose annuelle interne liée à l'évolution des déséquilibres radioactifs observés dans les familles de l'uranium a été prise en compte.

- Les teneurs en Th et en K sont généralement négligeables, mais il convient de les mesurer dans le cas d'échantillons "sales".

- Les valeurs du facteur k citées dans la littérature varient de 0,01 (Lyons et Brennan, 1991) à 0,38 (Miki et Ikeya, 1978). Par ailleurs, Grün (1989a) préconise d'utiliser une valeur de $0,3 \pm 0,1$ alors que Lyons et Brennan (1991) conseillent plutôt l'utilisation d'un facteur égal à $0,052 \pm 0,006$. En raison de cette grande disparité de résultats, le facteur k d'un des échantillons de calcite analysés a été déterminé en utilisant les procédures décrites par Zimmerman (1971) et Yokoyama *et al.* (1981b). Les valeurs de ce paramètre obtenues à partir des trois signaux ESR utilisés sont pratiquement les mêmes : $0,258 \pm 0,023$ pour h-1, $0,276 \pm 0,018$ pour h-3 et $0,263 \pm 0,030$ pour la large raie. La valeur moyenne de $0,265 \pm 0,030$ a finalement été utilisée dans tous les calculs.

- La teneur en eau des calcites a été estimée à 2 % poids.

- L'atténuation dans le plancher stalagmitique des rayons gamma provenant du sédiment ou de la paroi calcaire de la grotte a été calculée en utilisant l'équation suivante (Fig. II-6) :

$$A = 0,5 * [e^{-(m*D)} - m*D * Ei(-m*D)] \quad (II-1)$$

où - A est le coefficient d'atténuation avec lequel il faut multiplier la valeur de la dose gamma externe totale pour obtenir la dose gamma reçue effectivement par un échantillon séparé par une épaisseur D de calcite (en g/cm²) de la source considérée ;

- m est le coefficient d'atténuation des rayons gamma (en cm²/g). La valeur moyenne de ce coefficient est de 0,070 cm²/g pour les familles de l'uranium, de 0,067 cm²/g pour celle du thorium et de 0,054 cm²/g pour le potassium. Une valeur unique de 0,065 cm²/g a finalement été utilisée dans tous les calculs ;

- Ei est la fonction d'intégration exponentielle et le facteur 0,5 est le facteur géométrique (2π).

On suppose par ailleurs dans cette équation que la limite entre le plancher stalagmitique et les sédiments (ou la paroi de la grotte) est infinie et horizontale.

- On considère en première approximation que la dose gamma reçue par un échantillon situé au coeur d'un épais plancher stalagmitique (> 100 cm) peut être calculée à partir de sa propre teneur en uranium, en tenant compte de l'état des déséquilibres radioactifs observés dans l'échantillon lui-même.

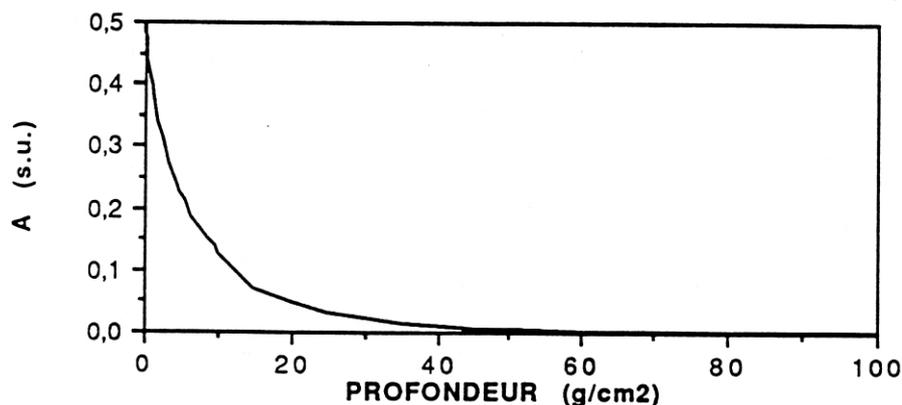


Fig. II-6. Atténuation des rayons γ externes dans un plancher stalagmitique

- Dans les grottes mal ventilées, la diffusion de radon depuis les parois calcaires tend à augmenter la radioactivité de l'air (Grün, 1989a). D'autre part, les descendants du ^{222}Ra se déposent sur les parois et le sol de la caverne, ce qui cause une augmentation de la dose bêta externe (Hennig et Grün, 1983). Ce phénomène, qui est négligeable pendant la formation d'une stalactite, peut dans le cas d'un arrêt de croissance entraîner une augmentation de l'irradiation externe (Grün, 1989a).

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la stabilité des différents signaux ESR (h-3, h-1, large raie) en observant l'évolution des paléodoses obtenues pour chacun d'entre eux dans des échantillons de calcite d'âges croissants. L'épais plancher stalagmitique de la grotte de la Basura en Italie a servi de support à cette étude et a, de plus, permis de comparer les résultats ESR aux âges U-Th et aux données du paléomagnétisme.

II-2 : Etude du plancher stalagmitique de la grotte de Basura (Italie).

II-2-a : Présentation du site.

La grotte de Basura se trouve sur le territoire de la commune de Toirano, en Ligurie, dans le nord de l'Italie (Fig. II-7). Elle s'ouvre à une altitude de +183 m dans un massif dolomitique triasique et fait partie d'un vaste ensemble karstique formé au Miocène.

La grotte fut fouillée pour la première fois par Nicolo Morelli à la fin du siècle dernier (Morelli, 1890). A cette époque, seuls étaient accessibles la première salle, dans laquelle l'archéologue italien découvrit des céramiques néolithiques et des amphores romaines contenant des restes humains, et deux diverticules, dont l'un était obstrué par un épais plancher stalagmitique. En mai 1950, quelques jeunes spéléologues, ayant remarqué l'existence d'un courant d'air passant entre la voûte du diverticule et le sommet de ce plancher, firent sauter celui-ci à la dynamite et découvrirent ainsi un vaste réseau

karstique de plus de 400 m de long, très riche en concrétions calcaires (Fig. II-7). Le nombre, la variété et la beauté de ses stalagmites et stalactites font de cette grotte un important site touristique.

La grotte présente d'autre part des traces d'une occupation humaine paléolithique (Chiappella, 1955 ; Blanc et Chiappella, 1957 ; Lamboglia, 1960) : empreintes de pieds et de mains sur le sol argileux de certaines parties du réseau (corridor des empreintes, salle des mystères), traces de charbon sur les parois et la voûte de la grotte, et, dans l'une des salles les plus éloignées de l'entrée, la salle des mystères, boulettes d'argile collées "intentionnellement" à la paroi, dans lesquelles certains ont cru voir les traces d'un rituel associé à la chasse (Blanc, 1957, 1960). Ces traces de présence humaine sont associées à de nombreux témoignages d'une occupation de la grotte par des ours des cavernes : ossements, empreintes de pattes, griffades sur les parois,...

Les traces humaines furent dans un premier temps attribuées à *Homo sapiens neandertalensis* (Pales, 1960). Ce jugement était étayé par la présence dans la région de Toirano de nombreux sites moustériens (Colombo, Santa Lucia Superiore, Fate), par l'association de ces témoignages humains avec des restes d'*Ursus spelaeus*, souvent considéré à l'époque comme contemporain de l'homme de Néandertal, et enfin par la présence de boulettes d'argile et de loess similaires à celles de la salle des mystères sur les parois de quelques autres sites moustériens.

L'application des méthodes radiométriques allaient infirmer cette conclusion pourtant logique. Des datations par ^{14}C furent effectuées sur des ossements d'ours et sur des charbons de bois jugés contemporains des empreintes et les résultats obtenus furent respectivement de 24.230 ± 290 et 12.340 ± 160 ans BP (Molleson et al, 1972). Ces résultats furent confirmés plus tard par de nouvelles études ^{14}C (Delibrias, 1985) et U-Th (Yokoyama *et al.*, 1985c ; Shen, 1985). La plupart des âges obtenus par ces deux méthodes sont donnés Fig. II-8. Les études géochronologiques démontrèrent donc définitivement que *Ursus spelaeus* et les occupants humains de la "grotta della Basura" n'avaient pas coexisté et que, malgré la première étude réalisée sur les empreintes, celles-ci correspondaient à *Homo sapiens sapiens* et non à des néandertaliens.

Un autre point intéressant fut révélé par ces études radiométriques. Des échantillons prélevés dans le plancher stalagmitique de fermeture et analysés par spectrométrie α , donnèrent des âges compris entre 12.000 ± 1.100 ans BP pour un échantillon pris au sommet de ce plancher et $205.000 +28.000/-22.000$ ans pour un échantillon pris 20 cm plus bas (Shen, 1985 ; Yokoyama *et al.*, 1985c). Comme ce plancher dépasse deux mètres d'épaisseur en certains points de la grotte, on supposa que sa formation avait débuté à une époque assez ancienne (de l'ordre du million d'année) et qu'il s'agissait là d'un excellent support pour comparer les résultats obtenus par différentes méthodes, et en particulier pour calibrer la méthode ESR par rapport à l'uranium-thorium et au paléomagnétisme. Cinq carottages furent donc effectués en juin 1984, trois dans la salle du Fascio, deux dans celle de Cibelle. Toutes les carottes ont un diamètre de 41 mm et ont été par la suite sciées en deux dans le sens de la longueur, afin d'en faciliter la description géologique.

La présente étude porte sur la carotte Basura Fascio 1 (BF1). Cette carotte, d'une longueur totale de 3,40 m présente les unités stratigraphiques suivantes :

- de 0 à 266 cm : plancher stalagmitique,
- de 266 à 308 cm : sédiments argilo-sableux,
- de 308 à 314 cm : graviers,

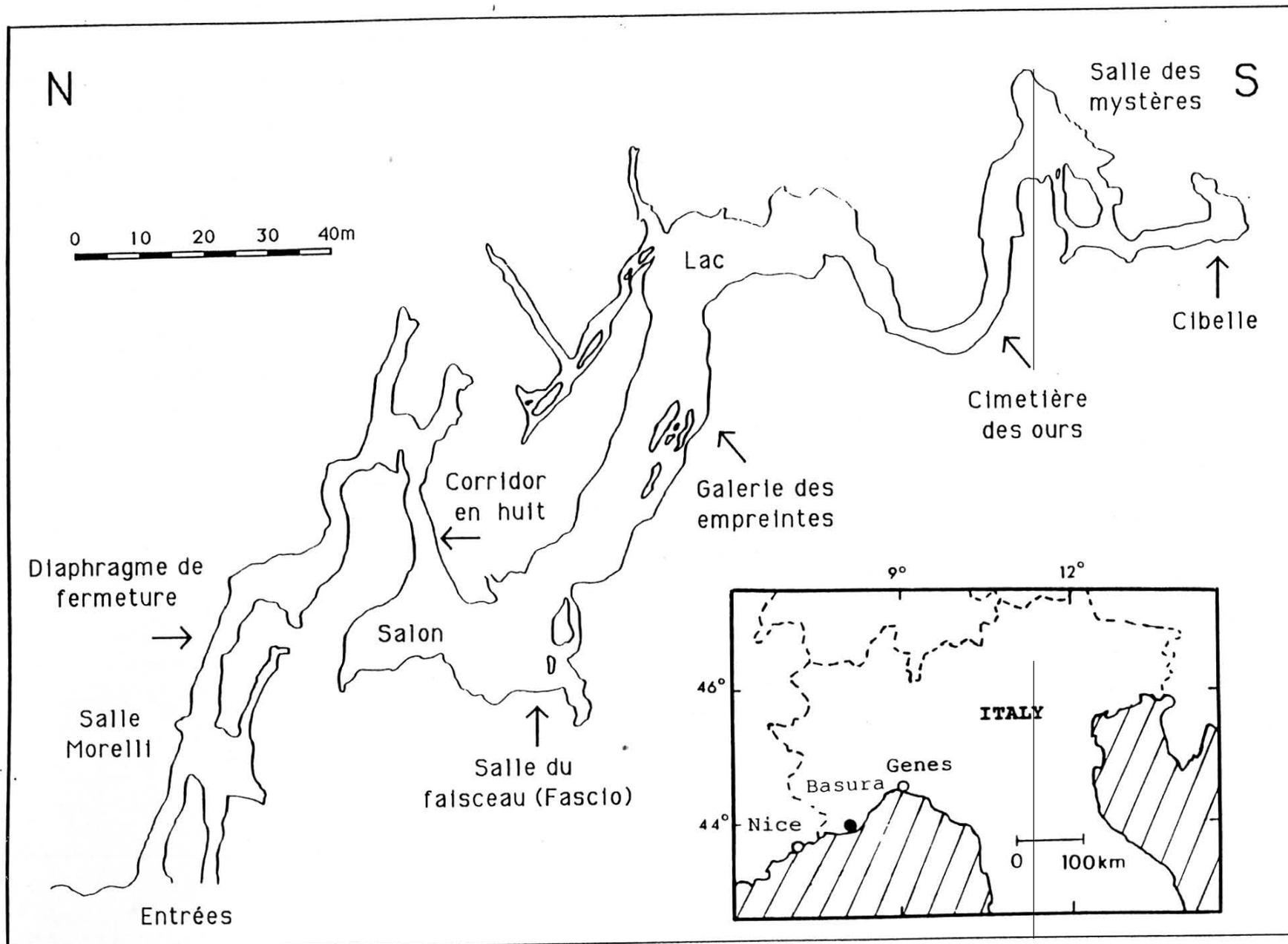
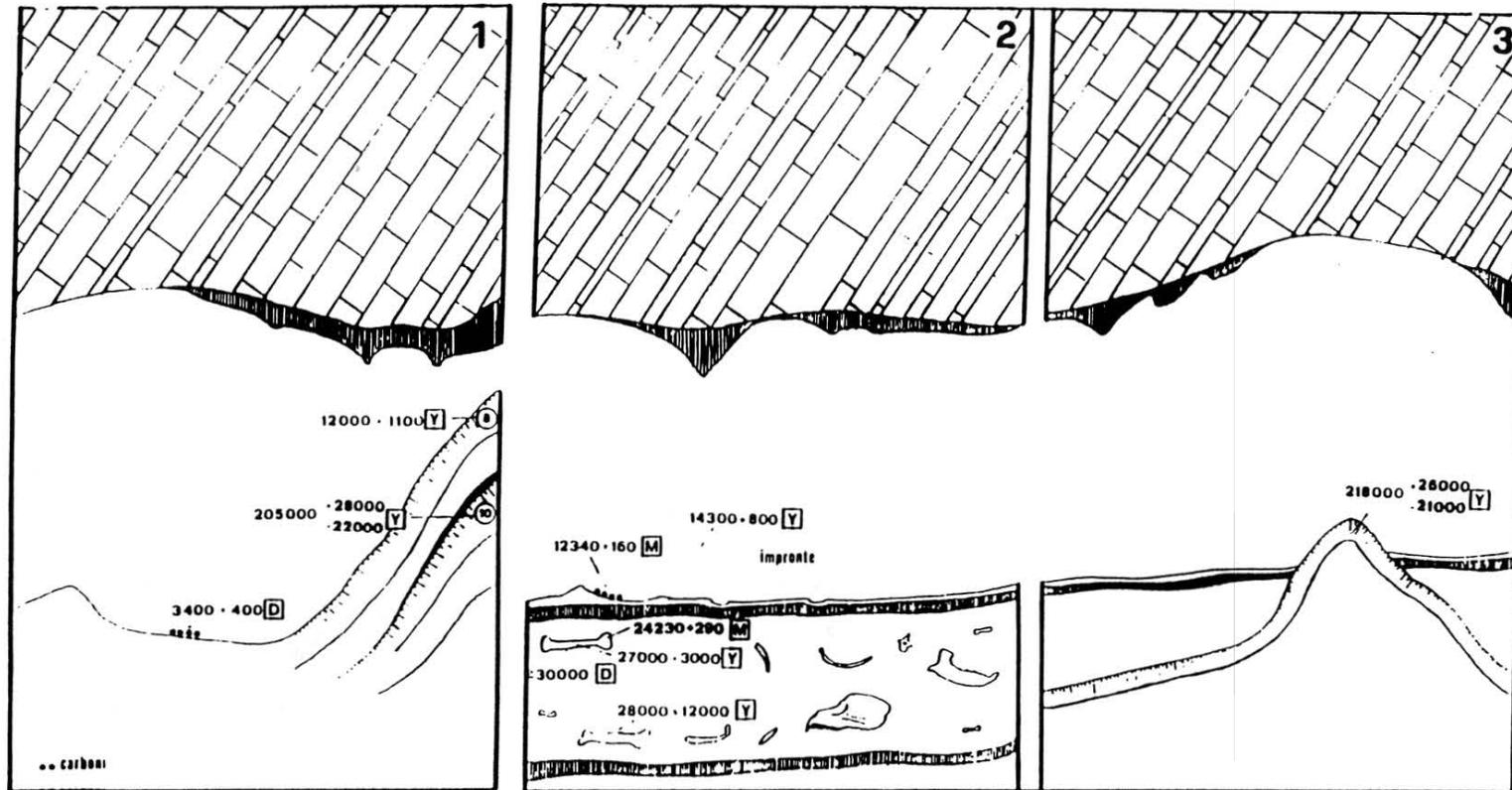


Fig. II-7. Localisation géographique et plan de la grotte de Basura (Toirano, Italie) (d'après Tongiorgi et Lamboglia, 1953)



[Y]	YOKOYAMA	
	SHEN	GIF-SUR-YVETTE
	NGUYEN	
[M]	MOLLESON	GRÖNINGEN
	OAKLEY	
	VOGEL	
[D]	DELIBRIAS	GIF-SUR-YVETTE
	LABEYRIE	

Fig. II-8. Récapitulatif des précédentes datations radiométriques obtenues sur des échantillons provenant de la grotte de Basura (Toirano, Italie)

- de 314 à 340 cm : socle (dolomie triasique).

Une étude macroscopique a permis de subdiviser le plancher stalagmitique en six sections :

- zone A (de 0 à 28,5 cm de profondeur) : calcite compacte à stratifications horizontales et alternance de lits colorés et translucides ;
- zone B (de 28,5 à 65,5 cm de profondeur) : calcite claire ou translucide faiblement alvéolée à lits horizontaux peu marqués ;
- zone C (de 65,5 à 74 cm de profondeur) : zone de recristallisation à grands cristaux columnaires ;
- zone D (de 74 à 95 cm de profondeur) : calcite compacte à alternance de lits de couleurs variées ;
- zone E (de 95 à 246 cm de profondeur) : calcite compacte translucide finement litée ;
- zone F (de 246 à 266 cm de profondeur) : calcite compacte à stratifications obliques -alternance de lits de calcite de couleurs diverses et de niveaux argilo-sableux de plus en plus fins vers le sommet de la zone.

Les zones A, D et F, finement litées, compactes et colorées, se sont probablement formées lentement. Par contre, les zones B et E de la carotte sont poreuses et de couleur claire, ce qui correspond sans doute à un dépôt assez rapide. La zone C est probablement entièrement recristallisée. Les études microscopiques et chimiques de cette carotte sont actuellement effectuées par Louis Rousseau, qui vient d'en publier les premiers résultats (Rousseau, 1992). Parallèlement à ces études géochimiques et minéralogiques, des analyses radiométriques et paléomagnétiques ont été réalisées

II-2-b : *Procédures expérimentales et résultats*

II-2-b-α) Paléomagnétisme

L'étude magnétostratigraphique a été réalisée sur des cubes de 17 mm d'arête, découpés dans la calcite du plancher stalagmitique et dans le sédiment sous-jacent. Les mesures ont été effectuées, avec l'aide de Piotr Tucholka, sur le magnétomètre cryogénique du Centre des Faibles Radioactivités.

27 échantillons de la carotte BF1, dont 21 proviennent du plancher stalagmitique, ont ainsi été étudiés. L'intensité de l'aimantation rémanente varie de $60 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^{-1}$ dans la calcite pure et très blanche de la zone E à $14 \cdot 10^{-3} \text{ Am}^{-1}$ dans les sédiments. Cette aimantation rémanente naturelle montre la présence d'une forte composante visqueuse, qui fut facilement éliminée par désaimantation thermique (effectuée dans le cas présent jusqu'à la température de 550°C). Dans la plupart des cas, cette procédure de désaimantation a permis d'établir la direction de la composante stable de l'aimantation. Cependant, pour certains échantillons, l'intensité d'aimantation est inférieure à la limite du bruit du magnétomètre ($\approx 10 \cdot 10^{-6} \text{ Am}^{-1}$) et les directions obtenues doivent être regardées comme probables, avec un degré d'incertitude inconnu.

Lors du prélèvement de la carotte, celle-ci n'a pas été orientée par rapport au Nord magnétique. L'interprétation ci-dessous ne porte donc que sur les variations de l'inclinaison du vecteur paléomagnétique.

La composante stable de l'aimantation rémanente montre une inclinaison moyenne de 57° pour les échantillons dont l'inclinaison est positive (huit niveaux) et de -53° pour les échantillons dont l'inclinaison

est négative (huit niveaux). Ces valeurs sont relativement proches de l'inclinaison du champ dipolaire pour le site (environ 60°). Les résultats obtenus sont indiqués Fig. II-9. Les échantillons dont la direction d'aimantation est incertaine sont indiqués par des hachures.

La plus grande partie du plancher stalagmitique s'est formée pendant une période positive. Les échantillons de la partie supérieure de la carotte présentent une aimantation correspondant au champ magnétique actuel et la quasi-totalité du plancher stalagmitique présente une aimantation rémanente positive. Seuls deux échantillons situés à sa base (258 et 260) présentent une polarité clairement inverse, alors que l'échantillon 256 montre des signes de polarité normale. Tous les échantillons prélevés dans le sédiment sont négatifs.

En l'absence de hiatus entre les niveaux 256 et 258, on peut supposer que ce niveau correspond à une inversion complète de la polarité magnétique. La dernière inversion de la polarité du champ magnétique terrestre s'est produite il y a environ 730 000 ans et correspond à la limite entre la période négative de Matuyama et la période actuelle de Brunhes (Mankinen et Dalrymple, 1979). Il est raisonnable de penser que les premières couches de calcite du plancher stalagmitique de la salle du Fascio se sont formées, il y a environ 730 000 ans.

II-2-b-β : Analyses radiométriques

Neuf échantillons de calcite provenant des cinq zones supérieures du plancher stalagmitiques ont été analysés par spectrométrie alpha. Les résultats de ces analyses sont présentés tableau II- 2 et, dans l'ensemble, confirment ceux des études antérieures. On peut observer que les activités en uranium, qui varient de 0,169 à 0,294 dpm/g, et les rapports d'activités $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, compris entre 1,005 et 1,095, restent relativement homogènes tout le long de la carotte. En ce qui concerne les âges U-Th obtenus, il est intéressant de noter que la limite d'étude de la méthode est très rapidement atteinte (dès une profondeur de 35 cm). Au dessus de cette limite, deux échantillons ont donné des âges de l'ordre de 130-140 ka et un troisième un âge d'environ 230 ka, attestant que les vingt derniers centimètres du plancher stalagmitique de la salle du Fascio s'est développé verticalement au cours des stades isotopiques 5 et 7.

L'étude ESR a pour sa part porté sur quinze échantillons prélevés sur toute l'épaisseur du plancher stalagmitique. Ces échantillons correspondent aux chutes de calcite récupérées lors de la préparation des cubes qui ont servi pour l'étude magnétostratigraphique. Il faut à ce propos souligner que, bien que la majorité de ces calcites correspondent à des zones à forte coloration, susceptibles de contenir plus de minéraux magnétiques que les zones claires, les spectres ESR obtenus ne sont pas perturbés par des impuretés paramagnétiques tels que Fe^{3+} et Mn^{2+} . Parallèlement à la préparation des échantillons pour les analyses par ESR et paléomagnétisme, des morceaux de la demi carotte restante ont été découpés pour effectuer des mesures de spectrométrie gamma. Le spectromètre gamma a préalablement été calibré avec un étalon de plâtre et de pechblende de même forme et de même dimension (50 mm de long sur 41 mm de large pour une épaisseur maximale de 20,5 mm). Les résultats de ces mesures sont indiqués tableau II-3. Les teneurs en thorium et en potassium de tous les échantillons mesurés sont négligeables (inférieures à 0,01 dpm/g pour le ^{232}Th et inférieures à 0,005% pour le ^{40}K). Les teneurs en uranium sont du même ordre que celles obtenues par spectrométrie alpha (de 0,146 à 0,337 dpm/g). En raison

Nom de l'Echantillon	Profondeur (cm)	U (dpm/g)	U-234 / U-238	Th-230 / Th-232	Th-230 / U-234	Âges U-Th (ka)
I	4	0,169	1,052 ± 0,019	8	0,716 ± 0,047	134 ^{+ 20} _{- 17}
II	9	0,186	1,095 ± 0,030	3	0,736 ± 0,024	140 ^{+ 11} _{- 10}
III	23	0,213	1,013 ± 0,020	39	0,879 ± 0,021	227 ^{+ 26} _{- 20}
IV	34	0,192	1,013 ± 0,013	> 100	1,030 ± 0,071	> 300
VII	114	0,259	1,035 ± 0,021	> 100	0,983 ± 0,026	387 ^{+ ∞} _{- 78}
VIII	160	0,294	1,057 ± 0,018	> 1000	0,988 ± 0,025	378 ^{+ 256} _{- 69}
IX	179	0,252	1,005 ± 0,017	15	0,964 ± 0,023	356 ^{+ 159} _{- 59}
X	196	0,213	1,015 ± 0,017	> 100	0,946 ± 0,023	308 ^{+ 70} _{- 41}
XII	233	0,209	1,034 ± 0,019	69	1,065 ± 0,028	> 350

Tab. II-2. Résultats de l'analyse U-Th par spectrométrie alpha d'échantillons de calcite prélevés dans le plancher stalagmitique de la grotte de Basura (carotte BF1)

Echantillon	Profondeur (cm)	U-238 (dpm/g)	Ra-226 (dpm/g)	Ra-226 / U-238
I	4	0,212 ± 0,022	0,152 ± 0,008	0,76 ± 0,09
III	16	0,211 ± 0,021	0,230 ± 0,007	1,09 ± 0,11
V	62	0,193 ± 0,016	0,178 ± 0,005	0,92 ± 0,08
VI	76	0,337 ± 0,032	0,305 ± 0,011	0,91 ± 0,09
VII	113	0,160 ± 0,020	0,198 ± 0,006	1,24 ± 0,16
VIII-b	129	0,225 ± 0,023	0,234 ± 0,008	1,04 ± 0,11
VIII-a	159	0,185 ± 0,017	0,189 ± 0,005	1,02 ± 0,10
IX	178	0,146 ± 0,016	0,160 ± 0,005	1,10 ± 0,13
X	198	0,216 ± 0,020	0,210 ± 0,005	0,97 ± 0,09
XII	248	0,224 ± 0,025	0,235 ± 0,008	1,05 ± 0,12
XIV	256	0,258 ± 0,016	0,250 ± 0,007	0,97 ± 0,07

Tab. II-3. Données U-Th obtenues par spectrométrie gamma sur des morceaux de calcite de 50 x 23 x 23 mm prélevés dans le plancher stalagmitique de la grotte de Basura (carotte BF1)

des faibles activités de ces calcites, il n'a pas été possible de mesurer les teneurs en ^{234}U et en ^{230}Th . Cependant, en supposant que le ^{230}Th soit en équilibre avec ses descendants, il a été possible d'estimer l'âge des échantillons à partir du rapport $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$. Les valeurs obtenues sont du même ordre que celles déterminées par spectrométrie alpha.

Lors du calcul des âges ESR, un certain nombre de paramètres et d'hypothèses ont été utilisés.

- Un facteur k fixe égal à 0,265 a été employé pour déterminer les âges à partir des trois signaux utilisés.
- Les teneurs en uranium mesurées par spectrométrie gamma ont été généralement utilisées lors des calculs d'âges, en raison de l'exacte correspondance des échantillons gamma et ESR. Toutefois, pour les échantillons I-2, IV-3a β et XII-1 α , ce sont les teneurs mesurées par spectrométrie alpha qui ont servi lors du calcul, soit parce que l'échantillon ESR a directement servi lors de l'analyse alpha, soit parce qu'il n'y a pas d'échantillons gamma qui correspondent directement à l'échantillon ESR.
- Un rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial de 1,10 a été employé pour les échantillons qui n'ont pas été analysés par spectrométrie alpha.
- Les pertes en Ra et en Rn ont été considérées comme négligeables.
- Pour les calcites situées au coeur même du plancher stalagmitique, la dose γ absorbée par l'échantillon au cours de son histoire a été considérée comme étant égale à la dose γ qu'il a lui-même émis. On a donc considéré qu'il s'agissait là d'une dose γ "interne". Par contre, pour les calcites situées à moins de 25 cm de sédiments de la paroi calcaire ou de la surface du plancher stalagmitique, la dose γ reçue par l'échantillon est causée en partie par cette dose "interne" et en partie par une dose γ externe, calculée en tenant compte de l'équation II-1.
- La dose cosmique a été estimée à 10 $\mu\text{Gy}/\text{an}$.
- L'incertitude sur la dose annuelle totale est de l'ordre de 15 %.

Les résultats ESR obtenus sont présentés tableau II-4. Plusieurs observations intéressantes peuvent être faites.

- Sur les 4/5^{èmes} de l'épaisseur du plancher étudié, les paléodoses obtenues à partir de h-1 sont du même ordre que celles déterminées par h-3. Il semble donc 1) que la procédure préconisée par Yokoyama *et al.* (1981a, 1983) pour obtenir des paléodoses en utilisant h-1 n'entraîne pas de surestimation de ces dernières pour des échantillons qui sont soit relativement récents, soit possèdent de faibles paléodoses (<100 Gy) ; 2) qu'il est possible d'obtenir également des paléodoses utilisables à partir de la large raie. Ceci peut s'avérer intéressant, car il arrive que certains échantillons ne présentent que ce signal (voir dans Falguères, 1986) ; 3) que la validité du modèle de Yokoyama soit vérifiée et que la présence du signal h-1 dans les échantillons fossiles soit liée à un "transfert" à température ambiante des électrons de h-3 (et d'autres signaux) vers h-1.
- Sur les quatre derniers échantillons, les paléodoses déterminées à partir de h-3 deviennent progressivement plus petites que celles obtenues par h-1 et par la large raie. Il est difficile au seul regard des paléodoses de savoir si ce phénomène est dû à une surestimation des paléodoses pour h-1 et LR ou à une sous-estimation de celles de h-3.
- Les âges ESR obtenus à partir des différents signaux pour les deux premiers mètres de la carotte sont compatibles avec les résultats des analyses U-Th (Fig. II-8). On retrouve au sommet du plancher stalagmitique des âges de l'ordre de 100 ka pour les dix premiers cm, puis d'environ 200 ka vers 20

Echantillon	Profondeur (cm)	U (ppm)	Dose annuelle ($\mu\text{Gy}/\text{an}$)			Signal	Paléodose (Gy)	Age (ka)
			Interne		Externe			
			t = 0	t = t				
I-2	4	0,231	53	189 ± 21	29	h-3 h-1 L.R	15 ± 3 16 ± 5 17 ± 4	95 ± 21 100 ± 32 104 ± 26
III-2	16	0,291	65	301 ± 48	11	h-3 h-1 L.R	49 ± 4 51 ± 5 49 ± 2	212 ± 37 218 ± 39 212 ± 33
IV -3aβ	34	0,262	63	295 ± 85	10	h-3 h-1 L.R	49 ± 3 52 ± 4 49 ± 5	215 ± 63 225 ± 67 215 ± 66
IV-2	42	0,305	64	271 ± 34	10	h-3 h-1 L.R	65 ± 4 68 ± 2 63 ± 5	294 ± 32 305 ± 30 287 ± 34
V-2	64	0,264	60	292 ± 38	10	h-3 h-1 L.R	67 ± 4 67 ± 2 68 ± 2	285 ± 39 285 ± 36 288 ± 36
VI-2	76	0,414	94	459 ± 50	10	h-3 h-1 L.R	99 ± 4 106 ± 7 89 ± 9	275 ± 31 290 ± 36 253 ± 37
VII-b2	113	0,219	49	241 ± 39	10	h-3 h-1 L.R	55 ± 3 54 ± 2 60 ± 3	280 ± 45 276 ± 43 300 ± 48
VIII-4	129	0,307	70	344 ± 49	10	h-3 h-1 L.R	69 ± 7 89 ± 5 71 ± 5	260 ± 44 317 ± 47 265 ± 41
VIII-1b	159	0,253	57	282 ± 38	10	h-3 h-1 L.R	68 ± 4 71 ± 5 71 ± 8	297 ± 42 307 ± 45 307 ± 53
IX-2	178	0,199	45	222 ± 33	10	h-3 h-1 L.R	57 ± 2 55 ± 3 62 ± 4	309 ± 45 300 ± 45 330 ± 51
X-2	195	0,291	60	297 ± 34	10	h-3 h-1 L.R	65 ± 2 71 ± 5 66 ± 3	274 ± 31 294 ± 38 277 ± 33
XII-1a	235	0,286	69	346 ± 52	10	h-3 h-1 L.R	82 ± 3 100 ± 6 90 ± 7	298 ± 44 349 ± 54 321 ± 51
XII-1c	248	0,306	69	349 ± 52	17	h-3 h-1 L.R	100 ± 4 136 ± 5 129 ± 16	342 ± 50 441 ± 64 422 ± 79
XIV-4	256	0,352	80	400 ± 46	48	h-3 h-1 L.R	159 ± 5 302 ± 20 271 ± 7	418 ± 45 736 ± 90 667 ± 70
XIV-2	260	0,352	80	400 ± 46	144	h-3 h-1 L.R	245 ± 9 378 ± 8 368 ± 18	502 ± 47 748 ± 66 728 ± 73

Tab. II-4. Paramètres de calcul et âges ESR de quinze échantillons de calcite prélevés dans le plancher stalagmitique de la grotte de Basura (carotte BF1)

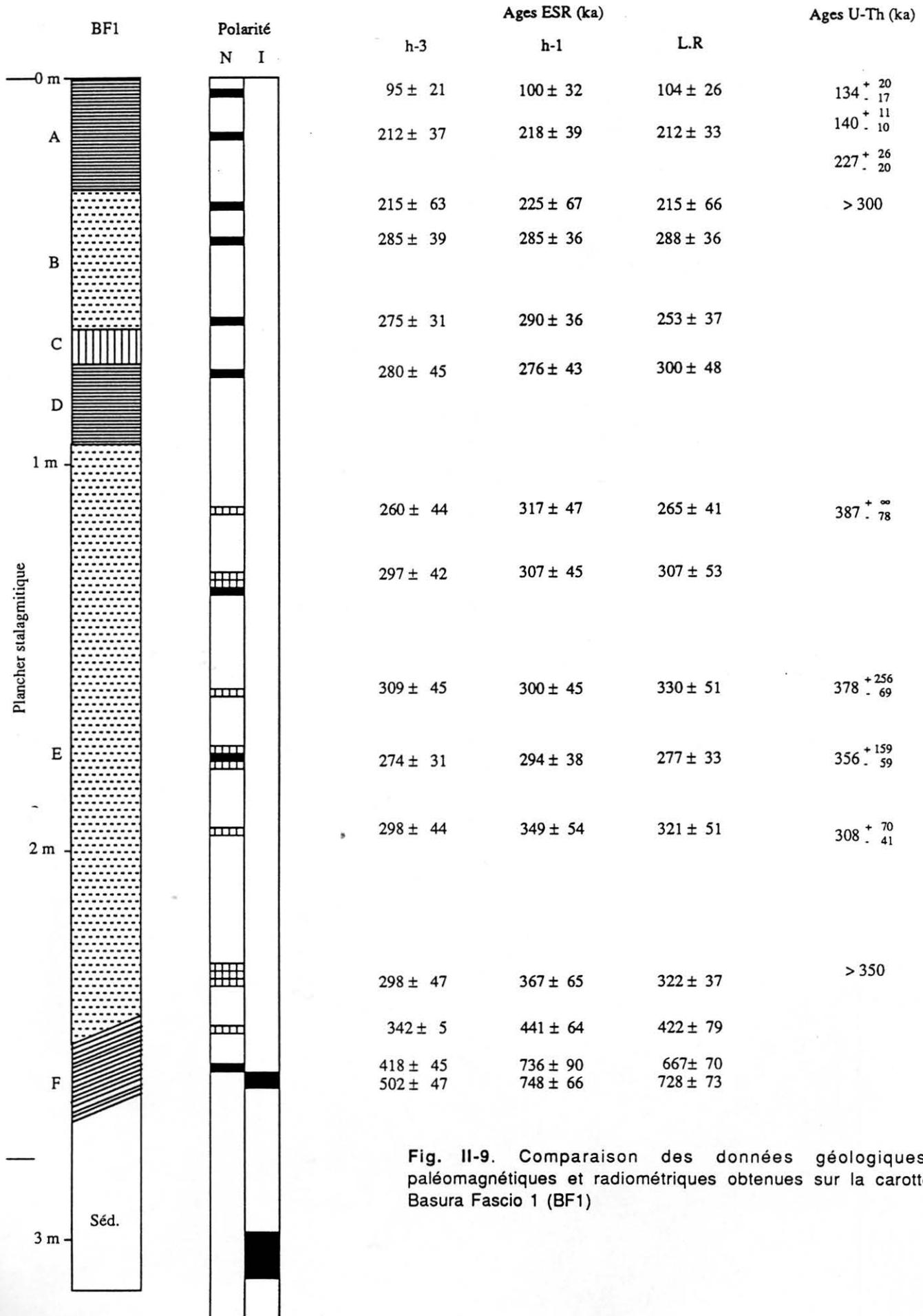


Fig. II-9. Comparaison des données géologiques, paléomagnétiques et radiométriques obtenues sur la carotte Basura Fascio 1 (BF1)

cm de profondeur. Sur les 180 cm restant, les âges sont compris entre 250 et 350 ka avec une majorité de résultats aux alentours de 300 ka.

- Par contre, il est intéressant d'observer que pour les deux échantillons les plus profonds, qui présentent le premier une aimantation positive et le second une aimantation négative, les âges calculés à partir de h-1 et de la large raie sont nettement supérieurs à ceux déterminés pour h-3, mais semblent mieux correspondre aux données paléomagnétiques (la dernière inversion du magnétisme terrestre s'est produite il y a environ 730 ka). Devant ce résultat, on peut conclure que les paléodoses de h-1 et de la large raie ne sont absolument pas surestimées, mais bien que ce sont celles obtenues pour h-3 qui sont trop faibles. Ceci pourrait s'expliquer par une courte vie moyenne des électrons de h-3.

II-3 : Conclusion

Les résultats sur la carotte Basura Fascio 1 confirment les précédentes études de Yokoyama *et al.* (1981a, 1983). Le piège correspondant à h-3 est moins stable que ceux qui correspondent à h-1 et à la large raie. La vie moyenne relativement courte des électrons de h-3 ne permet pas de dater des échantillons plus vieux que 300 à 400 ka. Pour dater des échantillons plus anciens, il est possible d'utiliser soit la large raie, soit h-1 après avoir recuit l'échantillon à 180 et/ou 190° pendant seize heures. Ces résultats sont à rapprocher des faibles vies moyennes obtenues lors de précédentes études sur la stabilité thermique de h-3 dans les carbonates marins, foraminifères ou coraux (Barabas *et al.*, 1988, 1992b).

Chapitre III

Datation par ESR

**de carbonates marins fossiles
(coraux et coquilles de mollusques)**

Perspectives et limites actuelles

Chapitre III

Datation par ESR de carbonates marins fossiles (coraux et coquilles de mollusques) Perspectives et limites actuelles

Durant le Quaternaire, la succession de périodes glaciaires et de périodes chaudes ou tempérées a entraîné de fortes fluctuations du niveau moyen de la mer, principalement liées à un stockage provisoire de l'eau sur les continents sous forme de glaciers lors des périodes froides. Les variations temporelles du volume global d'eau retenue sur les terres sous forme de glace ont pu être estimées à partir de l'évolution du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les tests carbonatés des foraminifères, les courbes ainsi obtenues à partir de carottages océaniques reflétant également les variations glacio-eustatiques des océans. L'universalité et le synchronisme de cette évolution isotopique dans les différents océans font de ces courbes, associées aux données du paléomagnétisme, la seule échelle stratigraphique globale utilisable pour le Quaternaire (Fig. III-1)(Shackleton et Opdyke, 1976 ; Imbrie *et al.*, 1984).

23 stades climatiques ont été définis à partir de ces courbes sur les derniers 800 000 ans (Emiliani, 1955). Ces stades isotopiques, numérotés du plus récent au plus ancien de 1 à 23, sont alternativement chauds (ils sont alors caractérisés par un nombre impair) et froids (nombre pair) et peuvent être associés à autant d'oscillations du niveau moyen de la mer. Dans certaines régions du globe, actives du point de vue tectonique, ces fluctuations du niveau de la mer ont pu être enregistrées sous la forme de lignes de rivage fossiles ou de terrasses marines, dont la tectonique locale a permis la protection en les surélevant, et qui contiennent souvent des restes d'organismes marins, principalement de coraux et de lamellibranches.

Les coraux sont des animaux qui ne prospèrent que dans les eaux chaudes (plus de 18°C), à faible amplitude thermique (pas plus de 3°C), comportant peu ou pas de matière organique en suspension et suffisamment agitées pour permettre le renouvellement des aliments et de l'oxygène. Les récifs coralliens, qui se développent sous une faible tranche d'eau (inférieure à 50 m), ne trouvent à l'heure actuelle les conditions nécessaires à leur croissance que dans des zones géographiques limitées (principalement entre 30° de latitude Nord et 28° de latitude Sud), mais qui ont pu être plus étendues au cours de certaines périodes chaudes du Pléistocène, comme le prouve la présence de niveaux coralliens fossiles en Méditerranée. Les lamellibranches sont par contre couramment rencontrés sur tous les littoraux du monde et sont par conséquent beaucoup plus fréquents dans les niveaux fossiles que les coraux. De plus, les vestiges de certaines espèces de bivalves comestibles (huître, moule, palourde,...) sont parfois rencontrés sur certains sites archéologiques.

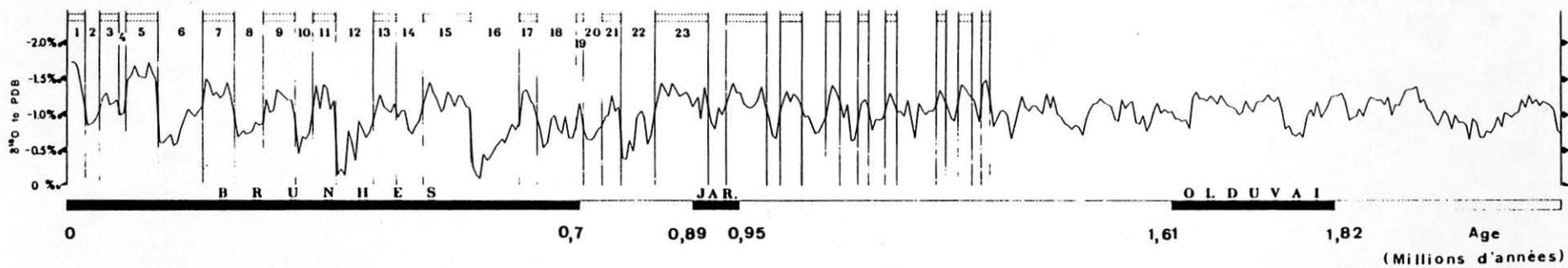


Fig. III-1. Echelle magnétostratigraphique et stratigraphie isotopique de l'oxygène pour le Quaternaire (d'après Shackleton et Opdyke, 1976)

L'importance géologique, géomorphologique, paléoclimatique et parfois donc archéologique de ces deux types de fossiles explique que plusieurs méthodes de datation aient été appliquées à ceux-ci. C'est en particulier le cas du ^{14}C , de l'U-Th, de la racémisation des acides aminés, et, plus récemment, de l'ESR. Les premières études ESR portant sur les carbonates marins datent du début des années 80 (Ikeya et Ohmura, 1981, 1984 ; Radtke et al., 1981 ; Sato, 1982). D'abord ponctuelles, ces recherches se sont rapidement développées et plusieurs chercheurs se consacrent aujourd'hui principalement à ce type d'étude : citons en particulier les travaux de Skinner, Barabas, Grün et Walther sur les coraux et ceux de Molodkov, Radtke et Katzenberger sur les mollusques. Après un bref rappel des principaux résultats de ces travaux et une étude du comportement des différents signaux ESR lors de recuits isothermes, plusieurs tentatives de datation par ESR d'échantillons par ailleurs datés par U-Th seront présentés et discutés.

III-1 : Caractéristiques ESR des carbonates marins.

III-1-a : Spectres ESR des coraux et des coquilles de mollusques.

Les coraux et les coquilles de mollusques présentent des spectres ESR qui diffèrent sensiblement selon la nature des échantillons et leur minéralogie (aragonite ou calcite). On retrouve toutefois dans ces échantillons la plupart des signaux observés dans les calcites de planchers stalagmitiques.

Les spectres ESR des coraux aragonitiques montrent généralement trois raies radiosensibles isotropes : *h-1*, *b* et *h-3* (Fig III-2a), attribuées respectivement à des radicaux SO_2^- , SO_3^- et CO_2^- "tournants" (voir chapitre II-1-b) (Barabas, 1991 ; Debuyst *et al.*, 1991). Ces trois signaux sont également observables dans les spectres de squelettes coralliens recristallisés en calcite, mais ceux-ci sont alors compliqués par l'apparition de signaux parasites, dus à des impuretés paramagnétiques telles que Fe^{3+} et Mn^{2+} . Dans les échantillons recristallisés peut apparaître après irradiation un important signal de broyage ($g=2,0001$) qui rend extrêmement délicate toute mesure du signal à 2,0007.

Pour leur part, les mollusques à coquille aragonitique montrent des spectres ESR plus complexes que les coraux (Fig III-2b). Aux trois signaux observés dans ces derniers s'ajoutent en effet deux raies supplémentaires. La première, appelée *g-3* par Molodkov (1988), est un signal isotrope ($g=2,0018$) très sensible aux radiations et dont on ne connaît pas l'origine à l'heure actuelle. La seconde est un large signal orthorhombique ($g_{xx}=2,0030$, $g_{zz}=2,0015$, $g_{yy}=1,9973$), appelé par Barabas *et al.* (1992a) "*complexe A*" et attribué à un radical CO_2^- "bloqué" dans un site à symétrie orthorhombique (Katzenberger *et al.*, 1989 ; Debuyst *et al.*, 1990, 1991). Les spectres peuvent être de plus perturbés par la présence de signaux dus à des radicaux organiques du type $(\text{CH}_3)_2\text{C}^-$ (Kai et Miki, 1989). Les mollusques dont la coquille cristallise directement en calcite présentent quant à eux des spectres ESR très semblables à ceux des coraux recristallisés, avec en particulier d'intenses raies de manganèse (Molodkov, 1988). Le pic de broyage n'est toutefois pas observé de façon systématique.

Les principales caractéristiques ESR de ces différents signaux sont résumées dans le tableau III-1.

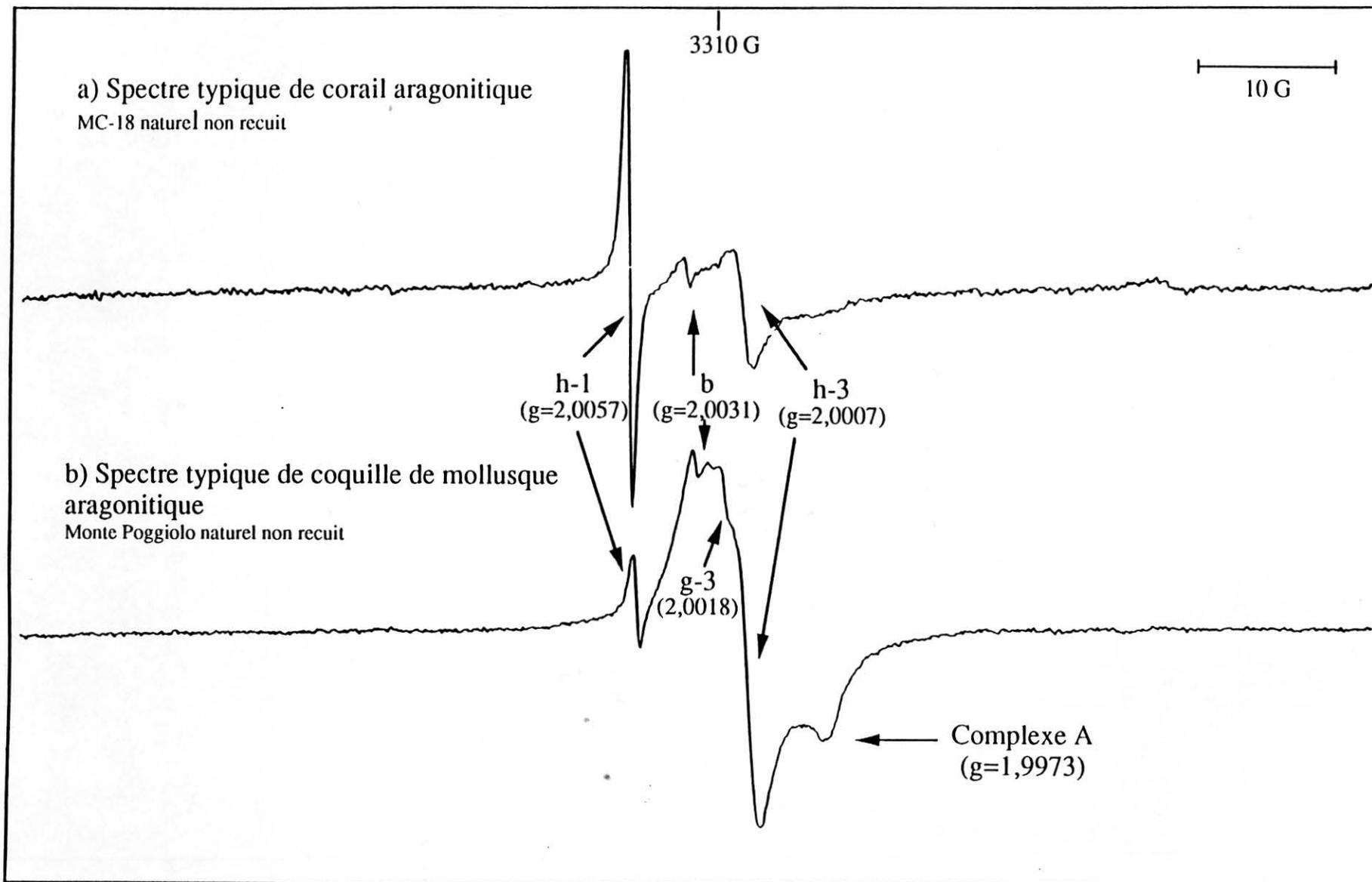


Fig. III-2. Spectres ESR typiques de coraux (a) et de coquilles de mollusques (b) (tous deux aragonitiques)
(conditions expérimentales: 5 mW; 0,5 G; 0,128 s; 8 mn)

Echantillon	Nature	Espèce	Minéralogie	Provenance	Age présumé
MC-9	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Aragonite	Mururoa	120 ka
MC-18	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Aragonite	Mururoa	120 ka
MC-37	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Calcite (secondaire)	Mururoa	?
MC-62	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Aragonite	Mururoa	?
KL 8702	Coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	Calcite (secondaire)	Corinthe	220 ka
KL 8703a	Coquille	<i>Pinna sp.</i>	Calcite (primaire)	Corinthe	120 ka
KL 8703b	Coquille	<i>Cardium sp.</i>	Aragonite	Corinthe	120 ka
KL 8704	Coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	Aragonite	Corinthe	220 ka ?
KL 8717	Coquille	<i>Turitella sp.</i>	Aragonite	Corinthe	80 ka ?
Coraux Lazaret	Coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	Aragonite	Nice	200 ka
Monte Poggiolo	Coquille	<i>Glycymeris insubrica</i>	Aragonite	Forli	1 à 2 Ma

Tab. III-1. Caractéristiques des principaux signaux ESR observés dans les carbonates marins (d'après Barabas (1992) avec les données de Yokoyama *et al.* (1985a, 1988), Molodkov (1988), Katzenberger *et al.* (1989), Rossi et Poupeau (1989), Debuyst *et al.* (1990, 1992) et Barabas *et al.* (1992a)).

Si la nature de la plupart des radicaux paramagnétiques observés dans ces deux types de carbonates marins a pu récemment être précisée, en particulier grâce à l'étude de cristaux synthétiques dopés avec divers éléments (Debuyst *et al.*, 1991, 1992 ; Barabas, 1991), on sait encore relativement peu de choses en ce qui concerne l'origine de ces radicaux et leur position au sein des réseaux cristallins de l'aragonite ou de la calcite. L'influence du type d'organisme marin qui fixe le CaCO_3 est de toute évidence importante au niveau du type de carbonate formé et, sans doute aussi, au niveau de l'incorporation ou de la formation des centres paramagnétiques. L'environnement marin joue lui aussi, semble-t-il, un grand rôle dans la création de ces derniers. Ainsi, la présence d'ions Mg^{2+} dans le réseau cristallin des carbonates influence grandement le type de minéral formé, stabilise les principaux signaux ESR et intervient probablement dans la formation de ceux-ci (Barabas *et al.*, 1989). Toutefois, il ne semble pas que les ions magnésium soient directement associés aux radicaux observés par ESR comme cela a été proposé récemment (Ikeda *et al.*, 1992), car, comme le font judicieusement remarquer Barabas *et al.* (1992a), on observerait dans ce cas-là une interaction super-hyperfine entre ces radicaux paramagnétiques et le ^{25}Mg , dont l'abondance naturelle est de 10 % environ et dont le spin nucléaire est égal à 5/2. Il est plus probable que la présence de magnésium dans le réseau cristallin des carbonates entraîne, du fait de son faible rayon ionique, d'importantes distorsions et permette donc à des impuretés de se placer en position interstitielle (Barabas *et al.*, 1992a).

L'étude d'échantillons recuits avant d'être irradiés a fourni également d'importantes informations sur la position des radicaux observés par ESR (Barabas *et al.*, 1988 ; Walther *et al.*, 1992 ; Ikeda *et al.*, 1992).

Ainsi, le signal h-3 disparaît lors du recuit et ne réapparaît pas après une irradiation, ce qui signifie que le recuit détruit le radical CO_2^- "tournant" correspondant. Cette observation expérimentale, de même que la décroissance brutale de l'intensité de ce signal lors de recuits isothermes post-irradiation à des températures supérieures à 140°C, permet de penser que ce radical CO_2^- pourrait être associé au sein des carbonates à une molécule d'eau, dont la destruction lors d'un recuit entraînerait aussi celle du centre paramagnétique (Dejehet, comm. pers. ; Debuyst *et al.*, 1992 ; Barabas *et al.*, 1992a). Par opposition, le signal h-1, qui croît fortement lors d'un recuit isotherme post-irradiation à 160°C, voit son intensité augmenter aussi lors d'un recuit pré-irradiation, bien que dans des proportions moindres (Walther *et al.*, 1992). Le signal b ne semble pas être affecté par le fait que le recuit soit réalisé avant ou après l'irradiation et réagit de la même façon lors de ces deux procédures (Walther *et al.*, 1992).

La destruction lors d'un recuit du centre paramagnétique correspondant au signal h-3 pose d'importants problèmes lors des tentatives de détermination de la vie moyenne de ce piège. En effet, l'utilisation de la loi d'Arrhenius nécessite de mesurer la décroissance de l'intensité ESR du signal étudié en fonction du temps de recuit à une température donnée, et ce pour différentes températures. Dans le cas de la raie h-3, la diminution observée de l'intensité n'est pas uniquement due à la libération sous l'effet de la température des électrons piégés (*thermal release*), mais aussi à la destruction directe du piège lui-même (*trap decay*) (Barabas *et al.*, 1992b ; Walther *et al.*, 1992). Normalement, cette destruction n'intervient pas au cours de l'histoire géologique des échantillons et pourrait expliquer les faibles valeurs de la vie moyenne déterminées pour ce signal : ≈ 500 ka à 26°C pour les coraux (Radtke et Grün, 1988) et ≈ 560 ka à 5°C pour les coquilles de mollusques (Molodkov, 1988). Ces faibles valeurs pourraient également être dues au fait que la raie h-3 semble être constituée de plusieurs composants de stabilité très différente et dont l'un au moins serait très peu stable (Smith *et al.*, 1985 ; Debuyst *et al.*, 1992).

Ces études sur le comportement du signal h-3 lors de recuits isothermes ont, de plus, montré que l'intensité de h-3, tout comme celle du signal b, après une légère augmentation en début de recuit, décroissait par la suite selon une cinétique d'un ordre supérieur à 1 et pour l'instant mal définie (ordre 1,5 selon Rossi et Poupeau, 1989 et Debuyst *et al.*, 1992 ; ordre 2 d'après Walther *et al.*, 1992 ; ordre 3 selon Ikeda *et al.*, 1992). La croissance initiale des trois principaux pics ESR est sans doute liée à la destruction de centres très instables en début de recuit et à un "transfert" des électrons ainsi libérés dans le cristal vers des centres plus stables, comme ceux qui correspondent à ces trois signaux (Yokoyama *et al.*, 1988).

III-1-b : Courbes de croissance des principaux signaux observés dans les carbonates marins

En ce qui concerne les coraux, la raie h-3 est le signal habituellement utilisé pour la détermination de la paléodose, malgré les problèmes de stabilité thermique évoqués précédemment (voir par exemple Grün, 1989). Cela explique que la courbe de croissance de l'intensité de ce signal en fonction de la dose d'irradiation artificielle ait été très étudiée sur des échantillons sub-actuels de coraux, mais aussi sur d'autres types de carbonates marins (Barabas *et al.*, 1988 ; Grün, 1990 ; Barabas *et al.*, 1992b ; Walther *et al.*, 1992). Ces différents travaux ont montré que, pour les fortes doses d'irradiation (>1500 Gy), la courbe

théorique déterminée au moyen d'une fonction exponentielle classique s'écartait sensiblement des données expérimentales. Cette déviation a été attribuée à différentes origines : une distribution inhomogène des pièges au sein de l'échantillon ; des différences de sensibilité pour des pièges d'un même type ; le signal étudié pourrait être dû à plusieurs centres paramagnétiques ; de nouveaux centres-pièges sont peut-être créés au cours de l'irradiation,....

Des fonctions plus élaborées ont été proposées afin d'obtenir une meilleure description de la courbe expérimentale et deux approches empiriques ont été utilisées pour résoudre ce problème. La première approche consiste à imaginer que le signal observé par ESR est dû à deux types de centres paramagnétiques ou bien que des pièges sont créés au cours de l'irradiation artificielle. On utilise pour rendre compte de ces hypothèses une somme de deux fonctions mathématiques, toutes deux exponentielles dans le premier cas, l'une exponentielle et l'autre linéaire dans le second cas. L'utilisation de cette deuxième fonction permet de donner une assez bonne approximation de la courbe expérimentale, mais une déviation persiste pour les fortes doses. La seconde approche consiste à ajouter à la fonction exponentielle classique un exposant supplémentaire γ (Grün et MacDonald, 1988). Toutefois, il n'y a aucune raison physique d'ajouter ce nouveau paramètre, comme le souligne d'ailleurs les auteurs de cette hypothèse, si ce n'est que la fonction obtenue donne une bonne approximation de la courbe expérimentale.

Malheureusement, si ces fonctions plus sophistiquées décrivent mieux les données expérimentales, leurs possibilités d'utilisation restent très limitées, car l'incertitude statistique augmente fortement avec chaque paramètre inconnu supplémentaire. Ainsi, l'application de ces fonctions ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats que la fonction exponentielle simple, en raison des grandes erreurs statistiques (Walther *et al.*, 1992 ; Barabas *et al.*, 1992b et c). C'est pourquoi, dans le cadre de ce travail, seule la fonction de saturation exponentielle classique a été utilisée lors de la détermination des paléodoses. La dose maximale d'irradiation utilisée ne dépasse pas 1000 Gy et on peut donc supposer en première approximation - et en accord avec Barabas *et al.* (1992b) - que ce type de fonction décrit relativement bien les données expérimentales pour le domaine de doses considéré.

La courbe de croissance du signal h-1 peut très bien être décrite par la somme d'une fonction exponentielle et d'une fonction linéaire (Walther *et al.*, 1992). Pour sa part, l'intensité ESR du signal b croît très rapidement au début de l'irradiation et atteint très rapidement la valeur de saturation, puis, si l'on poursuit l'irradiation, diminue peu à peu (Walther *et al.*, 1992). Il est intéressant de noter que, dans les échantillons de coraux fossiles, ces deux signaux ne grandissent pas ou peu lors de l'irradiation et que souvent l'intensité de h-1 diminue en fonction de la dose (Grün, 1989). En ce qui concerne le signal b, ce phénomène pourrait être dû à la faible valeur de saturation de cette raie. Par contre, pour h-1, il est possible que le phénomène soit lié à un processus de formation du centre paramagnétique en deux temps, du même type que celui imaginé par Yokoyama *et al.* (1981a, 1983) pour les planchers stalagmitiques. Avant d'émettre l'hypothèse d'un transfert naturel au cours du temps des électrons de h-3 vers h-1, il était nécessaire d'étudier le comportement des différents signaux observés dans les carbonates marins lors de recuits à des températures croissantes, afin de vérifier la crédibilité d'une telle hypothèse.

III-1-c : Comportement des différentes raies ESR lors de recuits isothermes

Des expériences de recuits isothermes de seize heures à différentes températures ont donc été réalisées. Elles avaient pour but, outre de vérifier l'éventuelle existence d'un transfert d'électrons de h-3 vers h-1 en cours de recuit, de mieux juger de la stabilité des différents signaux ESR et de mesurer l'impact de la minéralogie ou de la nature "biologique" de l'échantillon sur cette stabilité.

Onze échantillons ont été utilisés pour cette étude : il s'agit de sept coraux, dont deux sont recristallisés en calcite, et de quatre coquilles de mollusques, dont une calcitique. Les informations concernant la nature et l'origine précise de ces échantillons sont résumées dans le tableau III-2.

Echantillon	Nature	Espèce	Minéralogie	Provenance	Age présumé
MC-9	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Aragonite	Mururoa	120 ka
MC-18	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Aragonite	Mururoa	120 ka
MC-37	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Calcite (secondaire)	Mururoa	?
MC-62	Coraux	<i>Acropora palmata</i>	Aragonite	Mururoa	?
KL 8702	Coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	Calcite (secondaire)	Corinthe	220 ka
KL 8703a	Coquille	<i>Pinna sp.</i>	Calcite (primaire)	Corinthe	120 ka
KL 8703b	Coquille	<i>Cardium sp.</i>	Aragonite	Corinthe	120 ka
KL 8704	Coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	Aragonite	Corinthe	220 ka ?
KL 8717	Coquille	<i>Turitella sp.</i>	Aragonite	Corinthe	80 ka ?
Coraux Lazaret	Coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	Aragonite	Nice	200 ka
Monte Poggiolo	Coquille	<i>Glycymeris insubrica</i>	Aragonite	Forli	1 à 2 Ma

Tab. III-2. Nature, origine et minéralogie des échantillons de carbonates marins utilisés au cours de l'étude du comportement des différentes raies ESR lors de recuits isothermes de seize heures

Le comportement des différents pics ESR varie sensiblement selon le type d'échantillon analysé (Fig. III-3) :

- **Coraux aragonitiques** (moyenne sur cinq échantillons) :
 - **h-3** : stable jusqu'à 80-100°C, puis diminution brutale ; disparition à 180°C.
 - **b** : stable jusqu'à 80-100°C, puis diminution brutale ; disparition à 180°C.
 - **h-1** : croissance de 0 à 120-140°C (intensité initiale multipliée par 1,1 à 1,8) puis diminution lente.
- **Coraux calcitiques** (moyenne sur deux échantillons) :
 - **h-3** : légère croissance jusqu'à 100°C, puis diminution brutale ; disparition à 180°C.
 - **b** : croissance de 0 à 100-120°C (intensité initiale multipliée par 1,4), puis diminution assez régulière.
 - **h-1** : croissance de 0 à 140°C (intensité initiale multipliée par 1,1-1,5) puis diminution lente.

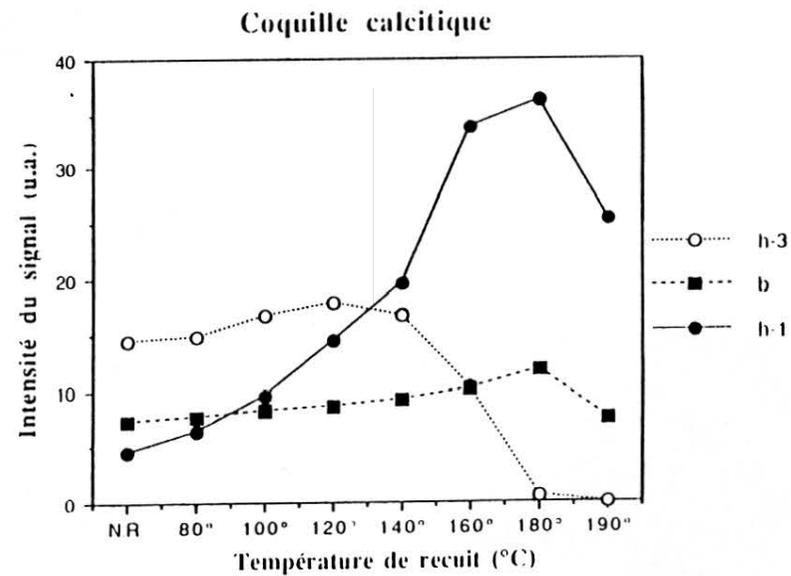
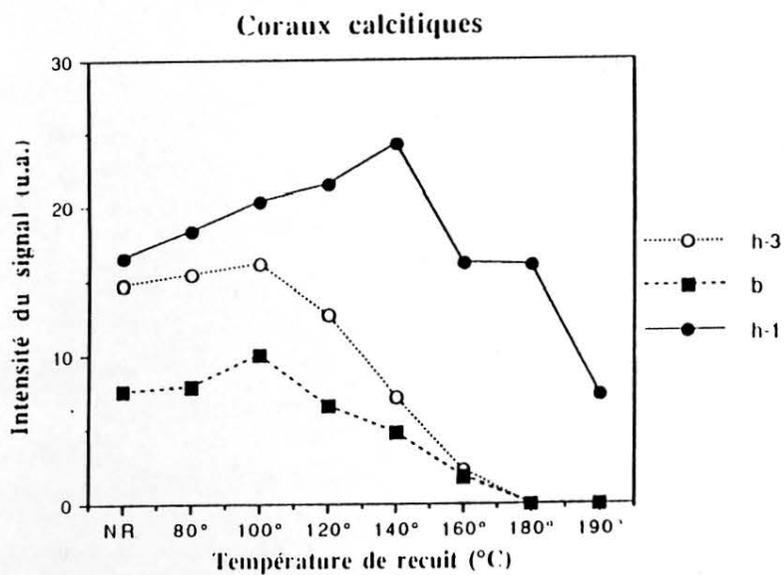
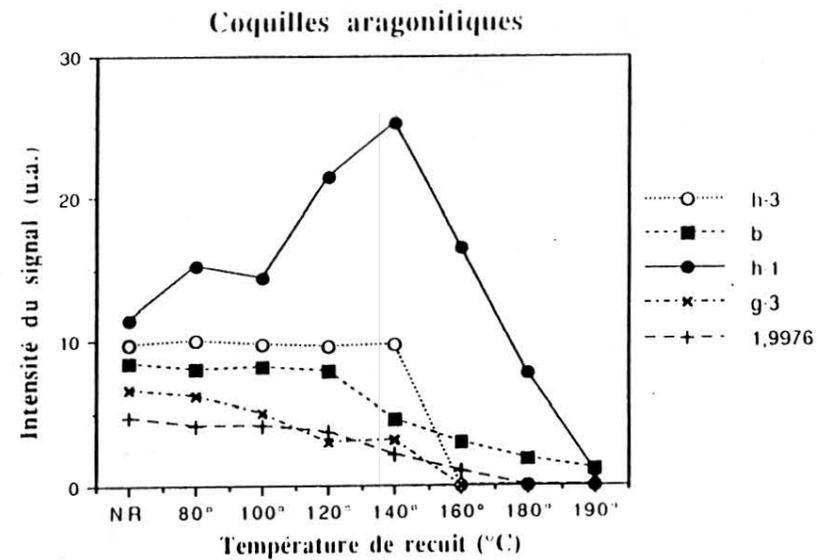
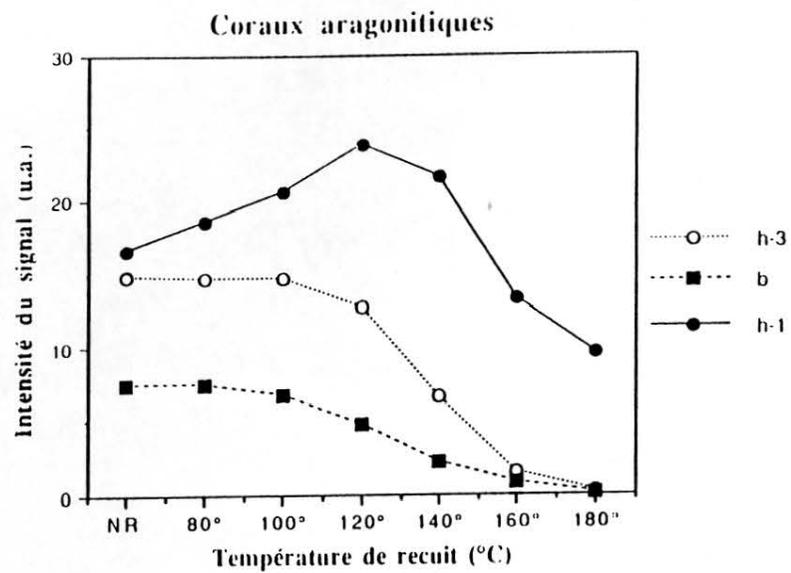


Fig. III-3. Evolution lors de recuits isothermes à températures croissantes de l'intensité des principaux pics ESR selon la nature ou la minéralogie du carbonate marin étudié

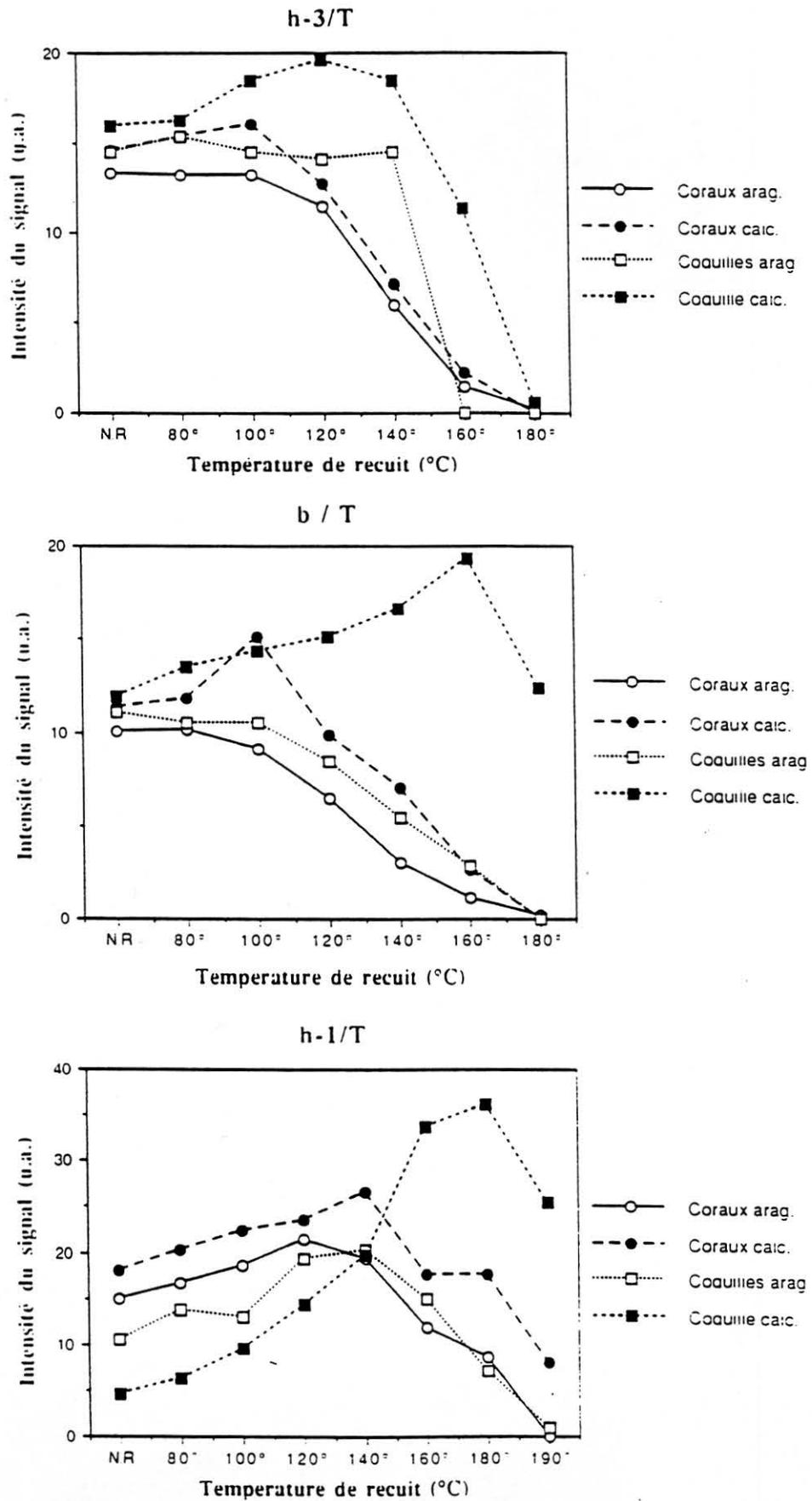


Fig. III-4. Evolution lors de recuits isochrones à températures croissantes de l'intensité des principaux pics ESR observés dans les carbonates marins

- **Coquilles aragonitiques** (moyenne sur trois échantillons) :
 - **h-3** : stable jusqu'à 140 °C, puis non mesurable en raison de la prédominance du complexe A.
 - **b** : stable jusqu'à environ 120 °C, puis diminution lente ; disparition à 190 °C
 - **h-1** : croissance de 0 à 120-140 °C (intensité initiale multipliée par 1,2-3), puis diminution lente.
 - **g-3** : décroissance dès les premières températures de recuits ; disparition totale vers 180 °C.
 - **g=1,9976** (partie négative du complexe A) : stable jusqu'à 120 °C, puis décroissance.

- **Coquilles calcitiques** (un échantillon) :

- **h-3** : légère croissance jusqu'à environ 120 °C puis diminution ; disparition vers 180 °C.
- **b** : croissance lente jusqu'à un maximum vers 180 °C, puis diminution
- **h-1** : très forte croissance jusqu'à 160-180 °C (intensité initiale multipliée par 8!) puis diminution rapide.

Par ailleurs, il est aussi très intéressant d'observer le comportement d'un même signal dans les différents types de carbonates marins étudiés (Fig. III-4) :

- **h-3** : le comportement de h-3 reste pratiquement le même dans les échantillons de coraux, aragonitiques ou recristallisés ; par contre, la minéralogie a plus d'importance dans le cas des coquilles de mollusques, car, dans les échantillons aragonitiques, la mesure de l'intensité de ce pic est rendu délicate par la présence du complexe A.

- **b** : Ce signal se comporte à peu près de la même façon dans tous les échantillons aragonitiques étudiés, et ce quelque soit leur nature (stabilité ou légère croissance jusqu'à 120-140 °C, puis diminution assez rapide). Par contre, dans les échantillons calcitiques, l'augmentation d'intensité est beaucoup plus marquée, en particulier dans la coquille. Le maximum d'intensité est atteint vers 100 °C dans les coraux et vers 160 °C dans la coquille.

- **h-1** : dans les squelettes coralliens et les coquilles aragonitiques, le comportement de h-1 est à peu près identique (légère croissance jusqu'à 120-140 °C, puis diminution assez rapide) ; dans la coquille calcitique, l'évolution du signal en fonction de la température est beaucoup plus proche de celle observée dans les échantillons de planchers stalagmitiques (forte croissance et maximum atteint vers 180 °C).

Quelques observations intéressantes peuvent être faites à partir de ces données.

- Il est tout d'abord possible de classer les raies ESR en fonction de leur stabilité pour les quatre types d'échantillons étudiés.

- coraux aragonitiques : $b \approx h-3 < h-1$
- coraux calcitiques : $b \approx h-3 < h-1$
- coquilles aragonitiques : $g-3 < 1,9976 \approx b \approx h-3 < h-1$
- coquille calcitique : $h-3 < b < h-1$

- La différence de minéralogie influence la stabilité des signaux ESR, mais c'est surtout la nature de l'organisme vivant qui a fixé le carbonate et, en ce qui concerne la calcite, le fait que la cristallisation se soit faite durant la vie de cet organisme ou au cours de l'histoire géologique de l'échantillon, qui semblent être les facteurs les plus importants. Ainsi, un squelette corallien recristallisé en calcite montre un comportement proche de celui d'un corail aragonitique. Par contre, une différence marquée existe pour les coquilles de mollusques suivant le type de minéral formé.

- L'intensité de h-1 augmente beaucoup plus fortement dans l'échantillon de coquille calcitique que dans les autres types de matériaux étudiés. Il faut cependant noter que, pour les recuits à 120°C ou 140°C, l'augmentation d'intensité observée dans cet échantillon est du même ordre de grandeur que celle observée dans la coquille aragonitique KL 87-03b2, issue de la même terrasse. Il se pourrait donc que la faible augmentation d'intensité observée dans les échantillons aragonitiques soit en fait liée à une stabilité moindre des centres paramagnétiques correspondant à h-1 dans ce type de support. Il serait alors impossible de transférer artificiellement les électrons de h-3 vers h-1, car le recuit entraînerait aussi une "destruction" rapide de ce dernier.
- En raison de la relative instabilité de h-1 dans les coraux et les coquilles de mollusques aragonitiques par rapport à ce que l'on observe dans les planchers stalagmitiques, et même si l'on peut penser que le transfert d'électrons de h-3 vers h-1 s'effectue à température ambiante dans de tels échantillons, il est impossible d'appliquer la procédure conseillée par Yokoyama pour les planchers stalagmitiques (voir chapitre II-) et, à fortiori, de déterminer une paléodose à partir de h-1 pour les coraux et les coquilles aragonitiques. Par contre, le modèle de Yokoyama semble vérifié en ce qui concerne la coquille calcitique. Dans ce cas là, à la différence de ce qui a été observé pour les planchers, les paléodoses obtenues à partir de h-3 et de h-1 diffèrent fortement, malgré le faible âge supposé de l'échantillon (estimé à 80.000 ans environ). Falguères (1986) a pour sa part proposé de calculer la paléodose à partir de h-1 sans faire de recuit en mesurant les intensités de h-1 et h-3 dans l'échantillon naturel et en utilisant la formule :

$$DE(h-1) = DE(h-3) [1 + h-1_{nat}/h-3_{nat}] \quad (III-1)$$

où DE (h-1) et DE (h-3) sont respectivement les paléodoses calculées pour h-1 et h-3 et h-1_{nat} et h-3_{nat} les intensités ESR de h-1 et h-3 dans l'échantillon non recuit.

Cette procédure ne semble pas donner de meilleurs résultats que celle donnée par Yokoyama pour ces carbonates continentaux, à l'exception toutefois de la coquille calcitique, pour laquelle les paléodoses obtenues par ces deux procédures sont, compte tenu des erreurs, identiques.

III-1-d : Choix du signal à utiliser pour la datation

Malgré les restrictions évoquées précédemment quant à sa stabilité et à sa courbe de croissance, seule la raie h-3 semble utilisable pour déterminer les paléodoses des coraux, sauf dans le cas d'échantillons récents. Le signal b peut dans ce dernier cas être choisi, mais la saturation extrêmement rapide de ce signal limite fortement son domaine d'utilisation. Par ailleurs, il est pratiquement impossible d'obtenir une paléodose en utilisant h-1, car, comme cela a été montré précédemment, le modèle de Yokoyama n'est pas vérifié pour ce type d'échantillon.

En ce qui concerne les coquilles de mollusques, le problème est plus complexe. En ce qui concerne les échantillons calcitiques, il semble possible d'utiliser soit h-3, soit h-1 après un recuit à 160-180°C pendant 16 heures, c'est à dire de suivre la même procédure que lors de l'étude de planchers stalagmitiques calcitiques. Par contre, pour les coquilles aragonitiques, il est beaucoup moins facile de définir le signal convenant le mieux à la détermination des paléodoses, car il n'y a actuellement aucun consensus à ce sujet. Plusieurs raies ont ainsi été utilisées dans le passé, mais les doses équivalentes

obtenues peuvent varier pour un même spectre de 3 à 10 suivant la raie qui a été choisie (Molodkov, 1988). Ainsi, les valeurs obtenues à partir de g-3 ou du signal à g=1,9976 semblent trop basses, alors que celles déterminées à partir de h-3 semblent trop hautes (Grün, 1989a). L'utilisation d'un signal large centré sur 2,0012 et dont h-3 serait la partie inférieure a aussi été proposée (Radtke *et al.*, 1985), mais ce signal est en fait formé par la superposition de plusieurs signaux (h-3, g-3 et complexe A) et il ne convient donc pas à la datation (Katzenberger *et al.*, 1989). Molodkov (1988) propose une autre alternative pour la datation d'échantillons holocènes : utiliser des conditions de mesures "extrêmes" (puissance de 100 mW, fenêtre de modulation de 10 Gpp) et travailler sur le pic principal à g=2,0012, qui est alors fortement augmenté, les autres raies étant supprimées. Dans la présente étude, même si h-3 n'a pas semblé être un signal dont la stabilité soit très grande, il semble pourtant que ce soit le seul utilisable dans l'état actuel des connaissances.

Le choix du signal ESR à utiliser pour la détermination de la paléodose n'est pas le seul problème qui se pose lors de la datation par ESR de coraux et de coquilles de bivalves. La mesure ou le choix de certains paramètres de calcul, mais aussi les problèmes liés au comportement des échantillons vis à vis de l'uranium, sont en particulier des points cruciaux lors de telles études.

III-1-e : Problèmes liés à la datation U-Th des carbonates marins fossiles et paramètres à utiliser lors des calculs d'âges ESR

III-1-e-α) Coraux

Les coraux non recristallisés sont généralement considérés comme de bons supports pour les études U-Th (Kaufman *et al.*, 1971 ; Veeh et Burnett, 1982 ; Moore, 1982). Les teneurs en uranium des coraux fossiles (entre 2 et 3 ppm) ne diffèrent pas de façon significative de celles mesurées dans les échantillons vivants, ce qui cautionne l'hypothèse d'une incorporation de l'uranium durant la vie de l'organisme corallien, hypothèse par ailleurs vérifiée par un rapport U/Ca dans les coraux égal à celui de l'eau de mer (Yokoyama, comm. pers.). D'autre part, ceci indique que les coraux se comportent en "système fermé", c'est à dire qu'il n'y a ni gain ni perte d'uranium au cours de l'histoire géologique de l'échantillon. Cette dernière hypothèse semble être confortée par le fait que les rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés dans les coraux fossiles ne diffèrent pas de plus de deux sigma des valeurs théoriques calculées en prenant un rapport initial égal à celui de l'eau de mer ($1,14 \pm 0,02$). Cette hypothèse du maintien d'un système fermé dans la plupart des cas a de plus été confirmée sur de nombreux échantillons par la concordance des âges U-Th et U-Pa. La recristallisation du squelette corallien en calcite entraîne vraisemblablement une ouverture du système et des migrations de l'uranium ou de ces descendants. Des études U-Th ont par ailleurs montré que les concentrations en thorium-232 et en potassium des coraux sont négligeables, de même que les pertes de radon.

Il est par ailleurs nécessaire d'utiliser pour le calcul des âges ESR les paramètres suivants :

- Les facteur k cités dans la littérature varient entre $0,05 \pm 0,01$ (déterminé par irradiation alpha ; Grün *et al.*, 1992) et 0,2 (valeur fixée pour le calcul ; Ikeya, 1983a) ;
- La teneur en eau des squelettes coralliens est de l'ordre de 2 % poids (Gaffey, 1988).

III-1-e-β) Coquilles de mollusques

Les résultats U-Th obtenus sur des coquilles de mollusques ne sont guère encourageants (Kaufman et al., 1971 ; Veeh et Burnett, 1982 ; Schwarcz, 1982). En effet, contrairement aux coraux, les coquilles se comportent généralement comme des systèmes ouverts et les teneurs en uranium peuvent passer de moins de 0,5 ppm dans les échantillons actuels à des teneurs parfois dix fois plus fortes dans des échantillons fossiles, les coquilles aragonitiques étant beaucoup plus sensibles à ces phénomènes d'incorporation d'uranium que les coquilles calcitiques. Plusieurs modèles mathématiques permettant de modéliser l'absorption d'uranium postérieure à l'enfouissement de l'échantillon ont été proposés (entre autres par Rosholt (1967) et Szabo et Rosholt (1969)), mais ils ont toujours été très critiqués (voir par exemple Kaufman et al., 1971). Malgré cela, de nombreux chercheurs continuent à utiliser ce type d'échantillons, car les coquilles de mollusques marins sont plus fréquentes et beaucoup mieux réparties à la surface du globe que les coraux.

Ces phénomènes d'incorporation "secondaires" d'uranium posent bien entendu aussi des problèmes au niveau des datations ESR et il est généralement conseillé de calculer les âges en tenant compte au moins de deux types de modèles ; le premier correspond à l'hypothèse d'un système fermé (EU model), le second à celle d'une entrée constante mais régulière d'uranium dans l'échantillon (LU model) (Grün, 1989).

Les hypothèses et paramètres utilisés lors du calcul ESR sont les suivants :

- Le facteur k est compris entre 0,1 (Grün, 1989) et 0,2 (Ikeya, 1983a ; De Canniere, 1989) ;
- Il convient de tenir compte lors du calcul d'âge de la préparation des échantillon et en particulier de l'épaisseur de matière enlevée sur chaque face de la coquille, afin d'évaluer la dose β externe.
- Les coquilles de lamellibranches contiennent à peu près 2 % poids d'eau (Gaffey, 1988).

Afin de vérifier les possibilités d'utilisation de la méthode ESR, des échantillons de coraux et de coquilles de mollusques provenant de milieux très différents ont été étudiés. Les âges ESR ont dans tous les cas été comparés aux données U-Th et/ou aux données stratigraphiques ou géologiques mais, comme au cours de cette étude le facteur k n'a pas été déterminé expérimentalement, les âges ESR calculés pour les échantillons qui sont en dehors du domaine d'étude de la méthode U-Th sont uniquement donnés à titre d'exemple.

III-2 : Applications

III-2-a : Massif corallien de l'atoll de Mururoa

Les atolls sont des îlots coralliens fréquents dans les mers tropicales et en particulier dans le Pacifique. De forme annulaire, ils sont formés par un récif corallien quasi-continu entourant un lagon de faible profondeur. Le processus de formation d'un atoll fut pressenti par Charles Darwin dès le milieu du siècle dernier, puis confirmé par des études géologiques et géophysiques (Pinot, 1980).

Lorsqu'un volcan parvient à émerger, une phase d'érosion régularise tout d'abord son contour et ses pentes, puis, si les conditions hydrologiques le permettent, un récif frangeant se forme tout autour du volcan, à peu près au niveau de la mer (Fig. III-5a). Ce récif se développe par la suite latéralement, mais aussi verticalement, car le volcan a tendance à s'enfoncer peu à peu - et en première approximation à vitesse constante - dans le fond océanique sous l'effet de son propre poids, par subsidence. La couronne de corail peut ainsi, grâce à l'élévation relative du niveau de la mer, se développer vers le haut. L'ancienne plature de corail se retrouve ainsi immergée, donnant naissance à un lagon qui entoure le relief volcanique initial : c'est le stade du *récif-barrière* (Fig. III-5b). La poursuite de la subsidence entraîne une croissance continue du récif corallien, tandis que le volcan disparaît peu à peu sous le niveau de la mer, jusqu'à ce que, finalement, il ne reste plus qu'un lagon sans île centrale, un *atoll* (Fig. III-5c).

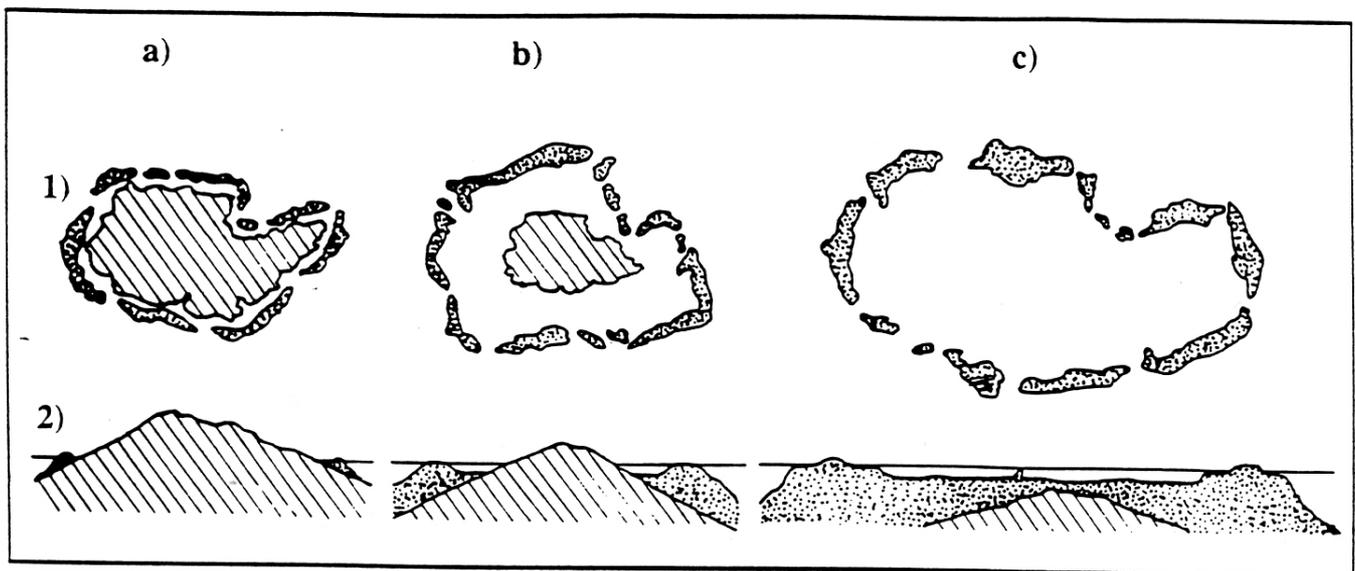


Fig.III-5. Principales phases de la formation d'un atoll (1-vue aérienne, 2-coupe transversale)
(d'après Allen, 1972)
a) Stade du récif frangeant
b) stade du récif barrière
c) stade de l'atoll

Cette description sommaire de la croissance d'un récif est dans la réalité compliquée par les variations eustatiques du niveau de la mer. En effet, une transgression peut entraîner une accélération de la croissance verticale du récif, mais une régression va par contre entraîner la mort des organismes coralliens par émergence du système récifal. Lors d'une nouvelle transgression, une recolonisation de celui-ci

pourra se produire et la croissance redémarrer, mais, dans le cas où le récif n'est pas recolonisé par les organismes coralliens, il disparaît sous les eaux lors de la transgression, formant un haut-fond appelé *guyot*.

Ainsi, l'étude de la couverture corallienne d'un atoll peut permettre de préciser la chronologie et l'âge des transgressions successives qui se sont produites depuis la formation du récif et de déterminer la vitesse de subsidence de l'appareil volcanique dans la croûte océanique. Plusieurs études U-Th ont porté sur ce problème, principalement à partir d'échantillons provenant des atolls d'Eniwetok (Thurber et al, 1965) et de Mururoa (Lalou et al., 1966 ; Labeyrie et al, 1969). Le but de la présente étude est de comparer les résultats obtenus par ESR et par U-Th sur des échantillons de corail provenant de la couverture corallienne de cette dernière île.

L'atoll de Mururoa est situé dans l'océan Pacifique, à l'extrémité orientale de l'archipel des Tuamotou (Fig. III-6). De taille moyenne (28 km sur 11 km), il présente une morphologie d'atoll classique, avec une couronne récifale quasi-continue entourant un lagon à fond plat d'une quarantaine de mètres de profondeur (Fig. III-7). Découvert par Carteret en 1767, l'atoll était avant 1966 une île déserte et peu connue, mais il a depuis lors acquis une certaine notoriété en devenant un site d'expérimentations nucléaires, dans un premier temps atmosphériques (de 1966 à 1974) puis souterraines (de 1974 à 1992).

Au cours des études géologiques qui ont précédé l'implantation du site d'études nucléaires, plusieurs carottages ont été effectués par le C.E.A. à travers la couverture corallienne et le socle volcanique de l'atoll. La carotte Colette, dont sept échantillons ont été étudiés lors de ce travail, a été prélevée dans la partie septentrionale de l'anneau corallien (Fig. III-7).

L'étude minéralogique de cette carotte a permis de distinguer les quatre unités suivantes dans la couverture corallienne (Labeyrie *et al.*, 1969) :

- de +1 à -20 m : aragonite ;
- de -20 à -120 m : calcite ;
- de -120 à -437 m : dolomie. La dolomitisation des squelettes coralliens est un phénomène assez fréquent dans les atolls. Elle correspond à un processus complexe, débutant par une cimentation des zones récifales soumises à des circulations d'eaux souterraines. En effet, les eaux de pluies se chargent en ions Mg^{2+} au niveau du lagon, puis, en traversant le récif, mettent en solution des ions Ca^{2+} . Comme la valeur de saturation de l'eau est atteinte pour des concentrations beaucoup plus faibles pour le calcium que pour le magnésium, le rapport $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ peut atteindre des valeurs élevées et la transformation calcite-dolomie qui résulte du contact de ces eaux souterraines et du récif correspond donc en fait à une modification de la composition chimique globale du squelette corallien (Lameyre, 1975).

Sous les formations récifales, le carottage a traversé, de -437 à -438 m, un conglomérat andésitique à ciment calcaire, puis, de -438 à -461,6m (profondeur correspondant à la fin du carottage), une coulée basaltique, qui a été datée par K-Ar de 7 ± 1 Ma.

La partie aragonitique de la couverture corallienne de l'atoll de Mururoa a fait l'objet d'études ^{14}C et U-Th - par spectrométries alpha et gamma - (Lalou *et al.*, 1966 ; Labeyrie *et al.*, 1969 ; Yokoyama et

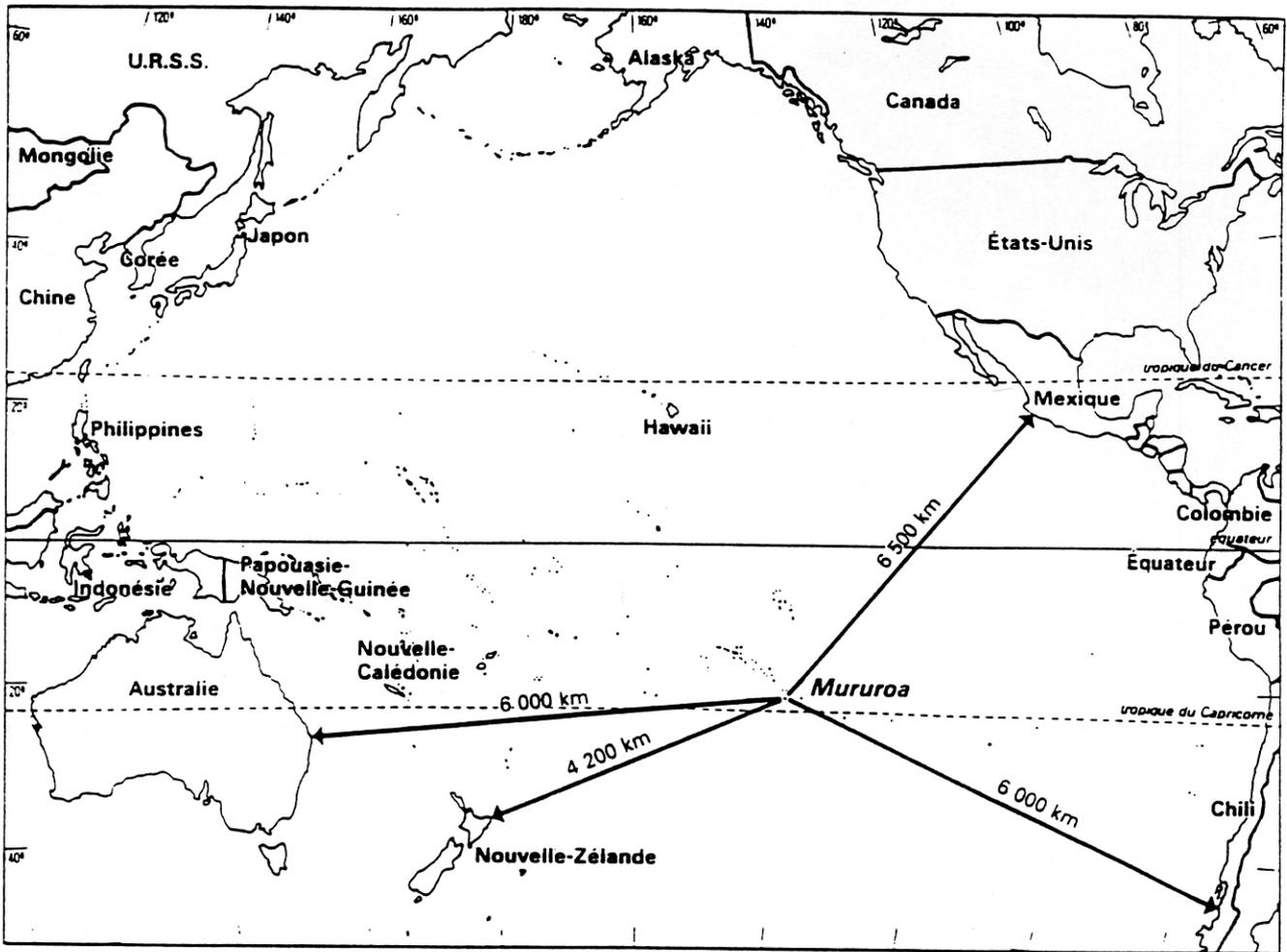


Fig. III-6. Localisation géographique de l'atoll de Mururoa dans l'Archipel des Tuamotou (d'après Michaud, 1987)

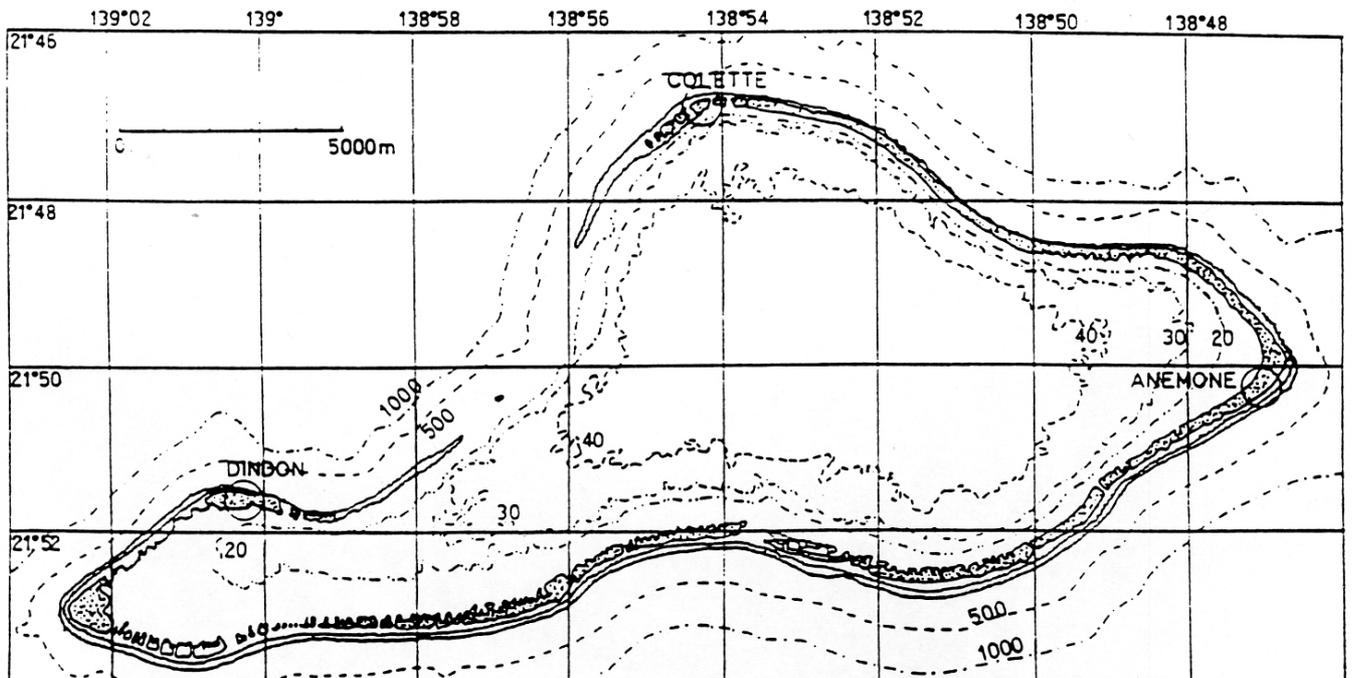


Fig. III-7. Carte de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou) et localisation des carottages effectués par le CEA en 1957 (d'après Labeyrie *et al.*, 1969)

Nguyen, 1980). Trois grandes phases de croissance récifale ont ainsi été mises en évidence à partir de l'étude de trois carottes coralliennes (Anémone, Colette et Dindon) :

- de la surface actuelle de l'atoll, qui atteint une altitude maximale de + 3 m par rapport au niveau de la mer, jusqu'à une profondeur de - 6 m, les âges ^{14}C mesurés sont compris entre 3600 et 5600 ans et correspondent au dernier haut niveau marin au cours duquel l'atoll a pu se développer verticalement.
- de -6 m à -17 m environ, les âges passent brutalement à des valeurs de l'ordre de 100 -120 000 ans, ce qui correspond au stade isotopique 5 d'Emiliani, dernière période chaude du Pléistocène. Des âges de 200 à 300 000 ont été obtenus sur quelques échantillons.
- en dessous de -17 m, la limite supérieure de la méthode U-Th (> 350 000 ans) est atteinte et il n'est plus possible de dater les squelettes coralliens par cette méthode.

La présente étude porte sur sept échantillons, dont les caractéristiques principales sont résumées tableau III-3. Les deux échantillons, prélevés dans la partie supérieure de la carotte Colette (MC+0,6 et MC-2), ne présentent pas de raies ESR suffisamment définies pour permettre une détermination de paléodose. D'autre part, deux autres échantillons (MC-37 et MC-121) sont entièrement recristallisés en calcite et donc très riches en impuretés paramagnétiques. Celles-ci perturbent d'ailleurs trop le spectre ESR de l'échantillon MC-121, qui a dû être abandonné. Il a par contre été possible de déterminer une paléodose pour le second échantillon recristallisé, malgré la présence d'un fort pic de broyage. C'est donc finalement quatre échantillons qui ont été datés par ESR.

Echantillon	Niveau	Minéralogie	Age C-14 (ka) [•]	Age U-Th (ka)	Caractéristiques ESR
MC+0,6	+ 0,6 m	Aragonite	3,02 ± 0,20	-----	sans signal
MC-2	- 2 m	Aragonite	5,30 ± 0,30	8 ± 3 [•]	sans signal
MC-8	- 8 m	Aragonite	> 25.000	108 ± 6 [*]	datable
MC-17	- 17 m	Aragonite	-----	114 ± 3 [*]	datable
MC-37	- 36,5 m	Calcite	-----	243 ± 21 [○]	datable malgré impureté Mn
MC-61	- 61 m	Aragonite	-----	> 350 [○]	datable
MC-121	-121 m	Calcite	-----	-----	impuretés Mn, Fe

• Lalou *et al.*, 1966

* Yokoyama et Nguyen, 1980

○ ce travail

Tab. III-3. Présentation des échantillons coralliens provenant de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou) étudiés dans ce travail

Les résultats des analyses U-Th de ces coraux sont donnés tableau III-4.

Les deux premiers échantillons, analysés lors d'une étude antérieure, correspondent à la portion de la couverture corallienne qui s'est formée au cours du dernier interglaciaire (stade isotopique 5). Les deux autres coraux proviennent de la partie de l'atoll qui est en dehors des limites d'études de la méthode U-Th. L'âge U-Th obtenu pour l'échantillon calcitique MC-37 correspond donc très probablement à la recristallisation du squelette corallien. On peut noter que la teneur en uranium de cet échantillon recristallisé est légèrement inférieure à celles des trois coraux aragonitiques étudiés, mais qu'elle reste du même ordre de grandeur. Par contre, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial diffère fortement de la valeur de ce

Echantillon	U (ppm)	U-234 / U-238	Th-230 / Th-232	Th-230 / U-234	Âges U-Th (ka)
MC-8 *	2,902	1,114 ± 0,011	> 200	0,637 ± 0,017	108 ± 6
MC-17 *	3,719	1,104 ± 0,007	> 150	0,660 ± 0,009	114 ± 3
MC-37 ^o	1,521	1,332 ± 0,023	> 1000	0,953 ± 0,026	243 ^{+ 26} _{- 23}
MC-62 ^o	2,371	1,035 ± 0,010	> 180	1,023 ± 0,031	> 350

* Yokoyama et Nguyen, 1980

^o ce travail

Tab. III-4. Données U-Th obtenues par spectrométries alpha et gamma sur quatre échantillons de coraux provenant de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou)

Les erreurs sont de un sigma.

Echantillon	U (ppm)	Paléodoses (Gy)	Dose cosmique (µGy/an)	Âges U-Th (ka)	Facteur k (s.u.)	Dose interne (µGy/an)						Âges ESR (ka)
						t = 0			t = t			
						α	β	γ	α	β	γ	
MC-8	2,902	109,7 ± 9,0	63,3	108 ± 6	0,05	93,9	167,6	4,2	402,9	377,9	260,6	136 ± 14
						0,11	206,5	167,6	4,2	806,6	352,8	
MC-17	3,719	154,0 ± 9,0	45,3	114 ± 3	0,05	119,6	214,8	5,4	530,0	494,1	346,2	150 ± 17
						0,11	263,2	214,8	5,4	1064,1	462,0	
MC-37	1,521	224,9 ± 13,2	26,6	243 ^{+ 26} _{- 23}	0,05	61,5	87,8	2,2	307,0	261,3	215,7	331 ± 39
						0,11	135,3	87,8	2,2	675,1	260,0	
MC-61	2,371	641,2 ± 56,7	16,8	> 350	0,05	79,4	137,0	3,5	400,4	359,5	276,2	664 ± 100
						0,11	167,9	137,0	3,5	875,6	357,8	

Tab. III-5. Paramètres et âges ESR obtenus sur quatre échantillons de coraux provenant de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotou)

Niveau		Age (ka)	Vitesse de subsidence (mm/an)
- 8 m	Corail	106 ± 12	0,08 ± 0,01
-17 m	Corail	116 ± 14	0,16 ± 0,01
-61 m	Corail	490 ± 76	0,13 ± 0,01
-438 m	Lave	7000 ± 1000	0,06 ± 0,01

Tab. III-6. Vitesses de subsidence de l'édifice volcano-coralien de Mururoa calculées à partir des âges ESR des coraux et de l'âge K-Ar d'une coulée basaltique.

rapport dans l'eau de mer (1,66 contre 1,14). Il est donc probable que des modifications isotopiques se soient produites lors du changement de minéralogie, ce dernier ayant probablement fait intervenir des circulations de phases fluides.

Les âges ESR de ces quatre coraux ont ensuite été calculés en tenant compte des hypothèses et paramètres suivants :

- le récif est considéré comme un milieu homogène et infini en ce qui concerne les rayons gamma. La dose gamma reçue par un échantillon est donc calculée à partir de la teneur en uranium de celui-ci, en tenant compte de l'évolution au cours du temps des déséquilibres radioactifs des éléments de la famille de l'uranium;
- la profondeur de l'échantillon a varié au cours du temps en raison du développement vertical du récif. La dose cosmique annuelle moyenne reçue par l'échantillon a été estimée par intégration de la formule I-16 en faisant varier la profondeur de 0 à la profondeur actuelle de l'échantillon. Il a de plus fallu tenir compte de l'effet lié à la faible latitude du site et introduire pour cela un coefficient de correction ;
- les calculs d'âge ont été faits dans un premier temps en utilisant un facteur k égal à 0,05, valeur déterminée expérimentalement par Grün *et al.* (1992)(Tabl. III-5). Les âges ainsi obtenus diffèrent fortement des valeurs U-Th. Un facteur k empirique a ensuite été déterminé pour l'échantillon MC-8 afin qu'il y ait correspondance entre ESR et U-Th. La valeur de 0,11 ainsi calculée a ensuite été utilisée pour calculer les âges ESR des trois autres échantillons (Tabl. III-5 ; valeurs en gras).

Cette démarche empirique est accréditée par la concordance des âges ESR et U-Th observée pour les échantillons MC-18 et MC-37. On peut donc considérer que l'âge obtenu pour le corail MC-62 est valable et que le récif s'est développé verticalement au cours du stade isotopique 13. La vitesse de subsidence de l'édifice volcanique déterminée à partir de ce résultat est du même ordre que celles déterminées pour les échantillons aragonitiques (tableau III-6). Toutefois, il faut garder à l'esprit que la vie moyenne des électrons de h-3 est pour les coraux inférieure à celle observée pour les planchers stalagmitiques et que ce résultat est, sans confirmation par une autre méthode, simplement indicatif.

III-2-b : Terrasses de Corinthe

Le golfe de Corinthe, qui sépare la Grèce continentale du Péloponnèse (Fig. III-8a), est un grabben dissymétrique orienté N 110 E, dont la profondeur atteint jusqu'à 800 mètres. Sa bordure méridionale, la côte nord du Péloponnèse, est animée d'un important mouvement de surrection qui a permis l'enregistrement des variations eustatiques de la Méditerranée au cours du Pléistocène sous la forme d'un étagement de terrasses marines (Keraudren et Sorel, 1987 ; Keraudren, 1991). L'altitude et le nombre de ces terrasses augmentent régulièrement de la région de Corinthe à l'est à celle de Xylokastro à l'ouest, où les mouvements verticaux ont été plus importants et où on a pu dénombrer une vingtaine de terrasses. En se basant sur le contenu paléontologique des quelques terrasses fossilifères et sur le suivi géomorphologique de ces niveaux marins, Keraudren et Sorel (1987) ont tenté de corréliser chaque niveau fossile avec un épisode climatique de la courbe isotopique de l'oxygène (Fig. III-8b et c). Les rares données radiométriques disponibles sur ces terrasses ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la validité de ce modèle et il était donc intéressant de tenter de dater plusieurs d'entre elles, afin de comparer les résultats obtenus aux âges théoriques proposés par Keraudren et Sorel.

Sept échantillons de coraux et de bivalves, prélevés dans quatre terrasses de Corinthe par B. Keraudren, ont été analysés par U-Th et ESR. Ces échantillons sont :

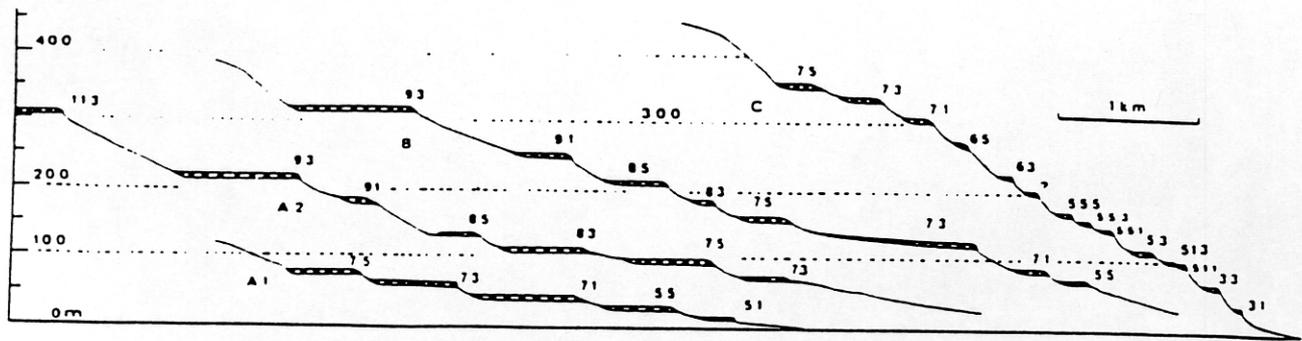
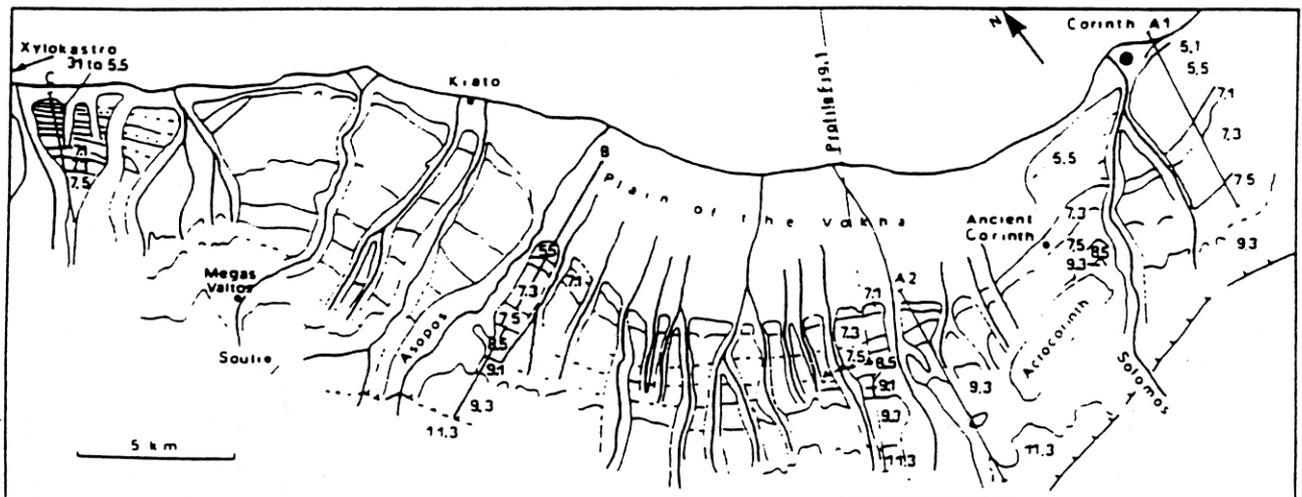
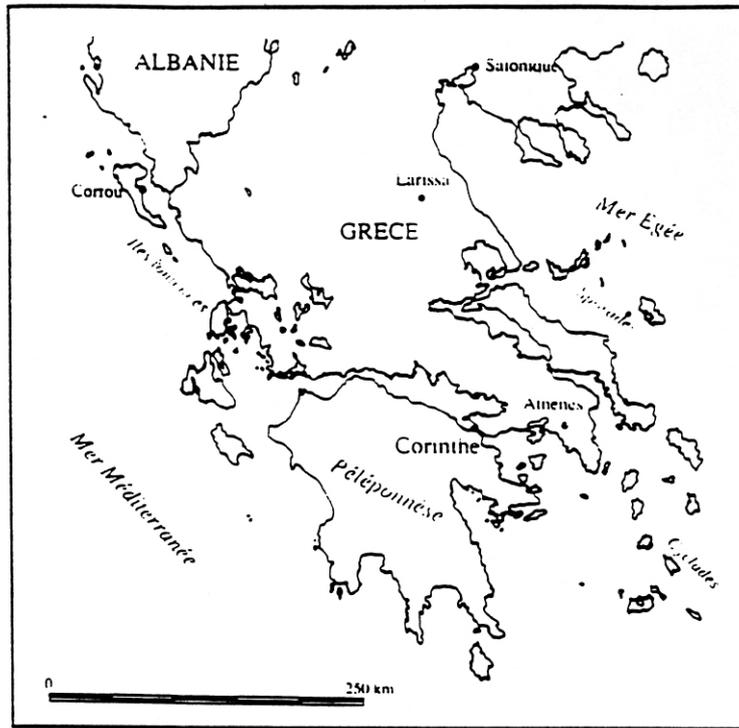


Fig. III-8. Localisation géographique (a), carte (b) et attribution des terrasses de Corinthe (Grèce) aux stades de la stratigraphie isotopiques de l'oxygène (c) (Keraudren et Sorel, 1987)

- un corail (KL 8902) provenant d'un encroûtement récent (dit Mavra Litharia) situé à l'ouest de Xylokastro, dans laquelle les coraux sont associés à des tessons de céramiques ;
- des coquilles de turritelles (KL 8717), prélevées non loin de Xylokastro dans la terrasse appelée "Ayios Spiridon" et attribuée par Keraudren et Sorel au pic 5.1 (80 000 ans) ;
- des coquilles de mollusques prélevées sur la terrasse nommée "Nouvelle Corinthe" (KL 8703 a, KL 8703 b1 et KL 8703 b2). Plusieurs coquilles de cette même terrasse, que Keraudren et Sorel attribuent selon leur modèle au pic 5.5 (120 000 ans), ont été datées dans le passé par ^{14}C ($\approx 30\ 000$ ans, Vita-Finzi et King, 1985) et par U-Th ($49\ 000 \pm 20\ 000$ ans, Sébrier (1977) cité dans Keraudren et Sorel, 1987) ;
- un corail (KL 8702), entièrement recristallisé, provenant de la terrasse dite "Ancienne Corinthe", correspondant au stade 7.3 dans le modèle de Keraudren et Sorel ;
- un corail (KL 8704), prélevé en dehors du système des terrasses de Corinthe, sur la bordure orientale du canal de Corinthe, mais que B. Keraudren associe au même niveau corallien que l'échantillon précédent. Plusieurs échantillons de coraux prélevés dans le canal de Corinthe ont récemment été datés par U-Th (Collier, 1990). Les âges obtenus varient de $205 \pm 13/-12$ à > 350 ka.

Les principales caractéristiques de ces sept échantillons sont résumées tableau III-7.

Echantillon	Nature	Espèce	Minéralogie	Terrasse	Altitude (m)	stade isotopique *
KL 8902	coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	aragonite	Mavra Litharia	8 ou 10	1
KL 8717	coquilles	<i>Turritella sp.</i>	aragonite	Ayios Spiridon	≈ 100	5.1
KL 8702	coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	calcite (secondaire)	Ancienne Corinthe	180	7.3
KL 8703 a	coquille	<i>Pinna sp.</i>	calcite (primaire)	Nouvelle Corinthe	25	5.5
KL 8703 b1	coquille	<i>Glycymeris sp.</i>	aragonite	Nouvelle Corinthe	25	5.5
KL 8703 b2	coquille	<i>Cardium sp.</i>	aragonite	Nouvelle Corinthe	25	5.5
KL 8704	coraux	<i>Cladocora caespitosa</i>	aragonite	canal de Corinthe	20-30	7

* supposé d'après le modèle de Keraudren et Sorel (1987)

Tab. III-7. Nature, minéralogie et caractéristiques des carbonates marins provenant des terrasses de Corinthe (Grèce) étudiés dans ce travail

Les résultats des analyses U-Th de ces échantillons sont reportés tableau III-8.

Plusieurs des âges obtenus semblent confirmer la validité du modèle proposé par Keraudren et Sorel. Ainsi, le jeune âge obtenu pour l'échantillon KL 8902 atteste de l'existence de forts mouvements verticaux à l'ouest de Xylokastro. De plus, ces valeurs ne correspondent sans doute qu'à un minimum, car la présence dans cette même terrasse de tessons de poterie semble indiquer qu'elle s'est formée à une date

légèrement plus récente que ne le laisse supposer l'âge U-Th. Si ceci était confirmé, ce pourrait être expliqué par le fait que cet échantillon est à la limite inférieure d'utilisation de la méthode.

L'âge U-Th des turrnelles confirme lui aussi l'existence d'une forte surrection dans cette zone. Il correspond de plus parfaitement avec l'estimation théorique de Keraudren et Sorel, puisque ces auteurs pensent que la terrasse "Ayios Spiridon" s'est formée à la fin du stade isotopique 5, il y a environ 80 000 ans.

De même, les résultats obtenus sur les deux coraux prélevés dans la terrasse d'"Ancienne Corinthe" ou dans les niveaux qui lui correspondent au niveau du canal de Corinthe (KL 8702 et KL 8704) semblent confirmer que cette terrasse s'est déposée au cours du stade 7. Il est à noter que les âges U-Th obtenus pour les deux échantillons sont identiques, bien que l'un d'entre eux soit complètement recristallisé en calcite. Ceci semble indiquer soit que la recristallisation du squelette corallien s'est produite dans un laps de temps très court après la mort de l'animal, soit que le changement de minéralogie n'a pas entraîné de modifications isotopiques majeures en ce qui concerne les isotopes de l'uranium et du thorium.

Les âges obtenus sur les coquilles de mollusques provenant de la terrasse de "Nouvelle Corinthe" sont quant à eux en désaccord avec le modèle proposé par Keraudren et Sorel. En effet, ces auteurs pensent que cette terrasse s'est formée au début du stade isotopique 5 (5.5, environ 120 000 ans) et les âges U-Th varient en fait de 49 ± 2 ka à $80+10/-9$ ka, ce qui se rapproche plutôt de la valeur citée dans Sébrier (1977). Ces résultats sont difficiles à interpréter, puisque cette terrasse se situe stratigraphiquement entre celles de "Ancienne Corinthe" et "Ayios Spiridon", datées précédemment. On peut cependant noter que, pour les trois échantillons étudiés, il y a une anticorrélation entre les teneurs en uranium et l'âge U-Th, ce qui indique nettement que ces coquilles se sont comportées en systèmes ouverts. Les âges obtenus sont donc à regarder comme des minima et non comme l'âge de la formation de la terrasse. Il est d'autre part intéressant de vérifier que l'échantillon calcitique semble avoir été beaucoup moins sujet à des entrées secondaires d'uranium que les deux coquilles aragonitiques. Cependant, il convient de signaler que l'âge obtenu pour la coquille de *Pinna* est lui-aussi plus petit que l'âge "modèle" de la terrasse.

Les études ESR n'ont porté que sur cinq des sept échantillons analysés par spectrométrie alpha. Le corail KL 8902 ne présentait en effet pas un spectre ESR suffisamment défini pour permettre une détermination de paléodose et la coquille de *Glycymeris* KL 8703 b1 n'a pu être analysée par manque de matière.

Les résultats ESR sont reportés tableau III-9. Les doses externes ont été déterminées à partir de sédiments prélevés dans les trois terrasses étudiées et dont les activités ont été mesurées par spectrométrie gamma. La teneur en eau de ces sédiments a été supposée égale à 10 % poids.

Contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude U-Th, les âges ESR des deux coraux de la terrasse "Vieille Corinthe" diffèrent fortement. Ceci est sans doute lié à la recristallisation de l'un des deux échantillons, car un changement de minéralogie ou de phase minérale entraîne une vidange ou la destruction des pièges ESR et donc une remise à zéro de l'"horloge" utilisée. Ce n'est donc pas la mort de l'organisme qui est datée, mais bien la recristallisation. Il est d'autre part intéressant de noter qu'il y a concordance des âges U-Th et ESR pour l'échantillon aragonitique. Le fort désaccord observé entre les

Echantillon	U (ppm)	U-234 / U-238	Th-230 / Th-232	Th-230 / U-234	Âges U-Th (ka)
KL 8902	2,888	1,102 ± 0,013	8	0,087 ± 0,003	10 ± 0,3
KL 8717	7,481	1,230 ± 0,011	85	0,526 ± 0,010	79 ± 2
KL 8702	2,473	1,059 ± 0,020	76	0,888 ± 0,028	228 ^{+ 32} _{- 25}
KL 8703 a	0,210	1,134 ± 0,067	22	0,526 ± 0,057	80 ^{+ 10} _{- 9}
KL 8703 b1	2,501	1,211 ± 0,015	37	0,364 ± 0,012	48 ± 2
KL 8703 b2	1,113	1,277 ± 0,019	85	0,416 ± 0,043	57 ^{+ 8} _{- 7}
KL 8704	2,598	1,104 ± 0,019	56	0,890 ± 0,030	221 ^{+ 29} _{- 24}

Tab. III-8. Résultats de l'analyse U-Th par spectrométrie alpha d'échantillons de carbonates marins provenant des terrasses de Corinthe (Grèce)
Les erreurs sont de un sigma.

a)

Echantillon	U (ppm)	Paléodose (Gy)	Dose interne (mGy/an)				Dose externe (mGy/an)	Âges ESR (ka)
			t = 0		t = t			
			α	β	α	β		
KL 8702	2,473	99,7 ± 13,7	79,4	142,8	344,6	323,1	212,0	141 ± 29
KL 8704	2,598	183,2 ± 6,9	83,4	150,1	410,0	373,0	212,0	224 ± 35

b)

Echantillon	U (ppm)	Paléodose (Gy)	Dose externe (μGy/an)	Âges modèle fermé (ka)		Âges modèle linéaire (ka)	
				U-Th	ESR	U-Th	ESR
KL 8703 a	0,210	33,0 ± 5,0	280,0	80 ^{+ 10} _{- 9}	82	187 ^{+ 40} _{- 33}	93
KL 8703 b2	1,113	38,6 ± 6,0	280,0	48 ± 2	60	128 ^{+ 21} _{- 18}	81
KL 8717	7,481	181,2 ± 38,0	280,0	79 ± 2	74	186 ± 6	120

Tab. III-9. Paramètres et âges ESR d'échantillons de carbonates marins provenant des terrasses de Corinthe (Grèce)

- a) Coraux
b) Coquilles

Un rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial de 1,14 et des facteurs k de 0,05 pour les coraux, de 0,15 pour les coquilles aragonitiques et de 0,20 pour la coquille calcitique ont été utilisés au cours des calculs. La dose externe a été calculée à partir de mesures par spectrométrie gamma de l'activité des sédiments de chacune des terrasses étudiées.

deux méthodes pour l'échantillon recristallisé semble donc indiquer que l'hypothèse d'un changement rapide de minéralogie après la mort de l'organisme corallien ne peut être retenue pour expliquer l'accord observé au niveau des âges U-Th des deux coraux.

Au niveau des coquilles de mollusques, le problème est plus complexe. Les âges ESR sont du même ordre que les âges déterminés par U-Th, mais diffèrent fortement des valeurs prévues par le modèle de Keraudren et Sorel. Il faut toutefois noter que seules les turritelles montrent un âge ESR inférieur à l'âge U-Th. Ceci semble indiquer que, malgré une forte teneur en uranium, ces coquilles se sont comportées en "système fermé", c'est à dire que l'uranium a été incorporé très rapidement dans les coquilles lors du dépôt. Ce paradoxe pourrait être lié à la faible épaisseur des coquilles de turritelles, qui pourrait faciliter une incorporation rapide d'uranium au début de la fossilisation. Dans des coquilles plus épaisses, comme *Cardium* ou *Pinna*, le phénomène d'incorporation se ferait par contre plus lentement et l'échantillon se comporterait donc en système ouvert. A titre expérimental, les âges U-Th et ESR des coquilles prélevées dans la terrasse de "Nouvelle Corinthe" ont donc été recalculés en utilisant l'hypothèse d'un "système ouvert linéaire", dans lequel l'uranium rentre de façon continue et constante dans l'échantillon (Ikeya, 1982). Les âges ESR et U-Th ainsi obtenus diffèrent fortement les uns des autres et les valeurs ainsi déterminées s'éloignent généralement du modèle proposé par Keraudren et Sorel. Un tel modèle ne convient donc pas pour décrire les phénomènes d'incorporation d'uranium dans les coquilles de mollusques.

III-2-c : Grotte du Lazaret (Nice, Alpes-Maritimes)

La région de Nice - et, de façon plus générale, tout le littoral ligurien - est une autre zone côtière de la Méditerranée dont la forte surrection a permis l'enregistrement des variations eustatiques plio-quaternaires. Lumley (1976) a ainsi pu mettre en évidence sur les pentes du mont Boron, qui sépare Nice de Villefranche-sur-mer, la présence de plusieurs lignes de rivage fossiles, attribuées à diverses transgressions allant du Plaisancien pour la plus ancienne au Flandrien pour la plus récente. Plusieurs de ces terrasses ont fait l'objet de datations radiométriques, qui, dans la plupart des cas, confirment le modèle stratigraphique proposé par de Lumley, à l'exception notable de la date U-Th obtenue sur une coquille de mollusque provenant de la plage supérieure du Lazaret. Afin de confirmer ou d'infirmer ce résultat, un échantillon de corail prélevé dans ce même niveau marin a été étudié par U-Th et par ESR.

La grotte du Lazaret est une vaste cavité d'environ 35 m de long sur 4 à 14 m de large, creusée dans des calcaires dolomitiques jurassiques. Elle présente un remplissage quaternaire de plus de sept mètres d'épaisseur, qui a livré une abondante industrie lithique acheuléenne, ainsi que de nombreux restes de grands mammifères et surtout plusieurs restes humains, dont un pariétal d'enfant, attribués à des anténéandertaliens (Lumley et Piveteau, 1969).

Cette grotte, citée dans la littérature en tant que gisement archéologique depuis le début du siècle dernier, a fait l'objet de fouilles depuis les années 1950, dans un premier temps sous la direction d'Octobon, puis sous celles de Lumley depuis 1967. La stratigraphie du site est donc aujourd'hui bien établie (Fig. III-9)(Lumley *et al.*, 1976).

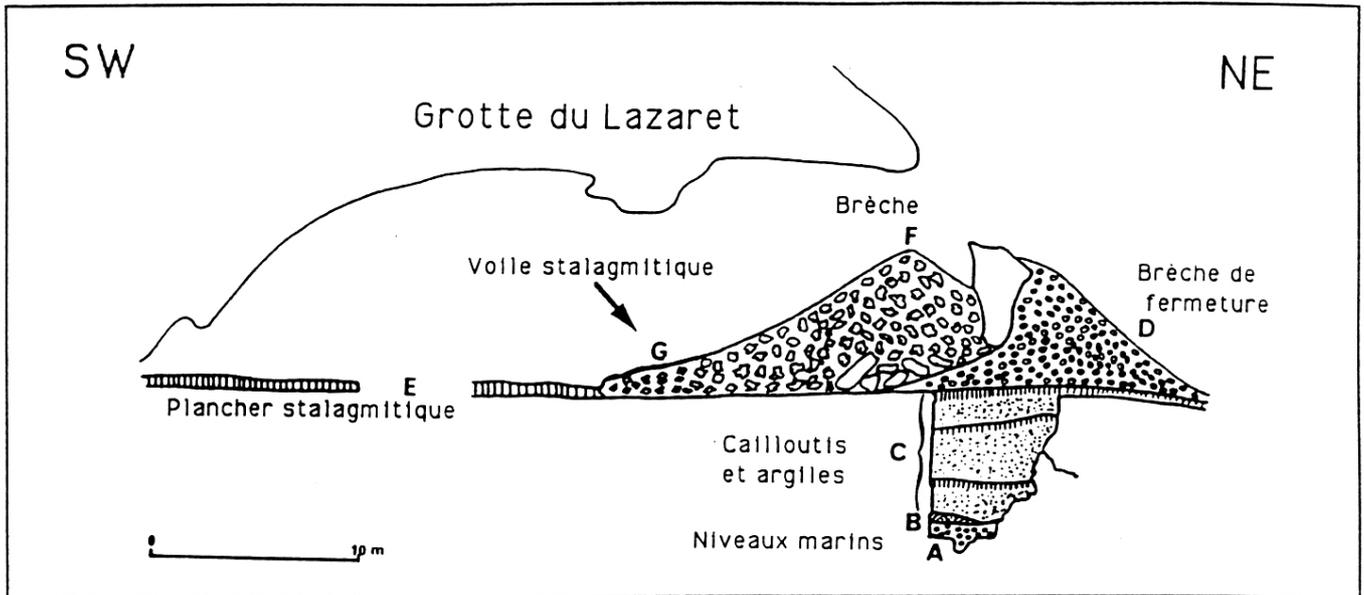


Fig. III-9. Description schématique de la stratigraphie de la grotte du Lazaret (d'après Lumley et Tavoso, 1969)

Echantillon	U (ppm)	U-234 / U-238	Th-230 / Th-232	Th-230 / U-234	Ages U-Th (ka)
Coraux Lazaret	2,311	1,059 ± 0,015	80	0,901 ± 0,018	238 ⁺²² ₋₁₈

Tab. III-10. Résultats de l'analyse U-Th par spectrométrie alpha de coraux provenant de la plage supérieure (plage B) du Lazaret (Nice)

Les erreurs sont de un sigma.

Echantillon	U (ppm)	Paléodose (Gy)	Dose interne (mGy/an)				Dose externe (mGy/an)	Ages ESR (ka)
			t = 0		t = t			
			α	β	α	β		
Coraux Lazaret	2,311	183,4 ± 14,4	73,1	133,5	360,3	339,2	272,0	225 ± 38

Tab. III-11. Paramètres de calcul et âges ESR de coraux provenant de la plage supérieure (plage B) du Lazaret (Nice)

Un rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial de 1,14 et un facteur k de 0,05 ont été utilisés lors du calcul. La dose externe a été mesurée *in situ* au moyen d'un spectromètre gamma portable

A la base du gisement, une première plage marine, déposée probablement au cours du stade isotopique 9, repose directement sur le substrat calcaire de la grotte (plage A). Ce niveau marin, qu'un phénomène géochimique a consolidé, est azoïque. Il est raviné par une seconde plage (plage B) qui contient par contre une abondante faune marine, essentiellement constituée de mollusques et de quelques coraux. La coquille de *Spondylus gaederopodus* daté par U-Th par Stearns et Thurber (1965) de 110 ± 10 ka est issue de cette seconde plage.

Au dessus de ces niveaux marins débutent les dépôts continentaux, constitués principalement de cailloutis et de blocs enrobés dans une argile rouge de colluvion. Ce sont dans ces niveaux, subdivisés en trois ensembles stratigraphiques C1, C2 et C3, que furent mis au jour plusieurs sols d'habitat de l'Acheuléen supérieur et de l'Acheuléen final, et que fut récolté un abondant matériel archéologique. L'assemblage paléontologique recueilli dans ces couches est dominé par le cerf et le bouquetin, mais on note la présence de *Dicerorhinus hemitoechus*, *Coeledonta antiquitatis*, *Equus caballus piveteaui*, *Canis lupus mediterraneus*, *Lynx spelaea* et *Panthera spelaea*. La présence d'un cheval archaïque et d'une grande panthère, le degré d'évolution atteint par le loup, mais aussi la présence de rongeurs tels que *Pliomys lenki* permettent d'attribuer cet assemblage au Pléistocène moyen supérieur. Des ossements provenant de la couche C3 ont été datés par racémisation des acides aminés de 150 000 ans (cité dans Lumley *et al.*, 1976).

Une brèche (ensemble D) s'est par la suite formée, bouchant progressivement l'entrée de la grotte, qui fut finalement entièrement colmatée par des coulées de solifluxion. A l'intérieur de la grotte un plancher stalagmitique (ensemble E), épais d'une vingtaine de cm, s'est formé, principalement au cours du stade isotopique 5 (Falguères *et al.*, 1992). Une seconde brèche s'est ensuite développée (ensemble F) et fut elle-même recouverte d'un voile stalagmitique, daté par U-Th de 37 ka (Shen, 1985).

L'âge U-Th obtenu par Stearns et Thurber pose donc des problèmes de chronologie non seulement au niveau des terrasses marines du mont Boron, mais aussi au niveau du remplissage de la grotte. Il semble en effet difficile que la quasi-totalité du remplissage se soit mise en place au cours du stade isotopique 5, car les données micromorphologiques et certains caractères de la faune suggèrent plutôt que les niveaux archéologiques se sont mis en place au cours d'une période froide (Patou, 1985 ; Laafar, comm. pers.).

Afin de vérifier la validité de cette date, quelques échantillons de *Cladocora caespitosa* ont donc été analysés par U-Th et par ESR (tableaux III-10 et III-11). Ces échantillons, bien que principalement constitués d'aragonite, montrent des traces de recristallisation, ce qui se ressent au niveau du spectre ESR par la présence d'impuretés paramagnétiques et d'un faible pic de broyage. Il est intéressant de noter que, malgré ces indices de recristallisation partielle, les âges ESR et U-Th sont du même ordre, ce qui semble confirmer le caractère ponctuel du changement de minéralogie pour cet échantillon. Ces âges diffèrent par ailleurs fortement de celui donné par Stearns et Thurber. Ceci peut s'expliquer par le fait que les coquilles de mollusques se comportent souvent en "systèmes ouverts", l'incorporation post-mortem d'uranium pouvant alors causer un rajeunissement apparent de l'âge U-Th de l'échantillon analysé. Au regard des résultats obtenus, il semble plus probable que la plage supérieure du Lazaret se soit déposée au cours du stade isotopique 7 et que les niveaux archéologiques se soient donc mis en place entre 220 et 120 ka.

III-3 : Conclusion

A l'heure actuelle, il est encore trop tôt pour tirer des conclusions définitives à partir de ces résultats. Plusieurs points sont cependant à souligner.

1) La stabilité thermique des pics ESR varie sensiblement suivant la nature et la minéralogie des carbonates marins étudiés et diffère de celle des signaux observés dans les planchers stalagmitiques.

2) La procédure proposée par Yokoyama *et al.* (1981b, 1983, 1988) pour transférer les électrons de h-3 vers h-1 ne peut être appliquée ni aux coraux, ni aux coquilles de mollusques aragonitiques, en raison d'une instabilité de h-1 plus grande pour ces types d'échantillons que dans les planchers stalagmitiques. Par contre, le comportement de ce signal dans l'échantillon de coquille calcitique étudié est à peu près le même que celui observé dans les calcites stalagmitiques. Il semble donc possible pour ce genre de coquille d'utiliser h-1 pour obtenir une paléodose valable. Ce résultat reste cependant à confirmer lors d'études ultérieures.

3) En ce qui concerne la datation ESR de coraux, seul h-3 semble utilisable. Cependant, l'instabilité de ce signal est plus grande dans les coraux que dans les calcites stalagmitiques et la durée de vie des électrons piégés doit donc être de l'ordre de 200 à 300 ka. Deux des échantillons aragonitiques étudiés lors de ce travail ont été datés d'environ 230 ka à la fois par U-Th et par ESR, sans qu'un fading soit apparent. Par contre, en l'absence de moyen de comparaison, les âges supérieurs à la limite de la méthode U-Th sont à prendre avec précaution. Deux échantillons de coraux recristallisés ont par ailleurs été analysés. Pour le premier (MC-37), les âges U-Th et ESR sont identiques, mais inférieurs à l'âge présumé de l'échantillon ; le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial est supérieur à celui de l'eau de mer et la teneur en uranium inférieure aux valeurs moyennes habituellement observées. En ce qui concerne le second (KL 8702), l'âge U-Th correspond à l'âge probable de la terrasse alors que l'âge ESR lui est très inférieur ; le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ initial est de l'ordre de 1,14 et la teneur en uranium est de l'ordre de celles observées dans les coraux non recristallisés. Dans les deux cas, il semble bien que ce soit la recristallisation du squelette corallien qui soit datée par ESR et non la mise en place du récif. Les différences de comportement observées pour ces deux échantillons pourraient être liées au fait que la recristallisation fait intervenir ou non une phase fluide.

4) Les spectres ESR de coquilles aragonitiques sont complexes et le choix du signal à utiliser pour la détermination de paléodose est rendu délicat par l'inefficacité de la procédure conseillée par Yokoyama, en raison de la relative instabilité de h-1. L'utilisation de h-3 est rendue difficile par la superposition de ce pic sur le complexe A et par la proximité du signal g-3, qui est très sensible aux radiations. Les âges ESR obtenus à partir de ce signal sont, pour les deux coquilles calcitiques analysées, du même ordre que les âges U-Th, mais peuvent différer fortement de l'estimation géologique. Une incorporation post-mortem d'uranium est sans doute la cause des sous-estimations d'âge obtenues. En ce qui concerne la coquille calcitique, les paléodoses obtenues à partir de h-3 et de h-1 diffèrent, malgré l'âge relativement récent de l'échantillon. L'âge ESR déterminé à partir de h-1 et l'âge U-Th sont identiques mais inférieurs à l'estimation géologique. Il semble donc que, même si l'incorporation post-mortem d'uranium est dans ce type de coquille beaucoup moins marquée que dans les échantillons aragonitiques, elle intervient probablement dans les calculs d'âge.

Chapitre IV

**Datation par ESR d'émail dentaire
Problématique et comparaison
avec la méthode potassium-argon**

Chapitre IV

Datation par ESR d'émail dentaire

Problématique et comparaison avec la méthode potassium-argon

De nombreux sites préhistoriques et paléontologiques ne peuvent être datés en utilisant les méthodes conventionnelles de géochronologie, soit parce qu'ils sont en dehors des limites d'étude de ces méthodes, soit parce qu'ils ne présentent dans leur stratigraphie aucun des matériaux habituellement employés pour celles-ci. Ce problème a entraîné depuis une vingtaine d'années l'utilisation avec plus ou moins de succès de nouveaux types de matériaux, couramment rencontrés dans de tels gisements. En particulier, les premiers travaux ESR portant sur la datation d'émail dentaire, réalisés il y a à peine dix ans, ont donné des résultats très prometteurs.

La résonance de spin électronique a été appliquée pour la première fois sur des ossements et des dents fossiles par Motoji Ikeya en 1978. Les résultats ayant été encourageants, les études se sont par la suite multipliées. Les chercheurs s'intéressèrent dans un premier temps aux ossements (Yokoyama *et al.*, 1981, 1982; Ikeya et Miki, 1981), qui furent par la suite délaissés au profit de l'émail dentaire, matériau susceptible de subir beaucoup moins de modifications chimiques et structurales au cours de la fossilisation que les ossements. La première étude importante réalisée sur la datation par ESR de ce type de support fut effectuée par Ma en 1984, puis plusieurs chercheurs lui ont emboîté le pas, en particulier Grün et Schwarcz. Ce type de support est en effet souvent abondant dans les gisements archéologiques, quel que soit l'âge de ceux-ci, ce qui permet de calibrer la méthode ESR, en comparant les résultats obtenus avec ceux obtenus sur un même site par des méthodes actuellement plus fiables : ^{14}C (voir par exemple Grün, 1989), TL (par exemple Grün et Stringer, 1990), U-Th (Grün *et al.*, 1988), etc ... L'accord obtenu entre les âges ESR et ceux déterminés par ces différentes méthodes est très encourageant.

Toutefois, l'intérêt principal de la datation ESR est que la méthode peut en théorie être appliquée sur des échantillons dont l'âge est supérieur à 350.000 ans, limite de la méthode U-Th classique. Le signal ESR de l'émail dentaire semble être en effet suffisamment stable pour permettre avec succès une utilisation sur des échantillons de quelques millions d'années, mais, auparavant, il est nécessaire de calibrer la méthode ESR par comparaison avec une méthode fiable sur ce domaine d'âge, comme l'est par exemple le potassium-argon. La présente étude porte donc sur l'analyse de plusieurs dents de gros mammifères provenant d'un site italien du Paléolithique inférieur, par ailleurs bien daté par potassium-argon. Avant cela, quelques généralités concernant la constitution et la composition chimique des dents, le spectre ESR de l'émail dentaire et les problèmes d'incorporation post-mortem d'uranium dans les dents fossiles seront rappelés.

IV-1) Généralités

IV-1-a) Composition chimique

Une dent est constituée de trois tissus distincts (Fig. V-1) (Ricqlès, 1980):

+ L'émail, très fortement minéralisé, forme des couches peu épaisses (comprises chez les grands mammifères entre 0.5 et 2 mm). La substance organique y est réduite et la phase minérale est composée uniquement d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dont les cristaux sont organisés en prismes de 4 à 6 μm de large.

+ La dentine, aussi appelée ivoire, est un tissu dur, minéralisé à 70 %. La trame organique assez importante est principalement formée de fibrilles collagènes. La phase minérale n'est que partiellement cristallisée.

+ Le ciment, tissu paradentaire, ressemble beaucoup à l'os, tant par sa structure que par sa composition chimique. Il est peu minéralisé et riche en matière organique et en eau. Là encore, la phase minérale amorphe est importante.

Le Tableau V-1 résume les compositions de ces trois tissus (Grün et Schwarcz, 1987, d'après Driessens, 1980).

Au cours de la fossilisation, la phase minérale amorphe de la dentine et du ciment cristallise. Ce phénomène est accompagné d'une croissance des cristaux d'hydroxyapatite préexistants, d'une déshydratation et de la décomposition de la matière organique. De plus, des minéraux tels que la calcite ou la silice peuvent se former dans les fissures et cavités des échantillons et certains éléments peuvent entrer dans le réseau cristallin de ceux-ci, soit par substitution, soit par adsorption (Grün et Schwarcz, 1987; Piepenbrink, 1989; Williams, 1989). Ainsi du sodium, du strontium, du baryum,... peuvent se substituer au calcium, des groupements carbonates ou silice aux ions phosphates, et des ions F^- , Cl^- et des radicaux CO_3^{2-} aux ions hydroxyles.

L'émail dentaire, entièrement cristallisé, pauvre en eau et en matière organique, est susceptible de subir des modifications moins importantes que la dentine et les ossements, ce qui explique que l'émail soit aujourd'hui préféré aux ossements pour servir de support aux études ESR. Il faut cependant noter que des phénomènes de recristallisation totale de dents pléistocènes sont signalés dans la littérature (Brophy et Hatch, 1962) et surtout que des éléments tels que l'uranium et le fluor sont incorporés dans les échantillons au cours de l'enfouissement.

IV-1-b) Spectre ESR de l'hydroxyapatite biologique

Le spectre ESR d'une hydroxyapatite d'émail dentaire est relativement simple. Le signal utilisé pour la datation est une raie anisotrope, dont les valeurs-g sont $g_{\perp} = 2.0018$ et $g_{\parallel} = 1.9977$ (Fig. V-2a) et qui n'est

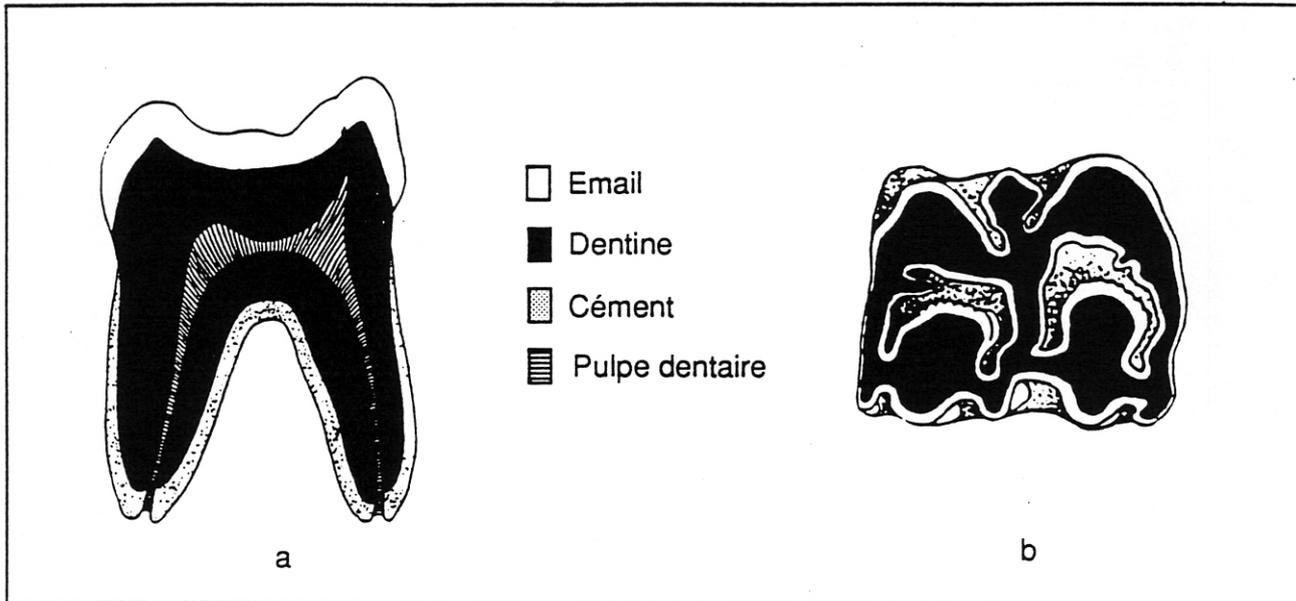


Fig. IV-1. Constitution d'une dent (d'après Schmidt, 1972)

a) coupe transversale d'une molaire

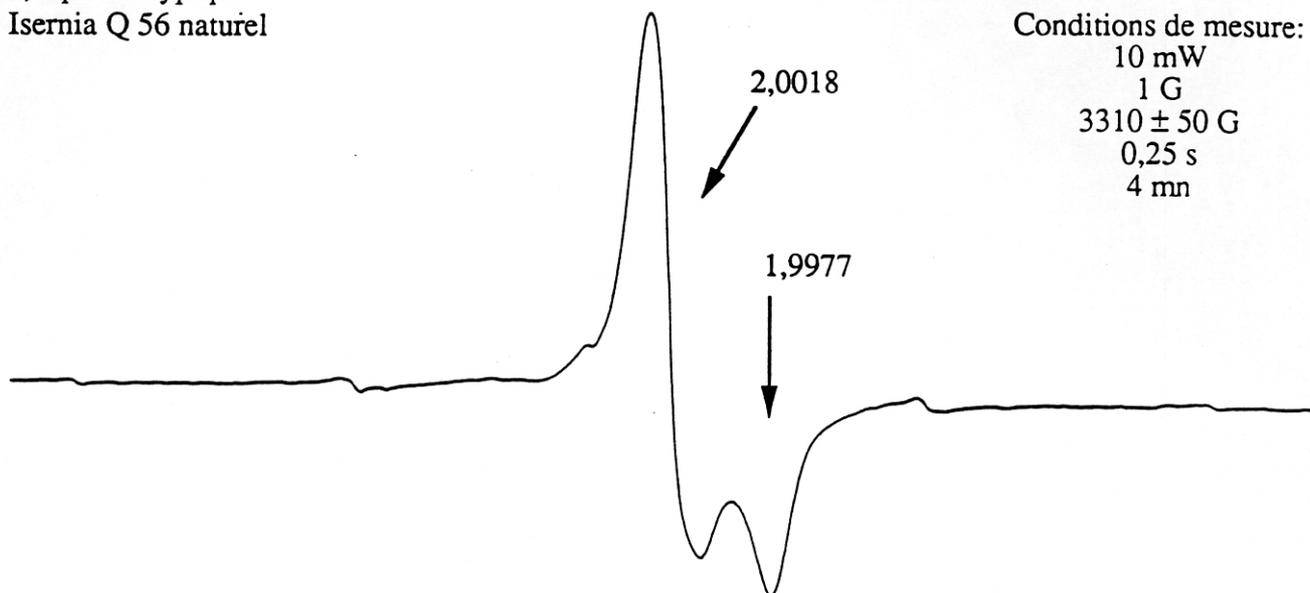
b) Vue occlusale d'une molaire de bovidé

	Email	Dentine	Cément
Composés organiques (%)	0,40-0,80	≈ 20	≈ 25
Eau (%)	3,20-3,61	≈ 10	≈ 25
Phase minérale (%)	96-97	≈ 70	≈ 50
dont :			
- Hydroxyapatite (%)	100	≈ 50	≈ 50
- Phase amorphe (%)	0	≈ 50	≈ 50
Taille moyenne des cristaux d'hydroxyapatite (Angströms)	260 x 300 x 680	30 x 500 x 500	50 x 400 x 400

Tab. IV-1. Composition des différents tissus dentaires (d'après Driessens, 1992 ; Schwarcz et Grün, 1987)

Les signes d'approximation indiquent de grandes variations dans les analyses.

a) Spectre typique
Isernia Q 56 naturel



b) Spectre perturbé par des radicaux organiques
et effet des conditions expérimentales
Isernia Q17

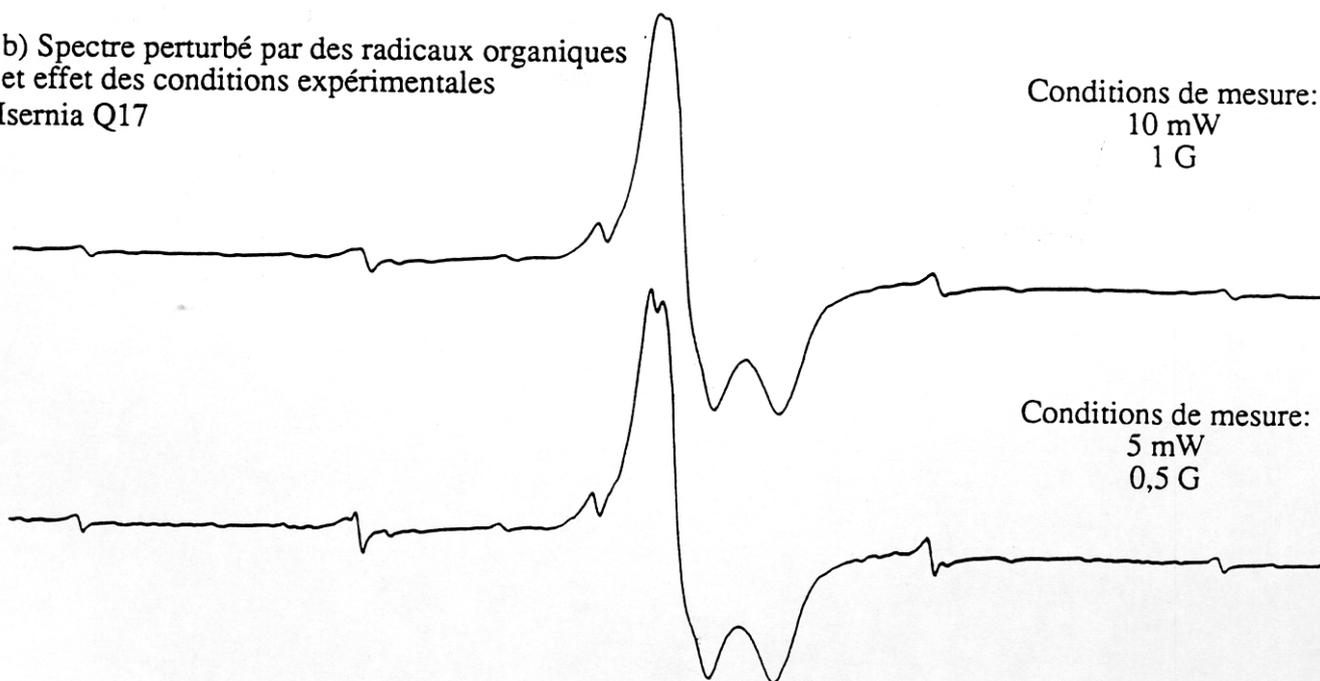


Fig. IV-2. Spectres ESR d'émail dentaire pour différentes conditions de mesure

influencé ni par la lumière, ni par le broyage (Grün et Invernati, 1985). Ce signal peut parfois être perturbé par la présence d'un septet isotrope hyperfin centré sur 2,033 et dû à un radical organique $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -(Fig. V-2b) (Roufousse *et al.*, 1974; Bouchez *et al.*, 1988; Kai et Miki, 1989), mais cette interférence peut être réduite ou éliminée par un choix judicieux des conditions de mesure (Grün *et al.*, 1987; Rhodes et Grün, 1991).

L'identification du radical qui est à l'origine du signal asymétrique pose des problèmes et il n'y a pour l'instant aucune certitude quant à la nature exacte de ce radical et sa position précise au sein du réseau cristallin de l'hydroxyapatite. Le signal a dans un premier temps été attribué à un radical CO_3^{3-} (Cevc *et al.*, 1972; Doi *et al.*, 1979, 1981), mais cette attribution a été par la suite contestée (Bacquet *et al.*, 1981; Geoffroy et Tochon-Danguy, 1982). On pense aujourd'hui qu'il s'agit plutôt d'un signal composite, formé par la superposition de plusieurs raies élémentaires, correspondant chacune à un type de radical particulier dans une position cristalline particulière (Callens *et al.*, 1987, 1989; Rossi *et al.*, 1990). Callens *et al.* (1989) attribuent ainsi le signal observé dans l'émail dentaire à cinq radicaux différents, tous formés à partir d'impuretés carbonatées. Un ion CO_3^{2-} peut en effet entrer dans le réseau cristallin de l'hydroxyapatite soit en se substituant à un ion PO_4^{3-} (Guo, 1991) ou à deux ions hydroxyles (Ikeya, 1985; Blackwell *et al.*, 1992), soit en étant adsorbé à la surface des cristaux (Callens *et al.*, 1989). Callens *et al.* (1989) attribuent d'ailleurs la composante principale du signal observé à un ion CO_2^- "de surface".

Si la nature et la position au sein du réseau cristallin du radical observé par ESR sont encore mal connues, la stabilité thermique de ce piège a été par contre bien étudiée. Bien qu'une détermination précise de la vie moyenne des électrons piégés soit rendue délicate par l'apparition lors des recuits de pics parasites attribués à des radicaux organiques, différentes études ont montré que la stabilité thermique de ce piège est très grande, de l'ordre du milliard d'années à 25°C (Schwarcz, 1985), la vie moyenne des électrons piégés pouvant ainsi varier suivant les échantillons de quelques millions à plusieurs centaines de millions d'années (à 25°C) (Grün, 1988; Guo, 1991). Les échantillons les plus anciens qui ont pour l'instant été étudiés par ESR proviennent du site sud-africain de Sterkfontein et ont été datés de $2,0 \pm 0,4$ Ma, sans qu'aucune tendance particulière à une sous-estimation ne soit observée (résultats cités dans Grün et Stringer, 1990 et dans Blackwell *et al.*, 1992).

IV-1-c) Enrichissements en uranium

Afin de mieux appréhender le mécanisme de la fossilisation, de nombreuses études portant sur la mobilisation, la mise en place et la distribution des éléments mineurs et traces incorporés post-mortem dans les ossements et les dents ont été réalisées (voir par exemple Parker et Toots, 1970; Badone et Farquhar, 1982; Henderson *et al.*, 1983). De nombreux éléments quasi absents de la structure osseuse ou dentaire durant la vie de l'animal peuvent en effet pénétrer dans celle-ci après l'enfouissement : c'est le cas par exemple de l'uranium, du fluor, des terres rares, ... Du fait de son importance toute particulière dans les problèmes de géochronologie, l'enrichissement en uranium des restes fossiles de vertébrés au cours de la fossilisation a été particulièrement étudié.

Dans les ossements modernes, les concentrations en uranium sont généralement très faibles, de l'ordre de la dizaine de ppb (Yokoyama *et al.*, 1981; Williams et Marlow, 1987). Par contre, les ossements et les dents fossiles présentent des teneurs beaucoup plus fortes, pouvant atteindre plusieurs centaines de ppm, à tel point que certains gisements paléontologiques, comme celui de Dorkovo en Bulgarie, ont été découverts lors de campagnes de prospection uranifère. La concentration d'uranium ne semble toutefois pas pouvoir dépasser un certain seuil, de l'ordre du millier de ppm (Charalambous et Papastefanou, 1977; Hennig et Grün, 1983).

Cet important enrichissement en uranium est en fait lié à la grande différence de solubilité qui existe entre les différents états de valence de l'uranium (Gascoyne, 1982; Rae et Ivanovich, 1986; Grün et Schwarcz, 1987; Williams et Marlow, 1987). Dans les sédiments et les roches, l'uranium se trouve principalement sous sa forme insoluble U^{4+} , associé à des oxydes ou à des silicates. En présence d'un milieu oxydant, comme celui créé au passage d'eau, l'uranium passe sous la forme U^{6+} , sous laquelle il peut former des complexes uranyles solubles UO_2^{2+} qui passent en solution dans l'eau. Lorsque ces eaux chargées en uranium entrent en contact avec des ossements ou des dents en cours de fossilisation, le milieu réducteur causé par la décomposition de la matière organique fait repasser l'uranium sous sa forme insoluble. Il se fixe alors temporairement dans la matière organique, puis est incorporé dans la phase minérale.

Cette incorporation peut se faire suivant trois processus (Rae et Ivanovich, 1986; Williams, 1989):

- soit par substitution directe dans le réseau cristallin de l'hydroxyapatite en remplacement de Ca^{2+} ,
- soit par adsorption à la surface des cristaux,
- soit par piégeage dans des minéraux formés au cours de la fossilisation dans la porosité de l'échantillon (calcite, silice...).

Des études portant sur la distribution de l'uranium dans les ossements et les dents ont montré que les parties en contact avec l'eau incorporaient tout d'abord celui-ci jusqu'à une certaine valeur de saturation, puis qu'il y avait une migration du front de saturation vers l'intérieur de l'échantillon (Badone et Farquhar, 1982; Grün et Invernati, 1985). Ainsi la répartition de l'uranium dans un ossement est très inhomogène. Ce phénomène est encore plus marqué dans les dents en raison des grandes différences de compositions chimiques qui existent entre les trois tissus qui les composent. Ainsi les teneurs en uranium peuvent varier dans une même dent de 0,05 ppm dans de l'émail bien conservé à plus de 200 ppm dans une dentine altérée (Grün et Invernati, 1985).

IV-1-d) Différents modèles mathématiques d'enrichissement en uranium

Cet enrichissement post-mortem en uranium des dents fossiles rend particulièrement délicate la détermination du débit de dose annuelle. Celle-ci nécessite l'utilisation de modèles mathématiques, qui schématisent l'incorporation de U au cours du temps.

Différents modèles d'accumulation d'uranium ont ainsi été proposés:

• Modèle d'incorporation précoce (en anglais early uptake, EU)(Szabo, 1980; Bischoff et Rosenbauer, 1981; Yokoyama *et al.*, 1981):

Des échantillons âgés de quelques mois à quelques années peuvent déjà présenter des teneurs en uranium de l'ordre de 10 ppm (Williams et Marlow, 1987). Le modèle EU suppose donc que l'uranium est incorporé rapidement dans l'échantillon après le début de l'enfouissement et que cette incorporation se fait dans un laps de temps court par rapport à l'âge de l'échantillon. Ce modèle est celui qui est utilisé lors de datations par les déséquilibres des familles de l'uranium.

$$U(t) = U_0 \quad (V-1)$$

où - U_0 est la concentration en uranium actuelle
- $U(t)$ est la concentration observée à l'instant t .

• Modèle d'incorporation linéaire d'uranium (linear uptake, LU)(Labeyrie et Lalou, 1981; Ikeya, 1982) :

Dans les échantillons très anciens, les teneurs en uranium sont généralement beaucoup plus fortes que celles d'échantillons récents provenant d'une même région. Ce phénomène a d'ailleurs été utilisé comme méthode de datation relative (Oakley, 1980). Le modèle LU suppose une incorporation continue et linéaire d'uranium dans l'échantillon, c'est à dire qu'il suppose que toujours la même quantité d'uranium entre dans l'échantillon par unité de temps.

La quantité d'uranium présente à l'instant t dans l'échantillon peut donc s'écrire de la façon suivante:

$$U(t) = U_0 (t/T) \quad (V-2)$$

où T est l'âge de l'échantillon (ka).

• Modèle d'incorporation exponentielle (Bernat, 1981; Piperno *et al.*, 1990):

Ce modèle suppose que l'incorporation se ralentit progressivement au cours du temps:

$$U(t) = U_0 (1 - e^{-\mu t}) \quad (V-3)$$

où μ est la constante d'absorption d'uranium ($\mu=0,693/T_u$). La période T_u correspond au temps nécessaire pour que la teneur en uranium $U(t)$ atteigne la moitié de la teneur actuelle. T_u ne peut être déterminée qu'à partir de la concordance de mesures U-Th, U-Pa et Pa-Th.

• Uranium-series model (US model) (Grün *et al.*, 1988):

Ces auteurs ont proposé une fonction $U(t)$ telle que les paléodoses et les données U-Th aboutissent à des âges ESR et U-Th concordants (Fig. V-3)

$$U(t) = U_0 (t/T)^{p+1} \quad (V-4)$$

où p est le paramètre d'accumulation, défini à partir de la cohérence des résultats ESR et U-Th.

On peut remarquer que les modèles EU et LU correspondent à deux cas particuliers de cette fonction : $p=-1$ et $p=0$ respectivement.

Les auteurs ont limité le domaine de définition de leur fonction aux valeurs de p supérieures ou égales à -1 , afin que la concentration initiale $U(t=0)$ soit égale à zéro dans tous les cas. Pour toutes les valeurs de p , la fonction est monotone croissante, U_0 étant la valeur maximale, car ce modèle ne tient pas compte d'éventuels lessivages.

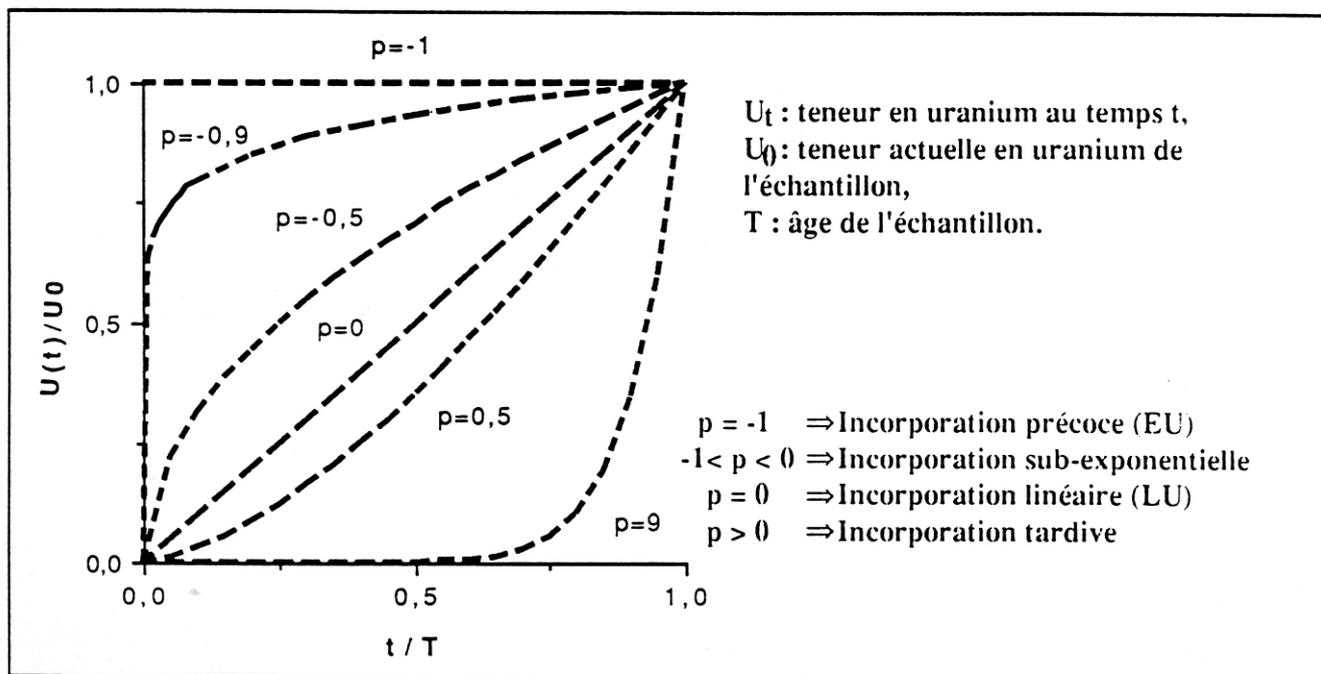


Fig. IV-3. Courbes d'incorporation d'uranium obtenues pour quelques valeurs du paramètre p (d'après Grün *et al.*, 1988)

IV-2) Datation par ESR du site d'Isernia la Pineta (Molise, Italie): comparaison avec le potassium-argon

Le site paléolithique d'Isernia la Pineta est situé en Italie centrale, dans la province de Molise, à environ 150 km à l'est de Rome et 80 km au nord de Naples (Fig. V-4). Il fut découvert accidentellement en 1978 lors de la construction d'une voie autoroutière et, dès sa découverte, a fait l'objet de fouilles archéologiques menées par une équipe de l'université de Ferrare. Une surface d'environ 200 m² a pu ainsi être explorée (sur une surface archéologique totale estimée à 2000 m²) et deux sols d'habitat ont été reconnus. La richesse de l'industrie lithique et la grande abondance de restes paléontologiques, ainsi qu'une stratigraphie bien étudiée et calée géochronologiquement par des datations potassium-argon et des données de paléomagnétisme, font de ce gisement l'un des sites les plus importants du Paléolithique inférieur européen (Coltorti *et al.*, 1982; Peretto *et al.*, 1983).

IV-2-a) Présentation du site

La stratigraphie du site de la Pineta permet de retracer l'histoire géologique du bassin fluvio-lacustre plio-quadernaire d'Isernia durant les deux derniers millions d'années (Fig. V-5) (Cremaschi, 1983; Cremaschi et Peretto, 1988).

A la base du gisement, un niveau de travertin représente le dernier stade d'une sédimentation lacustre, essentiellement argileuse, débutée à la fin du Pliocène. Le sommet de ce travertin est par endroit pédogénisé, ce qui indique une phase d'émersion du système. Une phase tectonique a alors entraîné la formation de reliefs importants et un brutal changement de régime hydrographique. Une épaisse série fluviatile reposant au dessus du travertin témoigne de l'importance des phénomènes d'érosion qui existaient alors. Plusieurs niveaux de tufs intercalés dans les dépôts fluviatiles indiquent de plus une importante activité volcanique, ces niveaux volcaniques devenant prépondérants au sommet de la série

Les fouilles ont permis de mettre en évidence dans cette série stratigraphique la présence de deux niveaux archéologiques (Fig. V-6). Le premier, t3c, repose directement sur le travertin ou son paléosol sommital, tandis que le second, t3a, est situé au niveau de la fouille une quarantaine de centimètres plus haut. L'industrie lithique recueillie dans ces sols archéologiques est abondante. Il s'agit d'une industrie du Paléolithique inférieur, caractérisée par l'absence de bifaces et de la technique levallois. Le micro-outillage, essentiellement en silex, est dominé par les denticulés et les encoches tandis que le macro-outillage, généralement en calcaire, compte en particulier de nombreux choppers (Cremaschi et Peretto, 1988; Crovetto, 1991). De très nombreux restes de grands mammifères ont aussi été retrouvés dans les niveaux archéologiques. Les espèces les plus représentées sont *Bison schoetensacki*, *Dicerorhinus hemitoechus*, *Ursus deningeri* et *Elephas antiquus*, associées à quelques restes de *Hippopotamus amphibius*, *Hemitragus bonali*, *Megaceros sp.* et *Dama sp.*. Cet assemblage est assez typique du Pléistocène moyen italien. Par contre, l'étude de la microfaune, qui compte des espèces telles que *Pliomys*

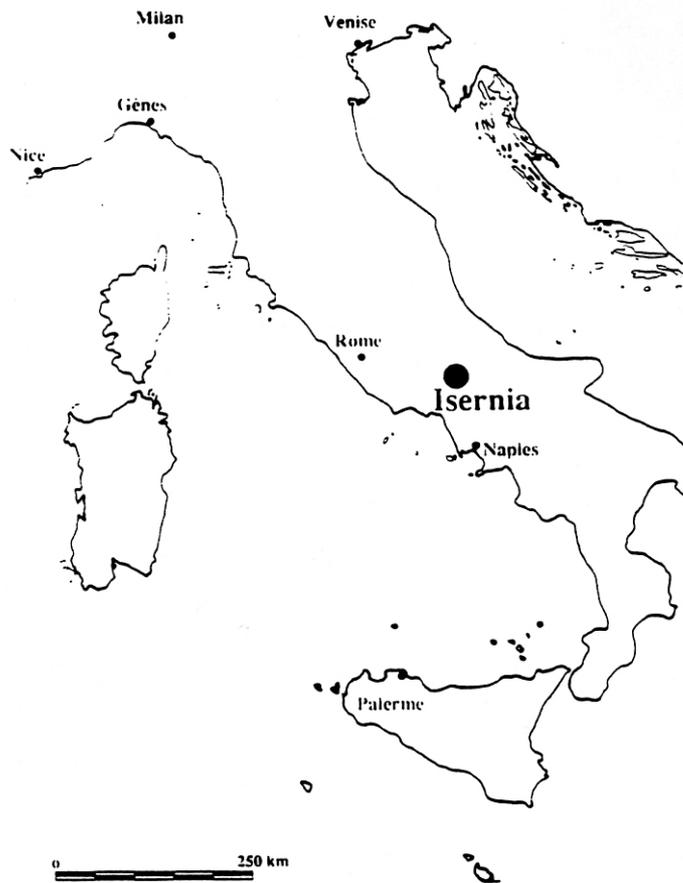


Fig. IV-4. Localisation géographique du site paléolithique d'Isernia la Pineta (Italie)

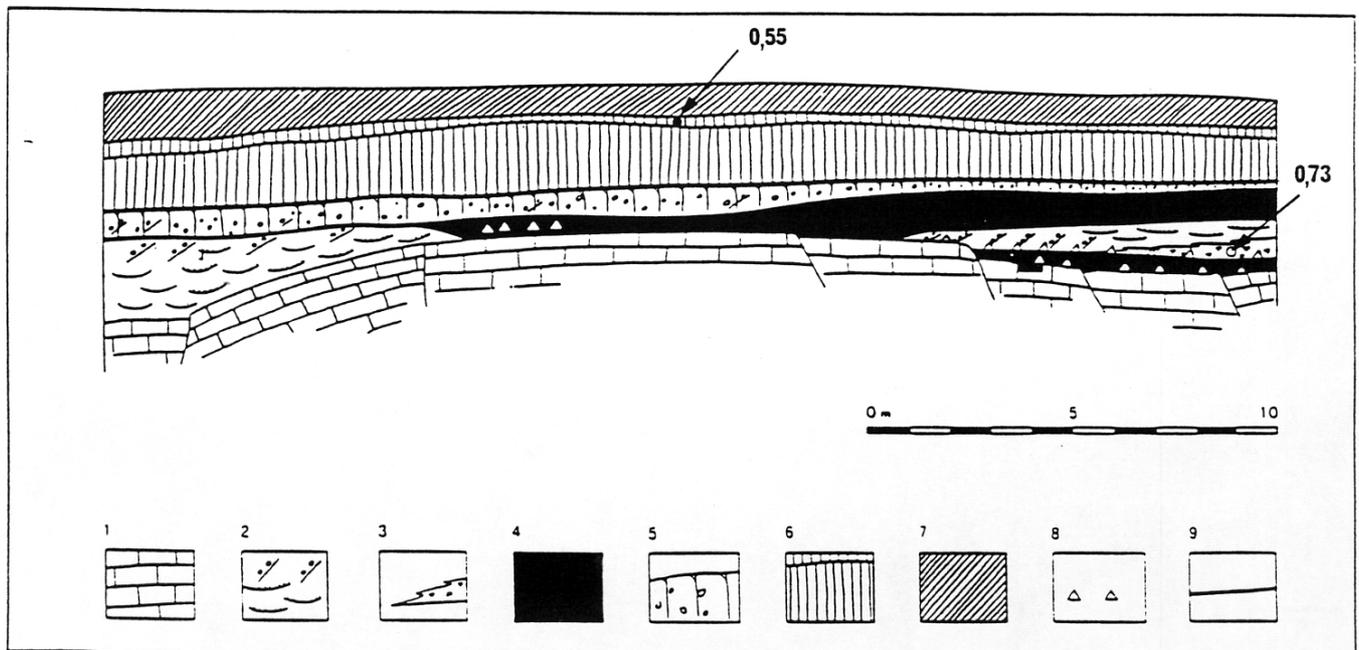


Fig. IV-5. Coupe géologique simplifiée du gisement d'Isernia la Pineta (d'après Cremaschi, 1983)

1) Travertin, 2) sables et graviers fluviatiles de faciès de chenal, 3) dépôts pyroclastiques, 4) argiles fluviatiles d'inondation, 5) graviers fluviatiles pédogénisés, 6) tufs volcaniques, 7) dépôts colluviaux, 8) sols d(habitats, 9) principales surfaces de discontinuité.

episcopalis, *Pliomys lenki*, *Clethrionomys sp.*, *Microtus arvalis*, *Microtus agrestis*, *Microtus brecciensis*, *Arvicola mosbachensis* et *Pitymis sp.*, laisse supposer que le site est assez ancien et correspond au début du Pléistocène moyen (Sala, 1983).

Plusieurs niveaux de tufs provenant de la séquence stratigraphique ont été datés par potassium-argon. Les résultats, obtenus par deux laboratoires différents (le "laboratoire de Géographie Physique et des sciences du sol" de l'université d'Amsterdam et le "centre d'étude pour la géochronologie et la géochimie des formations récentes" de Rome) sur des sanidines et des biotites provenant des mêmes niveaux, sont cohérents. Ainsi, une couche de tufs située tout au sommet de la série a été datée à $0,55 \pm 0,05$ et $0,47 \pm 0,05$ Ma, alors qu'un niveau pyroclastique au contact du sol t3a, a été daté de $0,73 \pm 0,04$ Ma (Sevink *et al.*, 1981; Coltorti *et al.*, 1982; Delitala *et al.*, 1983). D'autre part, des études paléomagnétiques ont permis de découvrir à la base de la série une inversion paléomagnétique, attribuée à la limite Brunhes-Matuyama (McPherron et Schmidt, 1983). Une nouvelle étude, menée par Jean Gagnepain de l'IPH et Ian Hedley de l'université de Genève, est actuellement en cours. Enfin, sept échantillons d'ossements et de dents provenant des niveaux archéologiques ont été datés par racémisation des acides aminés. Un âge moyen de $0,55 \pm 0,14$ Ma a été trouvé (Buellomini, 1981).

L'étude ESR a porté sur cinq dents provenant du sol t3a.

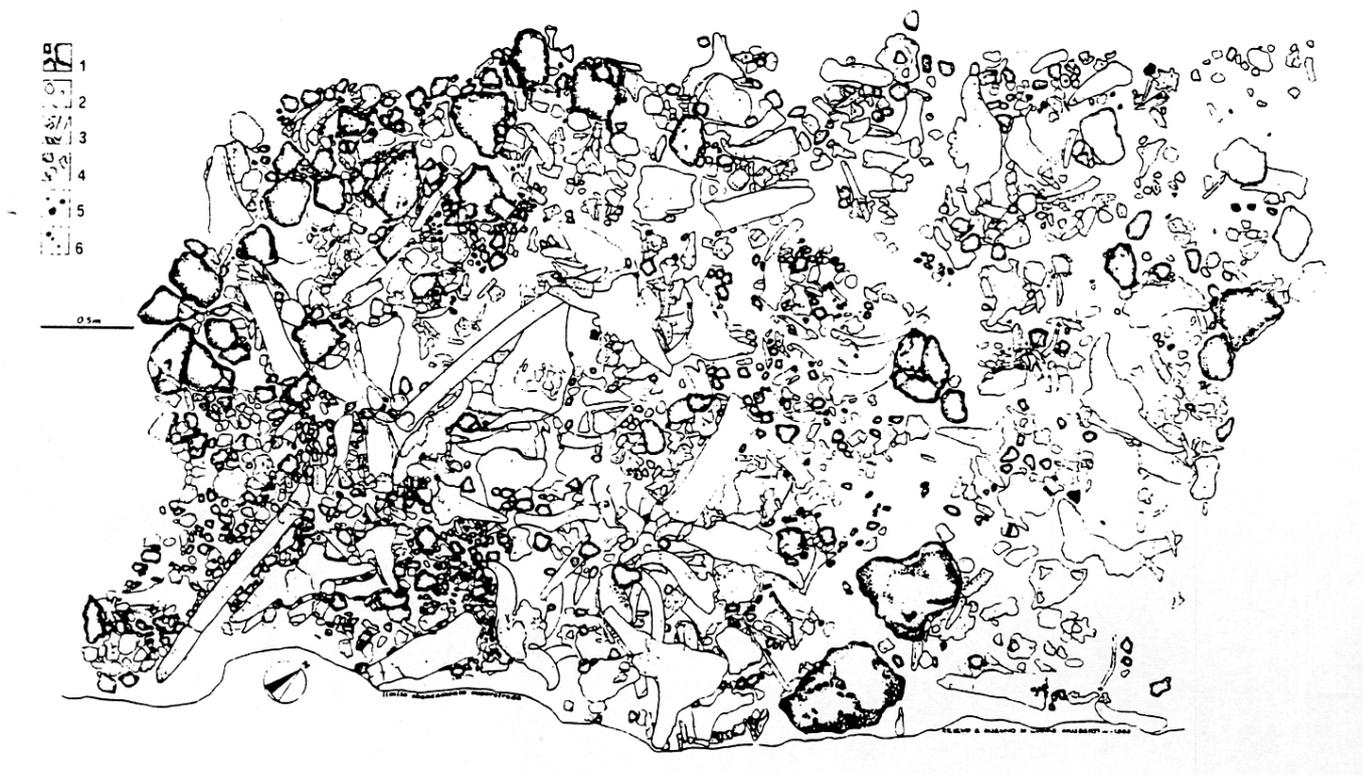


Fig. IV-6. Isernia la Pineta: relevé du sol d'habitat t3a (d'après Cremaschi et Peretto, 1990)
1) Travertin, 2) galets, 3) restes osseux, 4) outils en calcaire, 5) outils en silex, 6) traces de coloration.

IV-2-b) Expérimental

Cinq dents fossiles provenant du sol t3a ont été étudiées. Il s'agit de deux molaires de *Dicerorhinus hemitoechus* (référénciées Q40 et Q56), d'une dent de *Bison schoetensacki* (Q45) et de deux lamelles d'émail provenant de molaires d'*Elephas antiquus* (Q17 et Q48).

Après avoir séparé soigneusement les différents tissus dentaires, quelques dizaines de microns ont été éliminés au moyen d'une fraise de dentiste sur chaque face des lamelles d'émail, afin d'annuler la contribution des rayonnements alpha externes à la dose totale accumulée. Les échantillons ont ensuite été broyés, puis tamisés et la fraction 100-200 μm de chacun d'entre eux a été séparée en six portions de poids identiques. Cinq de ces aliquotes ont par la suite été irradiées au moyen d'une source gamma ^{60}Co à un débit horaire de 100 grays.

Les mesures ESR ont été effectuées en utilisant les conditions expérimentales suivantes : température ambiante, puissance de micro-onde de 10 mW, amplitude de modulation de 1 G, balayage du champ entre 3260 et 3360 G et vitesse de balayage de 4 minutes. Chaque mesure ESR a été répétée de façon totalement indépendante cinq fois et les paléodoses ont été calculées à partir de la moyenne des hauteurs de ces cinq mesures pour les six aliquotes, ce qui entraîne une grande précision des résultats.

Des analyses U-Th par spectrométries alpha et gamma ont été réalisées séparément sur l' émail et la dentine de chaque échantillon. L'utilisation conjointe de ces deux méthodes d'analyse a permis de mesurer pour chaque tissu dentaire les éventuelles pertes en radium et en radon.

Lors du calcul de la dose annuelle, les analyses, hypothèses et paramètres suivants ont été utilisés :

- Les activités des sédiments correspondant à chaque échantillon ont été déterminées par spectrométrie gamma.
- Les teneurs en eau de la dentine et des sédiments ont été estimées en mesurant la perte de poids de chaque échantillon après un séchage de 48 heures dans une étuve à la température de 40°C. Les valeurs moyennes de 10 et 15 % poids ont respectivement été utilisées pour les calculs.
- Un facteur k de 0,15 a été utilisé, en accord avec les déterminations de De Cannière (1989) et Grün (1989).
- Des épaisseurs moyennes de l'émail égales à 1,5 mm pour les dents d'éléphants et à 2 mm pour celles de rhinocéros et de bison ont été utilisées lors du calcul des coefficients d'atténuation bêta.
- La distribution de l'uranium est supposée homogène dans chaque tissu dentaire.
- La dose cosmique a été calculée en utilisant la formule I-16 et en tenant compte de la profondeur des échantillons avant leur découverte. Une valeur de 50 $\mu\text{Gy}/\text{an}$ a ainsi été utilisée pour tous les calculs.

- Afin de mieux appréhender l'effet des fuites de radium et de radon sur le calcul de l'âge ESR, les âges ont été déterminés pour chaque échantillon en tenant compte ou non des éventuelles fuites.
- Les âges ESR ont été calculés avec trois des modèles d'incorporation d'uranium décrits plus haut: le modèle d'incorporation précoce (EU), le modèle d'incorporation linéaire (LU) et le modèle US. A l'origine, les inventeurs de ce dernier modèle avaient limité l'utilisation de celui-ci à des incorporations "tardives" d'uranium, c'est à dire à des valeurs du paramètre p supérieures ou égales à -1. L'utilisation du modèle n'est alors possible que si l'âge U-Th déterminée par spectrométrie alpha est inférieur à l'âge ESR calculé avec le modèle EU (Grün et al., 1988). Dans le cas contraire, il est toutefois possible de calculer un âge ESR-US en supposant une diminution avec le temps de la teneur en uranium de l'échantillon, c'est à dire en utilisant des valeurs du paramètre p inférieures à -1. Une telle hypothèse n'est pas complètement déraisonnable si par exemple on suppose que la teneur en uranium diminue après une incorporation précoce de celui-ci dans l'échantillon. De tels lessivages ont déjà été signalés pour des ossements dans la littérature (Williams et Marlow, 1987).
- Le calcul des âges ESR a été fait en utilisant le programme "ESREMAIL" de Yuji Yokoyama. Dans ce programme, l'âge de l'échantillon est calculé à partir des activités en uranium et des rapports isotopiques $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U}$ déterminés par spectrométrie alpha pour l'émail et la dentine, à partir des activités des sédiments et en utilisant les divers paramètres et hypothèses cités plus haut. Pour un âge donné, l'ordinateur calcule les rapports initiaux $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ à la fois pour l'émail et la dentine et, dans le cas du modèle US, la valeur du paramètre p pour chaque tissu dentaire. Une dose de radiation accumulée, correspondant à l'âge fixé par l'ordinateur, peut ainsi être calculée et être comparée à la paléodose déterminée par ESR. Le calcul se poursuit par itération jusqu'à ce que la dose accumulée théorique et la paléodose coïncident le mieux.

IV-2-c) Résultats et discussion

Les résultats des analyses U-Th réalisées sur la dentine et l'émail de chaque échantillon sont reportés Tableau V-2. Les activités des sédiments correspondant sont donnés Tableau V-3.

Les paramètres déterminés lors du calcul des âges ESR (rapport $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ initial et, dans le cas du modèle US, valeur du paramètre p) et les âges obtenus pour les différents modèles d'incorporation d'uranium utilisés sont présentés respectivement Tableau V-4 et Tableau V-5. Enfin, dans le Tableau V-6, les âges ESR sont comparés aux âges U-Th calculés en utilisant le même modèle d'incorporation d'uranium et à l'âge K-Ar.

Plusieurs observations intéressantes peuvent être faites sur ces divers résultats :

- Les âges U-Th obtenus à la fois sur l'émail et la dentine des cinq échantillons étudiés sont très inférieurs aux âges K-Ar et à l'âge estimé à partir des données paléontologiques, ce qui semble confirmer l'existence d'un système ouvert.

Echantillon	Modèle E.U.		Modèle L.U.		Modèle U.S.		
	R°	P	R°	P	R°	P	
Q17	Sans perte de Ra et Rn	1,180	-1,000	1,166	0,000	1,186	-0,974
	Avec perte de Ra et Rn	1,183	-1,000	1,167	0,000	1,187	-0,937
Q40	Sans perte de Ra et Rn	0,561	-1,000	0,644	0,000	0,730	3,499
	Avec perte de Ra et Rn	0,524	-1,000	0,631	0,000	0,726	3,703
Q45	Sans perte de Ra et Rn	1,431	-1,000	1,384	0,000	1,400	-0,453
	Avec perte de Ra et Rn	1,450	-1,000	1,394	0,000	1,405	-0,304
Q48	Sans perte de Ra et Rn	1,113	-1,000	1,109	0,000	1,111	-0,979
	Avec perte de Ra et Rn	1,114	-1,000	1,109	0,000	1,111	-0,894
Q56	Sans perte de Ra et Rn	1,410	-1,000	1,388	0,000	1,417	-1,201
	Avec perte de Ra et Rn	1,433	-1,000	1,403	0,000	1,428	-0,918

Tab. IV-4. Paramètres ESR déterminés lors du calcul des âges ESR pour les différents modèles d'incorporation d'uranium utilisés

- a) email
b) dentine

Echantillons	Paléodoses (Gy)	Ages ESR (Ka)	
		Modèle E.U.	Modèle L.U.
Q 17	1600 ± 30	Sans perte de Ra et de Rn	144
		Avec perte de Ra et de Rn	150
Q 40	2040 ± 30	Sans perte de Ra et de Rn	252
		Avec perte de Ra et de Rn	281
Q 45	1581 ± 48	Sans perte de Ra et de Rn	176
		Avec perte de Ra et de Rn	191
Q 48	1330 ± 76	Sans perte de Ra et de Rn	84
		Avec perte de Ra et de Rn	86
Q 56	1150 ± 51	Sans perte de Ra et de Rn	103
		Avec perte de Ra et de Rn	123

Tab. IV-5. Ages ESR obtenus pour les différents modèles d'incorporation d'uranium utilisés

Echantillon	Modèle E.U.		Modèle L.U.		Modèle U.S.		
	R°	P	R°	P	R°	P	
Q17	Sans perte de Ra et Rn	1,406	-1,000	1,372	0,000	1,363	-0,530
	Avec perte de Ra et Rn	1,413	-1,000	1,376	0,000	1,364	-0,467
Q40	Sans perte de Ra et Rn	1,557	-1,000	1,452	0,000	1,430	0,613
	Avec perte de Ra et Rn	1,605	-1,000	1,469	0,000	1,433	0,822
Q45	Sans perte de Ra et Rn	1,456	-1,000	1,406	0,000	1,415	-0,387
	Avec perte de Ra et Rn	1,476	-1,000	1,417	0,000	1,420	-0,227
Q48	Sans perte de Ra et Rn	1,368	-1,000	1,354	0,000	1,390	-1,234
	Avec perte de Ra et Rn	1,370	-1,000	1,355	0,000	1,392	-1,173
Q56	Sans perte de Ra et Rn	1,328	-1,000	1,311	0,000	1,339	-1,233
	Avec perte de Ra et Rn	1,347	-1,000	1,323	0,000	1,348	-0,963

Tab. IV-6. Comparaison des âges ESR et U-Th calculés pour chaque modèle d'incorporation d'uranium utilisé et des âges K-Ar

Echantillons	Modèle E.U.		Modèle L.U.		Modèle U.S.	
	Age ESR (ka)	Age U-Th (ka)	Age ESR (ka)	Age U-Th (ka)	Ages ESR et U-Th (ka)	Age K-Ar (ka)
Q 17	150	154 ± 14	251	455 ⁺¹⁵⁷ - 95	169	730 ± 40
Q 40	281	67 ± 4	424	149 ± 9	541	730 ± 40
Q 45	191	130 ± 7	312	360 ^{+ 29} - 25	283	730 ± 40
Q 48	86	78 ± 3	149	181 ± 8	88	730 ± 40
Q 56	123	116 ± 5	205	308 ^{+ 17} - 16	130	730 ± 40

- Si trois des échantillons d'émail analysés (Q17, Q40 et Q45) ne présentent ni perte de radium, ni perte de radon et si le quatrième (Q48) présente seulement une faible perte de radon, la fuite de ces éléments à partir de ce tissu dentaire est beaucoup plus sensible dans le cas de l'échantillon Q56. De même en ce qui concerne la dentine, cet échantillon présente des pertes beaucoup plus importantes que les quatre autres.
- L'effet des fuites de radium et de radon sur le calcul des âges ESR est surtout sensible au niveau des échantillons pour lesquels elles sont importantes et bien sûr augmente avec les âges croissants. Pour deux échantillons (Q17 et Q48), les différences entre les âges calculés en tenant compte ou non de ces pertes sont faibles et non significatives.
- Les valeurs du paramètre p calculées pour le modèle U.S. varient fortement suivant les échantillons. En ce qui concerne l'émail, les échantillons Q17, Q48 et Q56 présentent des valeurs de p proches de -1 ce qui correspond à une absorption précoce, tandis que les valeurs obtenues pour les échantillons Q45 et Q40 indiquent respectivement une incorporation sub-exponentielle et une incorporation tardive d'uranium. Pour la dentine, deux échantillons (Q48 et Q56) montrent des valeurs correspondant à une incorporation précoce; les valeurs de p pour deux autres (Q17 et Q45) indiquent une incorporation exponentielle et celle du cinquième échantillon (Q40) une incorporation sub-linéaire. Notons que certaines valeurs n'auraient pu être déterminées sans l'extension du modèle U.S. initial aux valeurs inférieures à -1.
- Les âges ESR obtenus pour les cinq échantillons en utilisant un même modèle d'incorporation d'uranium varient fortement quelque soit le modèle utilisé : de 86 à 281 ka pour le modèle E.U., de 149 à 424 ka pour le modèle L.U. et de 88 à 541 ka pour le modèle U.S..
- Si on compare les âges ESR obtenus pour chaque modèle aux âges U-Th calculés avec le même modèle, on peut observer une certaine cohérence entre les âges E.U. déterminés par les deux méthodes pour trois échantillons. Ces âges sont par contre en total désaccord avec les données paléontologiques et les âges K-Ar. Aucun accord n'est observé pour le modèle L.U. (sauf à la rigueur pour l'échantillon Q45) et les âges U.S sont par définition identiques pour les deux méthodes.

Quel que soit le modèle mathématique d'absorption d'uranium utilisé, les âges ESR obtenus sont donc beaucoup trop faibles par rapport aux âges K-Ar et aux données biostratigraphiques.

Ce désaccord pourrait être expliqué de différentes façons.

- Il est fort possible qu'à Isernia la Pineta l'incorporation de l'uranium dans les dents fossiles ait été un phénomène beaucoup trop complexe pour qu'il soit modélisé de façon simple, en l'occurrence au moyen d'une fonction mathématique monotone. Dans le cas de ce site, les échantillons ont sans doute été affectés par les divers événements qui ont marqué l'histoire géologique du gisement : formations de paléosols et de failles synsédimentaires, battements de nappes phréatiques, circulations d'eau, phases d'altération,... Il se pourrait donc que plusieurs phases d'absorption et de lessivages d'uranium se soient succédées depuis la mise en place du gisement. Dans le cas d'une telle histoire polyphasée de

l'incorporation d'uranium, il serait alors pratiquement impossible de modéliser celle-ci. Toutefois, cette hypothèse n'explique peut-être pas totalement les faibles âges ESR obtenus. D'autres causes peuvent aussi jouer.

- Lors du calcul des âges ESR, on suppose que l'uranium est distribué de façon homogène dans l'émail. Des travaux récents ont montré que ce n'était pas toujours le cas (Sarcia, comm. pers.). La Figure V-7 montre un exemple typique d'inhomogénéité de distribution de cet élément dans un échantillon d'émail dentaire de proboscidiien provenant du site paléontologique bulgare de Dorkovo. Bien que la distribution de l'uranium au sein de cet échantillon soit très complexe, on peut observer que la plus grande partie de celui-ci est liée soit à des zones riches en matière organique, soit à des zones oxydées.

Par ailleurs, Walton et Debenham ont observé dans des échantillons de calcite provenant de la Caune de l'Arago que les zones riches en uranium présentaient des intensités TL plus faibles que les zones pauvres en cet élément. Ils attribuaient cette corrélation négative entre teneur et intensité TL au fait que l'uranium est plus concentré dans les zones riches en impuretés, qui sont opaques aux émissions TL (Walton et Debenham, 1982). Cependant, on peut aussi supposer que cette corrélation inverse pourrait être due à une différence de sensibilité entre les zones riches et les zones pauvres en impuretés. En effet, une calcite impure est généralement moins sensible aux radiations qu'une zone pure, car la plupart des électrons libérés dans le cristal par ionisation sont capturés par les impuretés et non par les centres-pièges observés par TL ou par ESR. Ainsi, bien que l'opacité optique n'intervienne pas en ESR, la corrélation impuretés - teneur en uranium pourrait être très importante pour les datations ESR. C'est pourquoi les âges ESR ont été recalculés pour les différents modèles en supposant qu'il n'y a aucune corrélation entre l'intensité ESR et la teneur en uranium d'un échantillon. On a pour cela supposé une inefficacité des rayons alpha à créer des électrons piégeables au niveau du centre paramagnétique responsable du signal ESR et donc les calculs ont été faits en prenant un facteur k égal à zéro. Ces nouveaux modèles sont désignés par les lettres I.C. pour le terme anglais "inverse correlation". Les nouveaux paramètres ESR sont présentés Tableau V-7, les âges ainsi obtenus sont donnés Tableau V-8 et comparés aux âges U-Th déterminés avec le même modèle d'incorporation d'uranium Tableau V-9. Les âges ESR obtenus pour le modèle E.U.I.C. diffèrent sensiblement des âges U-Th correspondants. Pour le modèle L.U.I.C., une certaine cohérence peut être observée pour les échantillons Q17 et Q56. En ce qui concerne le modèle U.S.I.C., les âges obtenus pour les échantillons Q17, Q40 et Q45 sont toujours en désaccord avec les âges K-Ar, mais sont relativement cohérents avec les données de la macrofaune. Par contre, les âges calculés pour les deux autres échantillons sont définitivement trop jeunes, peut-être à cause d'une histoire plus complexe.

- Le désaccord observé entre âges ESR et K-Ar pourrait d'autre part être lié à la structure composite du signal utilisé pour la datation. En effet, comme cela a déjà été signalé précédemment, la raie asymétrique de l'émail dentaire est sans doute formée par la superposition de plusieurs signaux élémentaires (Rossi et al., 1990; Callens et al., 1989). La paléodose obtenue à partir de ce signal pourrait donc être sous-estimée si l'une des composantes de celui-ci avait une vie moyenne courte. Cet effet, s'il existe, serait alors peu important dans le cas d'échantillons relativement récents, mais deviendrait fatal dans le cas d'échantillons anciens tels que ceux de l'Isernia.

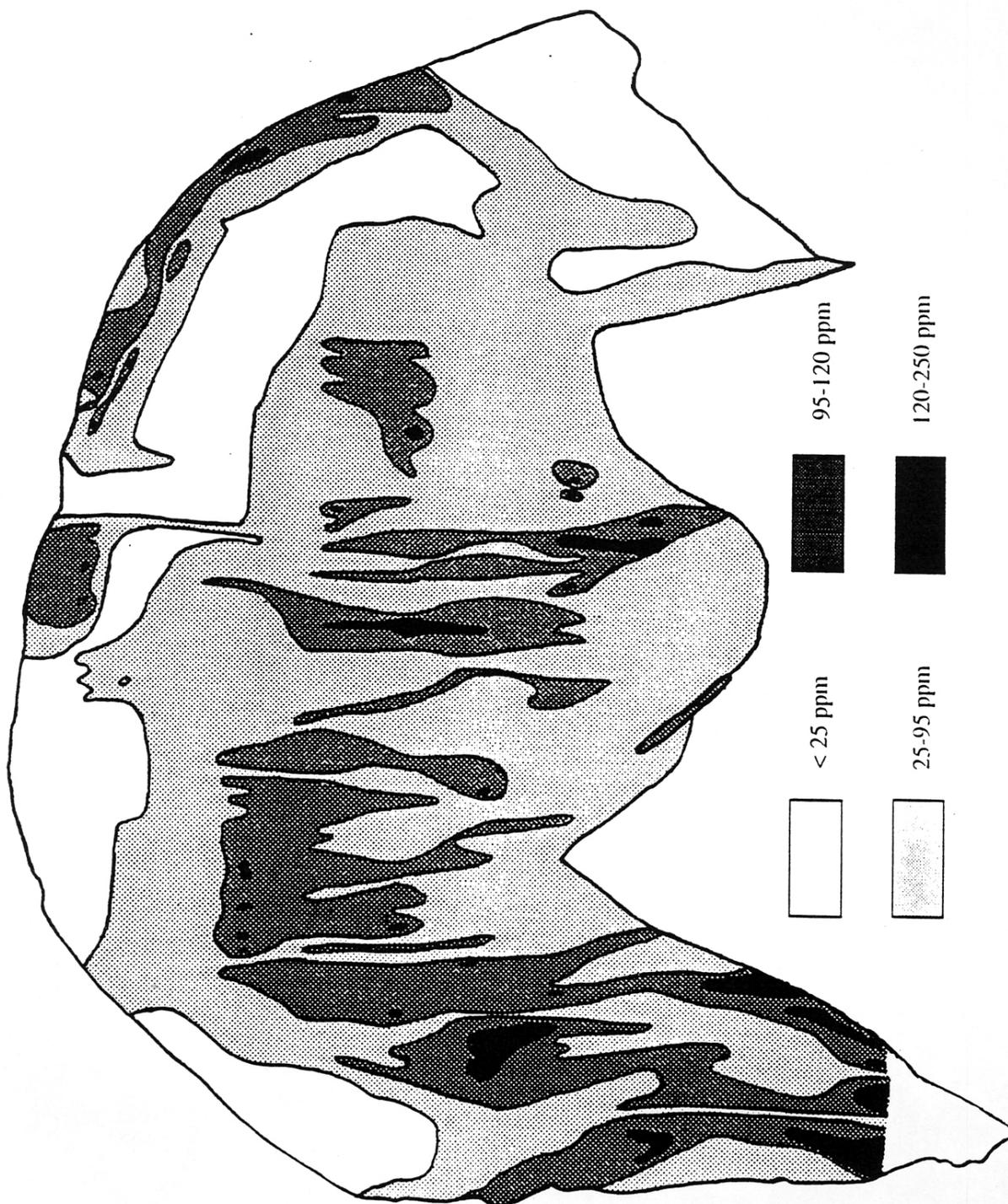


Fig. IV-7. Carte de distribution de l'uranium dans l'émail d'une dent de proboscidien provenant du site bulgare de Dorkovo (Sarcia, comm. pers.)

Echantillon	Modèle E.U.I.C.		Modèle L.U.I.C.		Modèle U.S.I.C.		
	R°	P	R°	P	R°	P	
Q17	Sans perte de Ra et Rn	1,230	-1,000	1,192	0,000	1,211	-0,072
	Avec perte de Ra et Rn	1,247	-1,000	1,199	0,000	1,213	0,032
Q40	Sans perte de Ra et Rn	0,514	-1,000	0,624	0,000	0,728	3,366
	Avec perte de Ra et Rn	0,453	-1,000	0,605	0,000	1,000	3,494
Q45	Sans perte de Ra et Rn	1,517	-1,000	1,426	0,000	1,417	0,162
	Avec perte de Ra et Rn	1,583	-1,000	1,450	0,000	1,422	0,421
Q48	Sans perte de Ra et Rn	1,136	-1,000	1,124	0,000	1,114	0,449
	Avec perte de Ra et Rn	1,140	-1,000	1,126	0,000	1,115	0,784
Q56	Sans perte de Ra et Rn	1,480	-1,000	1,430	0,000	1,443	-0,487
	Avec perte de Ra et Rn	1,531	-1,000	1,454	0,000	1,453	-0,012

Tab. IV-7. Paramètres ESR déterminés lors du calcul des âges ESR pour les différents modèles I.C. utilisés

- a) email
b) dentine

Echantillons	Paléodoses (Gy)	Ages ESR (Ka)			
		Modèle E.U.I.C.	Modèle L.U.I.C.		
Q 17	1600 ± 30	Sans perte de Ra et de Rn	230	363	430
		Avec perte de Ra et de Rn	255	393	466
Q 40	2040 ± 30	Sans perte de Ra et de Rn	288	440	520
		Avec perte de Ra et de Rn	330	484	576
Q 45	1581 ± 48	Sans perte de Ra et de Rn	240	377	403
		Avec perte de Ra et de Rn	283	425	473
Q 48	1330 ± 76	Sans perte de Ra et de Rn	150	247	231
		Avec perte de Ra et de Rn	161	263	269
Q 56	1150 ± 51	Sans perte de Ra et de Rn	159	255	208
		Avec perte de Ra et de Rn	195	299	284

Tab. IV-8. Ages ESR obtenus pour les différents modèles I.C. utilisés

Echantillon	Modèle E.U.I.C.		Modèle L.U.I.C.		Modèle U.S.I.C.		
	R°	P	R°	P	R°	P	
Q17	Sans perte de Ra et Rn	1,518	-1,000	1,432	0,000	1,380	1,183
	Avec perte de Ra et Rn	1,555	-1,000	1,447	0,000	1,381	1,400
Q40	Sans perte de Ra et Rn	1,617	-1,000	1,477	0,000	1,432	0,740
	Avec perte de Ra et Rn	1,694	-1,000	1,501	0,000	1,434	0,958
Q45	Sans perte de Ra et Rn	1,546	-1,000	1,450	0,000	1,431	0,274
	Avec perte de Ra et Rn	1,617	-1,000	1,476	0,000	1,436	0,555
Q48	Sans perte de Ra et Rn	1,143	-1,000	1,403	0,000	1,418	-0,316
	Avec perte de Ra et Rn	1,457	-1,000	1,411	0,000	1,423	-0,120
Q56	Sans perte de Ra et Rn	1,384	-1,000	1,344	0,000	1,361	-0,557
	Avec perte de Ra et Rn	1,425	-1,000	1,363	0,000	1,370	-0,208

Tab. IV-9. Comparaison des âges ESR et U-Th calculés pour chaque modèle d'incorporation d'uranium utilisé et des âges K-Ar

Echantillons	Modèle E.U.I.C.		Modèle L.U.I.C.		Modèle U.S.I.C.	
	Age ESR (ka)	Age U-Th (ka)	Age ESR (ka)	Age U-Th (ka)	Ages ESR et U-Th (ka)	Age K-Ar (ka)
Q 17	255	154 ± 14	393	455 ⁺¹³⁷ ₋₉₅	460	730 ± 40
Q 40	330	67 ± 4	484	149 ± 9	576	730 ± 40
Q 45	283	130 ± 7	425	360 ⁺²⁹ ₋₂₅	473	730 ± 40
Q 48	161	78 ± 3	263	181 ± 8	269	730 ± 40
Q 56	195	116 ± 5	299	308 ⁺¹⁷ ₋₁₆	284	730 ± 40

- L'incorporation post-mortem de fluor dans les ossements et les dents fossiles est couramment signalée dans la littérature et elle a même été utilisée comme méthode de datation relative (Molleson, 1981). Or Ikeya a montré qu'une fluorination artificielle réduisait l'intensité des signaux ESR dans les ossements et a interprété ceci comme une conséquence, soit de la destruction du radical paramagnétique (ou de l'un des radicaux paramagnétiques) correspondant au signal asymétrique par substitution d'un ion fluor, soit par une neutralisation de ce radical, l'ion fluor venant se placer à proximité de celui-ci dans le réseau de l'hydroxyapatite (Ikeya, 1985). Là encore, cet effet pourrait être sensible dans le cas d'échantillons relativement anciens dans lesquels les teneurs en fluor sont en général plus fortes que dans les échantillons récents.

En conclusion, il semble qu'il soit à l'heure actuelle délicat, voir impossible, de dater par ESR avec suffisamment de fiabilité des échantillons de dents provenant de sites de plein air, dont l'histoire géologique a été complexe. Toutefois, les raisons du désaccord observé entre les âges ESR et K-Ar sur les échantillons d'Isernia ne sont pas obligatoirement impossibles à contourner dans un futur proche. Il semble ainsi nécessaire d'effectuer un certain nombre d'études fondamentales sur la nature du ou des centres paramagnétiques observés et sur sa ou leurs positions au sein de l'hydroxyapatite, sur l'effet d'une fluorination sur celui ou ceux-ci et sur la répartition de l'uranium au sein de l'émail. Toutefois, ce travail ne remet pas en cause les travaux précédents réalisés sur des échantillons provenant de contextes géologiques très différents. Il est par contre important de noter qu'un accord observé entre ESR et U-Th en utilisant un même modèle d'incorporation d'uranium n'est pas obligatoirement un gage de fiabilité (voir la cohérence entre les âges E.U observés pour les échantillons Q17, Q48 et Q56) et qu'à l'heure actuelle, l'utilisation du modèle U.S. semble être la plus logique dans la majorité des cas.

Conclusion

CONCLUSION

La méthode de datation par résonance de spin électronique présente les avantages de pouvoir être utilisée sur des types de supports très différents et de pouvoir en théorie être utilisée sur des échantillons âgés de plusieurs millions d'années. Le but de ce travail était de vérifier la fiabilité de cette méthode en comparant les résultats obtenus sur des échantillons vieux de quelques dizaines à quelques centaines de milliers d'années à ceux déterminés par des méthodes actuellement plus fiables. Trois types d'échantillons ont servi de supports à cette étude (calcite de plancher stalagmitique ; aragonite de coraux et de coquilles de mollusques ; apatite organique d'email dentaire) et les résultats obtenus varient sensiblement suivant le matériau analysé.

Plancher stalagmitique - En ce qui concerne la calcite stalagmitique, le problème méthodologique majeur porte sur le choix du signal ESR à utiliser pour la datation. L'analyse d'une carotte continue prélevée dans un plancher épais a permis de constater que : 1) les âges obtenus à partir des trois signaux utilisés (h-3, h-1, LR) sont à peu près équivalents jusqu'à des valeurs d'environ 300 ka. Cet accord confirme la validité de la procédure de recuit préconisée par Yokoyama *et al.*(1981b), permettant l'utilisation de h-1 ; 2) pour des échantillons vieux de plus de 400 ka, les valeurs déterminées à partir de h-3 deviennent peu à peu plus petites que celles obtenues pour h-1 et pour la large raie ; 3) les âges déterminés à partir de h-1 et de la large raie pour les échantillons provenant des couches inférieures de calcite sont confirmés par la présence d'une inversion de polarité dans ces couches, ce qui permet de situer leur dépôt à environ 730ka. Ces deux signaux semblent utilisables pour dater des échantillons de l'ordre du million d'années.

Coraux et coquilles de mollusques - La datation des carbonates marins, coraux et coquilles de mollusques, est compliquée par une instabilité thermique des signaux ESR, instabilité plus grande que celle observée dans les planchers stalagmitiques. La raie h-1, qui a donné les meilleurs résultats pour les planchers stalagmitiques, n'est pas utilisable sur les carbonates marins et les âges ont donc été calculés en utilisant h-3. Les valeurs obtenues sur les échantillons de coraux aragonitiques sont en bon accord avec les données U-Th jusqu'à environ 230 ka. L'absence de méthode de comparaison rend la datation d'échantillons d'âges supérieurs à 350 ka peu fiable pour l'instant. Les problèmes d'incorporation post-mortem d'uranium dans les coquilles de mollusques rendent délicate l'utilisation de ce type d'échantillon.

Email dentaire - L'email dentaire fossile est considéré comme un bon support pour les études ESR, car il est susceptible de connaître peu de modifications géochimiques au cours de la fossilisation. La tentative de datation de cinq échantillons provenant d'un site ouvert italien, par ailleurs daté par K-Ar, a montré que, là encore, des problèmes d'incorporation post-mortem d'uranium dans l'email, mais aussi dans la dentine des dents, compliquent la datation de ce type de support. Différents modèles mathématiques proposés dans la littérature ont été testés, mais les résultats obtenus pour chacun d'entre eux diffèrent de l'âge K-Ar du gisement. Un autre modèle, motivé par l'observation d'une distribution très inhomogène de l'uranium dans

l'émail d'une dent fossile, est proposé. Les âges calculés à partir de celui-ci restent toutefois très différents des valeurs attendues. Il semble donc qu'il soit à l'heure actuel difficile de dater par ESR des dents provenant de sites de plein air, dents qui sont donc susceptibles d'avoir connu une histoire d'incorporation d'uranium très complexe.

La méthode de datation par résonance de spin électronique permet donc de relayer l'uranium-thorium pour l'étude d'échantillons de calcite de planchers stalagmitiques âgés de plus de 350 ka. En ce qui concerne les autres types de support étudiés, les limitations d'utilisation sont liées d'une part aux problèmes d'incorporation post-mortem d'uranium, et, d'autre part, à la stabilité des pièges ESR utilisés.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

• **ALLEN D.L. (1972) :**

" *La vie fantastique des îles et des océans*"

Sélection du Reader's digest, Paris.

• **APERS D.J., DEBUYST R., De CANNIERE B.P., DEJEHET F. et LOMBARD E. (1981) :**

" A criticism of the dating by electron paramagnetic resonance (ESR) of the stalagmitic floors of the Caune de l'Arago à Tautavel"

in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. eds : "*Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits*", Proceeding, Prétirage, pp 533-550.

• **ASSENHEIM H.M. (1966) :**

" *Introduction to electron spin resonance*"

Hilgel et Watts, Londres.

• **BACQUET G., TRUONG V.Q., VIGNOLES M., TROMBE J.-C. et BONEL G. (1981) :**

" ESR of CO₂⁻ in X-irradiated tooth enamel and A-type carbonated apatite"

Calcified Tissue International, 33, pp 105-109.

• **BADONE E. et FARQUHAR R.M. (1982) :**

" Application of neutron activation analysis to the study of elemental concentration and exchange in fossil bones"

Journal of Radioanalytical Chemistry, 69, pp 291-311.

• **BARABAS M. (1992) :**

" The nature of the paramagnetic centres at 2.0057 and 2.0031 in marine carbonates"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 20, pp 453-464.

• **BARABAS M., BACH A. et MANGINI A. (1988) :**

" An analytical model for ESR-signals in calcite"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 14, pp 231-235.

• **BARABAS M., BACH A., MUDELSEE M. et MANGINI A. (1989) :**

" Influence of the Mg-content on ESR signals in synthetic calcium carbonates"

Applied Radiations and Isotopes, 40, pp 1105-1111.

• **BARABAS M., BACH A., MUDELSEE M. et MANGINI A. (1992a) :**

" General properties of the paramagnetic centre at g=2.0006 in carbonates"

Quaternary Science Reviews, 11, pp 165-171.

• **BARABAS M., MUDELSEE M., WALTHER R. et MANGINI A. (1992b) :**

" Dose-response and thermal behaviour of the ESR signal at g=2.0006 in carbonates"

Quaternary Science Reviews, 11, pp 173-179.

• **BARABAS M., WALTHER R., WIESER A., RADTKE U. et GRÜN R. (1992c) :**

" Second interlaboratory-comparison project on ESR dating"

Soumis à *Applied Radiations and Isotopes*.

• **BELL W.T. (1976) :**

" The assessment of the radiation dose rate for Thermoluminescence dating"

Archaeometry, 18, pp 107-111.

• **BELL W.T. (1977) :**

" Thermoluminescence dating : revisited dose rate data"

Archaeometry, 19, pp 99-100.

- **BELL W.T. (1979) :**
" Thermoluminescence dating : radiation dose rate data"
Archaeometry, 21, pp 243-245.
- **BELLUOMINI G. (1981) :**
" Direct aspartic racemization dating of human bones from archaeological sites of Central Southern Italy"
Archaeometry, 23, pp 125-137.
- **BERNAT M. (1981) :**
" Datations d'ossements et de concrétions phosphatées de la Caune de l'Arago à Tautavel par la méthode lo (Th-230)/U"
in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. eds : "*Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits*", Proceeding, Prétirage, p. 315.
- **BERSOHN M. et BAIRD J.C. (1966) :**
" *An introduction to electron paramagnetic resonance*"
Benjamin W. A.
- **BISCHOFF J.L. et ROSENBAUER R.J.V. (1981a) :**
" U-series dating of bones of carbonates deposits of the Caune de l'Arago at Tautavel"
in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. eds : "*Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits* ", Proceeding, Prétirage, pp 327-347.
- **BISCHOFF J.L. et ROSENBAUER R.J.V. (1981b) :**
" Uranium series dating of human skeletal remains from the Del Mar and Sunnyvale sites, California"
Science, 213, pp 1003-1005.
- **BLACKWELL B., PORAT N., SCHWARCZ H.P. et DEBENATH A. (1992) :**
" ESR dating of tooth enamel : comparison with ²³⁰Th / ²³⁴U speleothem dates at la Chaise de Vouthon (Charente), France"
Quaternary Science Reviews, 11, pp 231-244.
- **BLANC A.C. (1957) :**
" A new paleolithic cultural element, probably of ideological significance : the clay pellets of the cave of Basura"
Quaternaria, IV, pp 111-119.
- **BLANC A.C. et CHIAPPELLA V. (1957) :**
" Soproluago alla grotta della Basura (Savona) e studio della testimonianze culturale in essa contenute"
Quaternaria, IV, p. 219.
- **BLANC A.C. (1960) :**
" Le palline d'argila nella grotta della Basura"
Rivista di Studi Liguri, XXVI, n°1-4, pp 9-25.
- **BOUCHEZ R., MA J.-L., AMOSSE J., BRUANDET J.F. et PIBOULE M. (1987) :**
" Résonance paramagnétique électronique (RPE)"
in "*Géologie de la préhistoire*", Géopré, Paris, pp 1111-1123.
- **BOUCHEZ R., COX R., HERVE A., LOPEZ-CARRANZA E., MA J.-L., PIBOULE M., POUPEAU G. et REY P. (1988) :**
" Q-band ESR studies of fossil teeth : consequences for ESR dating"
Quaternary Science Reviews, 7, pp 497-501.
- **BROPHY G.P. et HATCH T.M. (1962) :**
" Recrystallization of fossil horse teeth"
American Mineralogist, 47, pp 1174-1180.
- **CALLENS F.J., VERBEECK R.M.H., MATTHYS P.F.A., MARTENS L.C. et BOESMAN E.R. (1987) :**

- " The contribution of CO_3^{3-} and CO_2^- to the ESR spectrum near $g = 2$ of powdered human tooth enamel"
Calcified Tissue International, 41, pp 124-129.
- **CALLENS F.J., VERBEECK R.M.H., NAESSENS D.E., MATTHYS P.F.A. et BOESMAN E.R. (1989) :**
" Effect of carbonate content on the ESR spectrum near $g = 2$ of carbonated calciumapatites synthesized from aqueous media"
Calcified Tissue International, 44, pp 114-124.
 - **CEVC P., SCHARA M. et RAVNIK C. (1972) :**
" Electron paramagnetic resonance study of irradiated tooth enamel"
Radiation Research, 51, pp 581-589.
 - **CHARALAMBOUS S. et PAPASTEFANOU C. (1977) :**
" On the radioactivity of fossil bones"
Nuclear Instruments and Methods, 142, pp 581-588.
 - **CHATAGNON B. (1985) :**
" La résonance paramagnétique électronique du centre E'1 dans le quartz - aspect fondamental et intérêt en géologie et en prospection uranifère"
Thèse de doctorat d'état, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 316 p.
 - **CHERDYNTSEV V.V., CHALOV P.I. et KHITRIK M.E. (1955) :**
" On isotopic composition of radio-elements in natural objects and problems of geochronology"
Trans. 3rd Session Commiss. Determ. Abs. age geol. Formns, Izd. Akad. Nauk, URSS, Moscou, pp 175-233.
 - **CHIAPPELLA V. (1955) :**
" Grotta della Basura a Toirano (Savona)"
Quaternaria, II, pp 282-284.
 - **COLLIER R.E.L. (1990) :**
" Eustatic and tectonic controls upon Quaternary coastal sedimentation in the Corinth basin, Greece"
Journal of the geological Society, London, 147, pp 301-314.
 - **COLTORTI M., CREMASCHI M., DELITALA M.C., ESU D., FORNASERI M., McPHERRON A ;, NICOLETTI M., van OTTERLOO R., PERETTO C., SALA B., SCHMIDT V. et SEVINK J. (1982) :**
" Reversed magnetic polarity at an early lower Palaeolithic site in Central Italy"
Nature, 300, pp 173-176.
 - **CREMASCHI M. (1983) :**
" La serie pleistocenica di Isernia la pineta (Molise) e la posizione stratigraphica dei suoli d'abitato paleolitici in essa inclusi"
in PERETTO C. et al. eds : "*Isernia la pineta : un accampamento piu antico di 700.000 anni*", Calderine editore, Bologne, pp 49-62.
 - **CREMASCHI M. et PERETTO C. (1990) :**
" Les sols d'habitats du site paléolithique d'Isernia la Pineta (Molise, Italie centrale)"
L'Anthropologie, 92, pp 1017-1040.
 - **CROVETTO C. (1991) :**
" Résultats préliminaires de la comparaison des industries d'Isernia la Pineta et de Venosa-Loreto"
in "*Isernia la Pineta, nuovi contributi scientifici*", Laboratorio di Ecologia del Quaternario, Florence, pp 79-95.
 - **DELITALA M.C., FORNASERI M. et NICOLETTI M. (1983) :**
" Datazioni argon-potassio sulla serie pleistocenica di Isernia la Pineta"
in PERETTO C. et al. eds : "*Isernia la pineta : un accampamento piu antico di 700.000 anni*", Calderine editore, Bologne, pp 65-66.
 - **DEBUYST R., DIDIAMAMBU M. et DEJEHET F. (1990) :**

" Diverse CO₂⁻ radicals in γ and α irradiated synthetic calcite"

Bulletin de la Société chimique de Belgique, 99, n° 8, pp 535-541.

• **DEBUYST R., DIDIAMAMBU M. et DEJEHET F. (1991) :**

" An EPR study of γ and α irradiated synthetic powdered calcite labelled with ¹³C"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 18, pp 193-201.

• **DEBUYST R., DEJEHET F. et IDRISSE S. (1992) :**

" Thermal behaviour of isotropic CO₃⁻ et CO₂⁻ radicals in gamma irradiated synthetic monohydrocalcite"

Abstracts du "10th International Conference on solid state dosimetry", p. 60.

• **DEBENHAM N.C. (1983) :**

" Reliability of thermoluminescence dating of stalagmitic calcite"

Nature, 304, pp 154-156.

• **DE CANNIERE B. P. (1989) :**

" Etude du comportement sous rayonnement α et γ de carbonates de synthèse - contribution à la datation par RPE"

Thèse, Université catholique de Louvain, 190 p.

• **DE CANNIERE B. P., JOPPART T., DEBUYST R., DEJEHET F. et APERS D. (1985) :**

" ESR dating : a study of humics acids incorporated in synthetic calcite"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 10, n°4-6, pp 853-863.

• **DE CANNIERE B. P., DEBUYST R., DEJEHET F., APERS D. et GRÜN R. (1986) :**

" ESR dating : a study of ²¹⁰Po-coated geological and synthetic calcite"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 11, pp 211-220.

• **DELIBRIAS G. (1985) :**

" Les dates C-14"

Revue des Etudes Ligures, LI, n°4, pp 379-380.

• **DRIESSENS F.C.M. (1980) :**

" The mineral in bone, dentine and tooth enamel"

Bulletin de la Société chimique de Belgique, 89, pp 663-689.

• **DOI Y., AOBA T., OKAZAKI M., TAKAHASHI J. et MORIWAKI Y. (1979) :**

" Analysis of paramagnetic centers in X-ray irradiated enamel, bone and carbonate-containing hydroxyapatite by electron spin resonance spectroscopy"

Calcified Tissue International, 28, pp 107-112

• **DOI Y., AOBA T., OKAZAKI M., TAKAHASHI J. et MORIWAKI Y. (1981) :**

" ¹³C enriched carbonate apatites studied by ESR : comparison with human tooth enamel apatites"

Calcified Tissue International, 33, pp 81-82.

• **EMILIANI C. (1955) :**

" Pleistocene temperature variations in the Mediterranean"

Quaternaria, 2, pp 87-98.

• **FALGUERES C. (1986) :**

"Datations de sites acheuléens et moustériens du Midi méditerranéen par la méthode de spin électronique"

Thèse du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, 173 p.

• **FALGUERES C., LUMLEY H. de et BISCHOFF J.L. (1992) :**

" U-series dates for stalagmitic flowstone E (Riss/Würm Interglaciacion) at grotte du Lazaret, Nice, France"

Quaternary Research, 38, pp 227-233.

• **FAURE H. et KERAUDREN B. (1987) :**

" Variations du niveau des mers et dépôts sous-marins"

in "Géologie de la préhistoire", GéoPré, Paris, pp 225-240.

• **FRIEDLANDER G. et KENNEDY J.W. (1960) :**

" Chimie nucléaire et radiochimie"

Dunod, Paris, 495 p.

• **GAFFEY S.J. (1988) :**

" Water in skeletal carbonates"

Journal of Sedimentary Petrology, 58, n°3, pp 397-414.

• **GASCOYNE M. (1982) :**

" Geochemistry of the actinides and their daughters"

in IVANOVICH M. et HARMON R.S. eds : " *Uranium series disequilibrium : applications to environmental problems*", Oxford University Press, Oxford, pp 33-55.

• **GASCOYNE M. et SCHWARCZ H.P. (1982) :**

" Carbonates and sulphates precipitates"

in IVANOVICH M. et HARMON R.S. eds : " *Uranium series disequilibrium : applications to environmental problems*", Oxford University Press, Oxford, pp 268-301.

• **GEOFFROY M. et TOCHON-DANGUY H.J. (1982) :**

" ESR identification of radiation damage in synthetic apatites : a study of the ^{13}C hyperfine coupling"
Calcified Tissue International, 34, pp S99-S102.

• **GRÜN R. (1988) :**

" The potential of ESR dating of tooth enamel"

in " *L'homme de Neandertal. Tome 1 : la chronologie*", Liège, pp 37-46.

• **GRÜN R. (1989a) :**

" Electron spin resonance (ESR) dating"

Quaternary International, 1, pp 65-109.

• **GRÜN R. (1989b) :**

" Present status of ESR dating"

Applied Radiations and Isotopes, 40, pp 1045-1055.

• **GRÜN R. (1990) :**

" Dose response of the paramagnetic centre at $g=2.0007$ in corals"

Ancient TL, 8, pp 20-22.

• **GRÜN R. et DE CANNIERE B. P. (1984) :**

" ESR dating : problems encountered in the evaluation of the naturally accumulated dose (AD) of secondary carbonates"

Journal of radioanalytical nuclear chemistry letters, 85, pp 213-226.

• **GRÜN R. et INVERNATI C. (1985) :**

" Uranium accumulation in teeth and its effect on ESR dating - a detailed study of a mammoth tooth"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 10, pp 869-878.

• **GRÜN R. et SCHWARCZ H.P. (1987) :**

" Some problems on "ESR dating of bones""

Ancient TL, 5, 2, pp 1-9.

• **GRÜN R., SCHWARCZ H.P. et ZYMELA S. (1987) :**

" ESR dating of tooth enamel"

Canadian Journal of Earth Sciences, 24, pp 1022-1037.

• **GRÜN R., SCHWARCZ H.P. et CHADAM J.M. (1988b) :**

" ESR dating of tooth enamel : coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 14, pp 237-241.

- **GRÜN R. et MacDONALD P.D.M. (1989) :**
" Non-linear fitting of TL/ESR dose responses curves"
Applied Radiation and Isotopes, 40, pp 1077-1080.
- **GRÜN R. et STRINGER C.B. (1991) :**
" Electron spin resonance dating and the evolution of modern humans"
Archaeometry, 33, 2, pp 153-199.
- **GRÜN R., RADTKE U. et OMURA A. (1992) :**
" ESR and U-series analyses on corals from Huon Peninsula, New Guinea"
Quaternary Science Reviews, 11, pp 197-202.
- **GUO S. (1991) :**
" ESR dating of fossil tooth"
Abstracts du " *3rd International Symposium on ESR dosimetry and applications*", p. 104.
- **HENDERSON P., MARLOW C.A., MOLLESON T.I. et WILLIAMS C.T. (1983) :**
" Patterns of chemical change during bone fossilization"
Nature, 306, pp 358-360.
- **HENNIG G.R. et GRÜN R. (1983) :**
" ESR dating in Quaternary geology"
Quaternary Science Reviews, 2, pp 157-238.
- **IKEDA S., KASUYA M. et IKEYA M. (1992) :**
" ESR dating of corals and pre-annealing effects on ESR signals"
Quaternary Science Reviews, 11, pp 203-207.
- **IKEYA M. (1975) :**
" Dating a stalagmite by electron paramagnetic resonance"
Nature, 255, pp 48-50 ;
- **IKEYA M. (1978) :**
" Electron spin resonance as a method of dating"
Archeometry, 20, pp 147-158.
- **IKEYA M. (1981a) :**
" Dating methods and limitation by electron spin resonance (ESR)"
in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. : " *Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits.*" Proceeding, préirage, pp 437-455.
- **IKEYA M. (1981b) :**
" Paramagnetic alanine molecular radicals in fossil shells and bones"
Naturwissenschaften, 67, pp 474-475.
- **IKEYA M. (1982) :**
" A model of linear uranium accumulation for ESR age of Heidelberg (Mauer) and Tautavel bones"
Japanese Journal of Applied Physics, 22, pp L763-L765.
- **IKEYA M. (1983a) :**
" Electron spin resonance (ESR) dating in archeology and geology"
Jeol news, 19A, pp26-30.
- **IKEYA M. (1983b) :**
" Progress in ESR dating of fossils"
PACT, 9, pp 421-431.
- **IKEYA M. (1985a) :**
" Electron spin resonance"

in RUTTER N.W. ed : " *Dating methods of pleistocene deposits and their problems.*", pp 73-87.

• **IKEYA M. (1985b) :**

" ESR ages of bones in palaeo-anthropology : uranium and fluorine accumulation"
in IKEYA M. et MIKI T. eds : "*ESR dating and dosimetry*", Ionics, Tokyo, pp 373-379.

• **IKEYA M. et MIKI T. (1981) :**

" Archaeological dose of Arago and Choukoutien materials with electron spin resonance (ESR)"
in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. : " *Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits.*" Proceeding, prétirage, pp 493-505.

• **IKEYA M. et OHMURA K. (1981) :**

" Dating of fossil shells with electron spin resonance"
Journal of Geology, 89, pp 247-251.

• **IKEYA M. et OHMURA K. (1984) :**

" ESR age of pleistocene shells measured by radiation assessment"
Geochemical Journal, 18, pp 11-17.

• **IMBRIE J., HAYS J.D., MARTINSON D.J., McINTYRE A., MIX A.C., MORLEY J.J., PISIAS N.G., PRELL W.L. et SHACKLETON N.J. (1984) :**

" The orbital theory of Pleistocene climate : support from a revised chronology of the marine $\delta^{18}\text{O}$ record"
in BERGER A.L. *et al.* eds : " *Milankovitch and climate*", Reidel Publishing Company, pp 269-305.

• **KAI A. et MIKI T. (1989) :**

" Electron spin resonance of organics radicals derived from amino acids in calcified fossils"
Japanese Journal of Applied Physics, 28, 11, pp 2277-2282.

• **KATZENBERGER O. et WILLEMS N. (1988) :**

" Interferences encountered in the determination of AD of mollusc samples"
Quaternary Science Reviews, 7, pp 485-489.

• **KATZENBERGER O., DEBUYST R., DE CANNIERE P., DEJEHET F., APERS D. et BARABAS M. (1989) :**

" Temperature experiments on mollusc samples : an approach to ESR signal identification"
Applied Radiation and Isotopes, 40, pp 1113-1118.

• **KAUFMAN A., BROECKER W.S., KU T.L. et THURBER D.L. (1971) :**

" The status of U-series methods of mollusk dating"
Geochimica et Cosmochimica Acta, 35, pp 1155-1189.

• **KERAUDREN B. et SOREL D. (1987) :**

" The terraces of Corinth (Greece) - a detailed record of eustatic sea level variations during the last 500.000 years"
Marine Geology, 77, pp 99-107.

• **KERAUDREN B. (1991) :**

" Géologie du Quaternaire : stratigraphie, sédimentologie et tectoniques des formations marines et continentales"
Rapport d'activités 1989-1991 du laboratoire de préhistoire du Muséum National d'Histoire Naturelle, pp 37-63.

• **LABEYRIE J. et LALOU C. (1981) :**

" Limites et espoirs de la méthode uranium-ionium (Th-230)"
in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. eds : " *Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits*", Proceeding, Prétirage, pp 265-297.

• **LABEYRIE J., LALOU C. et DELIBRIAS G. (1969) :**

" Etude des transgressions marines sur l'atoll de Mururoa par la datation des différents niveaux de corail"
Cahiers du Pacifique, 13, pp 59-68.

• **LALOU C., LABEYRIE J. et DELIBRIAS G. (1966) :**

" Datation des calcaires coralliens de l'atoll de Mururoa (archipel des Tuamotu) de l'époque actuelle à -500 000 ans"

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 263, série D, pp 1946-1949.

• **LAMBOGLIA N. (1960) :**

" Le vestigia umane della grotta della Basura a Toirano."

Rivista di Studi Liguri, XXVI, n°1-4, pp 5-9

• **LAMEYRE J. (1975) :**

" *Roches et minéraux*"

Doin, Paris, 352 p.

• **LUMLEY H. de (1969) :**

" Le paleolithique inférieur et moyen du Midi méditerranéen dans son cadre géologique"

CNRS , Vème suppl. à *Gallia préhistoire*.

• **LUMLEY H. de (1976) :**

" Les lignes de rivage quaternaire de Provence et de la région de Nice"

in "*La Préhistoire française - Tome I-1 Les civilisations paléolithiques et mésolithiques*", éditions du CNRS, Paris, pp 311-325.

• **LUMLEY H. de et TAVOSO A. (1969) :**

" La stratigraphie des couches supérieures de la grotte du Lazaret"

Mémoire de la Société Préhistorique Française, 7, pp 17-24.

• **LUMLEY H. de, LUMLEY M.A. de, MISKOVSKY J.C. et RENAULT-MISKOVSKY J. (1976) :**

" La grotte du Lazaret"

in "*Livret-guide B1 de l'UISPP : sites paléolithiques de la région de Nice et grottes de Grimaldi*", IX congrès, pp 53-74.

• **LUMLEY H. de et LABEYRIE J. (1981) :**

" *Datations et analyses isotopiques en préhistoire - Méthodes et limites*"

Colloque international du Centre National de la Recherche Scientifique, Tautavel, 22-28 juin 1981, pré tirage, éditions du CNRS, 720 p.

• **LUMLEY H. de, ARROBA D., DELIBRIAS G., GIACOBINI G., VICINO G. et YOKOYAMA Y. (1984) :**

" Nuovi dati ed interpretazioni sulla frequentazione umana della grotta della Basura (Toirano)"

Rivista Ingauma et Intemalia, 39, pp 87-90.

• **LUMLEY M.A. de et PIVETEAU J. (1969) :**

" Les restes humains de la grotte du Lazaret (Nice, Alpes-Maritimes)"

Mémoires de la Société Préhistorique de France, 7, pp 223-232.

• **LYONS R.G. et BRENNAN B.J. (1991) :**

"Alpha/gamma effectiveness ratios of calcite speleothems"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 18, pp 223-227.

• **MA J.L. (1984) :**

" *Etude de deux nouvelles méthodes de géochronométrie : - datation de formations carbonatées par la spectrométrie gamma du déséquilibre des familles de l'uranium - datation RPE d'émail dentaire fossile uranifère*"

Thèse de 3ème cycle, Grenoble, 148 p.

• **MANKINEN et DALRYMPLE (1979) :**

" Revised geomagnetic polarity time scale for the interval 0-5 my BP"

Journal of Geophysical Research, 84, pp 615-626.

• **MARFUNIN A.S. (1979) :**

" *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*"
Springer verlag, Berlin, 352 p.

• **McPHERRON A. et SCHMIDT V. (1983) :**

" Palaeomagnetic dating at Isernia la Pineta"

in PERETTO C. et al. eds : "*Isernia la pineta : un accampamento piu antico di 700.000 anni*", Calderine editore, Bologne, pp 67-69.

• **MICHAUD L. (1987) :**

" Mururoa : vingt ans d'expérimentation"

Encyclopedia Universalis, 1987, pp 322-325.

• **MIKI T. et IKEYA M. (1978) :**

" Thermoluminescence and ESR dating of Akiyoshi stalactite"

Japanese Journal of Applied Physics, 17, pp 1703-1704.

• **MOLLESON T.I. (1981) :**

" The application of the principles of cave fossilization to relative dating problems with particular reference to the bone from the Caune de l'Arago at Tautavel"

in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. : "*Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits.*" Proceeding, prétirage, pp 659-676

• **MOLLESON T.I., OAKLEY K.P. et VOGEL J.C. (1972) :**

" The antiquity of the human footprints of Tana della Basura"

Journal of human evolution, 1, pp 467-471.

• **MOLODKOV A. (1988) :**

" ESR dating of quaternary shells : recent advances"

Quaternary Science Reviews, 7, pp 477-484.

• **MOORE W.S. (1982) :**

" Late Pleistocene sea level history"

in IVANOVICH M. et HARMON R.S. eds : "*Uranium series disequilibrium : applications to environmental problems*", Oxford University Press, Oxford, pp 481-496.

• **MORELLI N. (1890) :**

" Nota su due caverne recetomento explorate ad territorio di Toirano"

Bull. di paletnologia italiana, XVI, 1-2, pp 16-19.

• **OAKLEY K.P. (1980) :**

" Relative dating of the fossil hominids of Europe"

Bulletin of the British Museum of National History, 34, pp 25-46.

• **PALES L. (1960) :**

" Les empreintes de pieds humains de la "grotta della Basura"

Rivista di Studi Liguri, XXVI, n°1-4, pp 25-90.

• **PARKER R.B. et TOOTS H. (1970) :**

" Minor elements in fossil bone"

Geological Society American Bulletin, 81, pp 925-932.

• **PATOU M. (1984) :**

" *Contribution à l'étude des mammifères des couches supérieures de la grotte du Lazaret (Nice, Alpes-Maritimes). Méthodes et résultats paléontologiques et palethnologiques*"

Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 419 p.

• **PERETTO C., TERZANI C. et CREMASCHI M. eds (1983) :**

" *Isernia la pineta : un accampamento piu antico di 700.000 anni*" Calderine editore, Bologne.

• **PIEPENBRINK H. (1989) :**

" Examples of chemical changes during fossilization"
Applied Geochemistry, 4, pp 273-280.

• **PINOT J.P. (1980) :**

" Récifs"

Encyclopedia Universalis, 13, pp 1304-1038.

• **PIPERNO M., MALLEGGNI F. et YOKOYAMA Y. (1990) :**

" Découverte d'un fémur humain dans les niveaux acheuléens de Notarchirico (Venosa, Basilicata, Italie)"
Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, 311, II, pp 1097-1102.

• **POUPEAU G. et ROSSI A. (1985) :**

" Datations par résonance de spin électronique (RSE)"

in ROTH E. et POTY B. : "*Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels - Applications.*", CEA.

• **PRESCOTT J.R. et STEPHAN L.G. (1982) :**

" The contribution of cosmic radiation to the environmental dose for thermoluminescence dating - latitude, altitude and depth dependencies"

PACT, 6, pp 17-25.

• **PRESCOTT J.R. et HUTTON J.T. (1988) :**

" Cosmic ray and gamma ray dosimetry for TL and ESR"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 14, 1-2, pp 223-227.

• **PTAK M. (1975) :**

" Applications de la résonance paramagnétique électronique à l'étude des molécules biologiques"

Biochimie, 57, pp 483-503.

• **RADTKE U. et GRÜN R. (1988) :**

" ESR dating of corals"

Quaternary Science Reviews, 7, pp 465-470.

• **RADTKE U., HENNIG G.J., LINKE W. et MUNGERSDORF J. (1981) :**

"²³⁰Th/²³⁴U and ESR dating problems of fossil shells in Pleistocene marine terraces (Northern Latium, Central Italy)"

Quaternaria, 23, pp 37-50.

• **RADTKE U., MANGINI A. et GRÜN R. (1985) :**

" ESR dating of fossil marine shells"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 10, pp 879-884.

• **RAE A.M. et IVANOVICH M. (1986) :**

" Successful application of uranium series dating of fossil bone"

Applied Geochemistry, 4, pp 273-280.

• **RHODES E.J. et GRUN R. (1991) :**

" ESR behaviour of the paramagnetic centre at g=2.0018 in tooth enamel"

Ancient TL, 9, 2, pp 14-18.

• **RICQLES A. de (1980) :**

" Dents"

Encyclopedia Universalis, 5, pp 427-432.

• **ROSSI A. et POUPEAU G. (1989) :**

" Radiation-induced paramagnetic species in natural calcite speleothems"

Applied Radiation and Isotopes, 40, pp 1133-1137.

• **ROSSI A., POUPEAU G. et JEUNET A. (1992) :**

" On the nature of the asymmetric line in the ESR spectrum of irradiated bioapatites"

soumis à "*Bulletin of magnetic Research*"

• **ROSHOLT J.N. (1967) :**

" Open-system model for uranium-series dating of Pleistocene samples"

in "*Proceedings of the Symposium of radioactive dating methods and low-level counting*", Monaco, p 299.

• **ROUFOSSE A., RICHELLE L.J. et GILLIAM O.R. (1976) :**

" Electron spin resonance of organics free radicals in dental enamel and other calcified tissues"

Arch. Oral Biology, 21, pp 227-232.

• **ROUSSEAU L. (1992) :**

" Etudes physico-chimiques et minéralogique des planchers stalagmitiques du Pléistocène moyen. Caractérisation des composés organiques qui ont contribué à leur coloration"

Thèse de doctorat du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, 149 p.

• **SALA B. (1983) :**

" La fauna del giacimento di Isernia la Pineta : nota preliminare"

in PERETTO C. et al. eds : "*Isernia la pineta : un accampamento piu antico di 700.000 anni*", Calderine editore, Bologne, pp 71-79.

• **SCHMID E. (1972) :**

" *Atlas of animal bones for prehistorians, archaeologists and Quaternary geologists*"

Elsevier, Amsterdam, 159 p.

• **SCHWARCZ H.P. (1982) :**

" Applications of U-series dating to archaeometry"

in IVANOVICH M. et HARMON R.S. eds : "*Uranium series disequilibrium : applications to environmental problems*", Oxford University Press, Oxford, pp 302-325.

• **SCHWARCZ H.P. (1985) :**

" ESR studies of tooth enamel"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, 10, 4-6, pp 865-867.

• **SEBRIER M. (1977) :**

" Tectonique récente d'une transversale à l'Arc Egéen : le golfe de Corinthe et ses régions périphériques"

Thèse de troisième cycle, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay, 140 p. (non consulté, cité dans Keraudren et Sorel (1987)).

• **SEITZ M.G. et TAYLOR R.E. (1974) :**

" Uranium variations in a dated fossil bone series from Olduvai Gorge, Tanzania"

Archaeometry, 16, pp 129-135.

• **SEVINK J., HEBEDA E.H., PRIEM H.N.A. et VERSCHURE R.H. (1981) :**

" A note on an approximately 730.000 year old mammal fauna and associated human activity sites near Isernia, Central Italy"

Journal of Archeological Science, 8, pp 105-106.

• **SHACKLETON N.J. et OPDYKE N.D. (1976) :**

" Oxygen isotope and palaeomagnetic stratigraphy of core V28-239 late Pleistocene to latest Pleistocene"

Memory of Geological Society of America, 145, pp 449-464.

• **SHEN G. (1985) :**

" *Datations des planchers stalagmitiques des sites acheuléens en Europe par la méthode des déséquilibres des familles de l'uranium et contribution méthodologique*"

Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie CURIE, Paris VI, 162 p.

• **SKINNER A.F. (1983) :**

" Overestimate of stalagmitic calcite ESR dates due to laboratory heating"

Nature, 304, pp 152-154.

• **SKINNER A.F. (1988) :**

" Dating of marine aragonite by electron spin resonance"
Quaternary Science Reviews, 7, pp 461-464.

• **SKINNER A.F. (1989) :**

" ESR dosimetry and dating in aragonitic mollusks"
Applied Radiation and Isotopes, 40, pp 1081-1085.

• **SMITH B.W., SMART P.L. et SYMONS M.C.R. (1985) :**

" ESR signals in a variety of speleothem calcites and their suitability for dating"
Nuclear Tracks and Radiation Measurement, vol. 10, n°4-6, pp 837-844.

• **SMITH B.W., SMART P.L., FOX P.J., PRESCOTT J.R. et SYMONS M.C.R. (1989) :**

" An investigation of ESR signals and their related TL emission in speleothem calcite"
Applied Radiations and Isotopes, 40, pp 1095-1103.

• **STEARNS C.E. et THURBER D.L. (1965) :**

" Th-230 - U-234 dates of late Pleistocene marine fossils from the Mediterranean and Moroccan littorals"
Quaternaria, 7, pp 29-42.

• **SZABO B.J. et ROSHOLT J.N. (1969) :**

" Uranium-series dating of Pleistocene molluscan shells from southern California - an open system model"
Journal of Geophysical Research, 74, pp 3253-3260.

• **THURBER D.L., BROECKER W.S., POTRATZ H.A. et BLANCHARD R.L. (1965) :**

" Uranium series ages of Pacific atoll corals"
Science, 149, p 55-58.

• **TONGIORGI E. et LAMBOGLIA N. (1953) :**

" *Le grotte di Toirano.*"
 Itinerari Liguri, II.

• **VEEH H.H. et BURNETT W.C. (1982)**

" Carbonates and phosphates sediments"
 in IVANOVICH M. et HARMON R.S. eds : " *Uranium series disequilibrium : applications to environmental problems*", Oxford University Press, Oxford, pp 459-480.

• **VITA-FINZI C. et KING G.C.P. (1985) :**

" The sismicity, geomorphology and structural evolution of the Corinth area of Greece"
Philosophical Transactions of the Royal Society, London, A 314, pp 379-407.

• **WALTHER R., BARABAS M. et MANGINI A. (1992) :**

" Basic ESR studies on recent corals"
Quaternary Science Reviews, 11, pp 191-196.

• **WALTON A.J. et DEBENHAM N.C. (1987) :**

" Dating of palaeolithic calcite by TL : observation of spatial inhomogeneity"
PACT, 6, pp 202-208.

• **WILLIAMS C.T. (1989) :**

" Trace elements in fossil bone"
Applied Geochemistry, 4, pp 247-248.

• **WILLIAMS C.T. et MARLOW C.A. (1987) :**

" Uranium and thorium distributions in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania and Kanam, Kenya"
Journal of Archaeological Science, 14, pp 297-309.

• **WINTLE A.G. (1978) :**

" A TL dating study of some quaternary calcites : potential and problems"
Canadian Journal of Earth Science, 15, pp 1977-1986.

• **YOKOYAMA Y. (1987) :**

" Deux millions d'années de l'histoire de l'homme en Europe et ses datations"

Journal Asaki, Tokyo.

• **YOKOYAMA Y. et NGUYEN H.V. (1980) :**

" Direct non-destructive dating of marine sediments, manganese nodules and corals by high resolution gamma-ray spectrometry"

in GOLDBERG E.D. *et al.* eds : " Isotope marine chemistry", Tokyo, pp 259-289.

• **YOKOYAMA Y. et NGUYEN H.V. (1981) :**

" Datation directe de l'homme de Tautavel par la spectrométrie gamma non destructive du crane humain fossile Arago XXI"

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 292, série III, pp 741-744.

• **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"

in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. eds : " *Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits.*", Proceeding, pré tirage, pp 507-532

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

" Electron spin resonance (ESR) dating of fossil bones of the Caune de l'Arago at Tautavel"

in LUMLEY H. de et LABEYRIE J. eds : " *Absolute dating and isotope analysis in Prehistory - Methods and limits.*", Proceeding, pré tirage, pp 457-492.

• **YOKOYAMA Y., NGUYEN H.V., QUAEGEBEUR J.-P. et POUPEAU G. (1982) :**

" Some problems encountered in the evaluation of annual dose rate in the electron spin resonance dating of fossil bones"

PACT, 6, pp 103-115.

• **YOKOYAMA Y., QUAEGEBEUR J.P., BIBRON R. et LEGER C. (1983) :**

" ESR dating of paleolithic calcite : thermal annealing experiment and trapped electron life time"

PACT, 9, pp 371-379.

• **YOKOYAMA Y., BIBRON R., LEGER C. et QUAEGEBEUR J.P. (1985a) :**

" ESR dating of paleolithic calcite : fondamentale studies"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, vol. 10, n°4-6, pp 929-936.

• **YOKOYAMA Y., FALGUERES C. et QUAEGEBEUR J.P. (1985b) :**

" ESR dating of quartz from Quaternary sediments : first attempt"

Nuclear Tracks and Radiation Measurement, vol. 10, n°4-6, pp 921-928.

• **YOKOYAMA Y., SHEN G. et NGUYEN H.V. (1985c) :**

" Dating of stalagmitic carbonates and bones of the Basura cave at Toirano (Liguria, Italy) by the U-Th and U-Pa methods using alpha- and gamma- ray spectrometries"

Revue des Etudes Ligures, LI, n°4, pp 373-377.

• **YOKOYAMA Y., BIBRON R. et LEGER C. (1988) :**

" ESR dating of palaeolithic calcite : a comparison between powder and monocrystal spectra with thermal annealing"

Quaternary Science Reviews, 7, pp 433-438.

• **ZAVOISKY E. (1945) :**

" Spin magnetic resonance in paramagnetics"

Journal of Physics, USSR, 9, p. 245

• **ZELLER E.J., LEVY P.W. et MATTERN P.L. (1967) :**

" Geological dating by electron spin resonance."

Proceedings du "symposium on radioactive dating and low level counting" IAEA, Vienne, pp 531-540.

• **ZIMMERMAN D.W. (1971) :**

" Thermoluminescence dating using fine grains from pottery"

Archaeometry, 13, pp 29-52.