



**HAL**  
open science

# Dynamique de peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur : apport des datations par LA-ICP-MS des séries de l'uranium

Asmodee Galy

► **To cite this version:**

Asmodee Galy. Dynamique de peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur : apport des datations par LA-ICP-MS des séries de l'uranium. Histoire. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2022. Français. NNT : 2022BOR30048 . tel-04019804

**HAL Id: tel-04019804**

**<https://theses.hal.science/tel-04019804v1>**

Submitted on 8 Mar 2023

**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.

Université Bordeaux Montaigne

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE DES  
ARCHÉOMATÉRIAUX

**Dynamique de peuplement du Levant au  
Pléistocène moyen et supérieur**

*Apport des datations par LA-ICP-MS des séries de l'uranium*

Présentée et soutenue publiquement le 08 mars 2022 par

Asmodée GALY

Sous la direction de Norbert MERCIER et Christophe PECHEYRAN

*Membres du jury*

Isabelle CREVECOEUR, <i>Directrice de Recherche CNRS, Université de Bordeaux</i>	Rapporteur
Christophe FALGUERES, <i>Directeur de Recherche CNRS, Sorbonne Universités, MNHS</i>	Rapporteur
Pascale LOUVAT, <i>Ingénieure de Recherche CNRS (HDR), UPPA</i>	Examineur
Mina WEINSTEIN-EVRON, <i>Professeur émérite, Université de Haïfa (Israël)</i>	Examineur
Norbert MERCIER, <i>Directeur de Recherche CNRS, Université Bordeaux Montaigne</i>	Directeur
Christophe PECHEYRAN, <i>Ingénieur de Recherche CNRS (HDR), UPPA</i>	Directeur



# Remerciements

Je tiens dans un premier temps à adresser mes sincères remerciements à Norbert Mercier et Christophe Pécheyrans pour leur encadrement et l'accompagnement dans ce travail. Merci à eux de m'avoir pleinement intégré à leurs travaux de recherche. Merci Norbert d'avoir toujours été une oreille attentive malgré la distance, merci pour ta disponibilité, ta réactivité, et tes conseils toujours très avisés. Christophe, je te remercie pour ton écoute, ta confiance et ta pédagogie. Un grand merci à toi pour m'avoir initié au vaste monde de la chimie analytique, mais aussi de m'avoir pleinement intégrée à l'équipe laser. Merci à mes deux directeurs de m'avoir poussé à toujours garder de l'optimisme même pendant les périodes les plus difficiles et face à des instruments (un tout petit peu) capricieux.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci aux deux rapporteurs, Isabelle Crevecoeur et Christophe Falguères, en particulier pour nos échanges et discussions constructives qui dépassent le simple cadre de ce manuscrit. Merci également à Pascale Louvat et Mina Weinstein-Evron d'avoir accepté de partager leur expertise.

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre du projet RenHov grâce au soutien financier de la région Nouvelle-Aquitaine, à laquelle je suis personnellement particulièrement attachée. Aussi, je tiens à remercier tous les partenaires de ce projet qui ont contribué de près ou de loin à cette étude.

Je remercie tout particulièrement les équipes israéliennes non seulement pour leur confiance, mais aussi leur chaleureux accueil, et là aussi, leur pleine intégration dans leurs recherches. Encore une fois merci notamment à Mina Weinstein-Evron, Yossi Zaidner, Israël Hershkovitz, Ron Shimelmitz ou encore Maya Oron de m'avoir confié les échantillons traités dans cette étude. Ma gratitude va également à l'équipe du *Tinshemet Cave Project* pour leur accueil et ces moments partagés sous le soleil israélien. Je remercie également Daniella Bar-Yosef pour son aide quant à l'identification des spécimens récoltés sur le site de Tinshemet.

J'adresse un grand merci à Loïc Martin pour son aide et soutien régulier au cours de cette thèse. Merci en particulier de m'avoir offert des bases en statistique et codage, et d'avoir su faire preuve de pédagogie. Merci également à Chantal Tribolo pour son accompagnement depuis la première heure et son intérêt pour mon travail.

Je tiens ici à remercier particulièrement Edwige Pons-Branchu, pour le partage systématique de son expertise et ses conseils, mais également pour m'avoir fait parvenir différents échantillons de références. Un grand merci également à Matthieu Ribot pour nos échanges au sujet des coraux d'Aqaba, et surtout pour tes explications et ton aide quant à l'interprétation de ces données.

Un très grand merci à Fanny Claverie et Gaëlle Barbotin pour leur soutien et leur aide hebdomadaire, et bien plus encore.

J'adresse toute ma gratitude à Qingfeng Shao pour avoir accepté la tâche délicate de l'analyse liquide des coquilles d'œufs d'autruches issues du site de Misliya dans des délais très brefs.

Un immense merci à Bruno Boehrer, ingénieur de service sur le terrain pour ThermoScientific. Merci à lui pour sa disponibilité, et sa grande expertise sans laquelle les performances atteintes avec l'*Element XR* au cours de cette étude n'auraient pu être envisagées.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement Tiphaine Boiron pour l'aide à la préparation des échantillons. Merci à elle pour son esprit de partage et sa disponibilité.

Cette thèse a été pour moi une véritable aventure humaine. Aussi, j'adresse tous mes remerciements et ma gratitude à chaque personne rencontrée au cours de ces péripéties, et qui aura permis de près ou de loin d'enrichir cette expérience.

Je remercie plus généralement tout le personnel de mes deux laboratoires de rattachement, à savoir la toute nouvelle UMR Archéosciences-Bordeaux (ex-IRAMAT-CRP2A), mais également l'IPREM. Merci plus particulièrement à Yannick et Brigitte à Bordeaux pour leurs retours d'expériences. Merci également à François-Xavier, Ayed, ou encore Christelle pour leur accompagnement plus général lors de mon cursus universitaire, et pour m'avoir mené vers l'archéométrie. Du côté palois, je remercie du fond du cœur Fanny et Gaëlle pour leur accompagnement bien au-delà de ce travail de thèse. Un immense merci également à Hélène Tabouret pour son écoute et ses conseils, et pour m'avoir toujours fait sentir à ma place. Un grand merci également à Nagore et MCarmen pour leur accompagnement, leur amitié, leur aide, leur soutien. Merci aussi à Matthieu Boccas pour son aide et son accompagnement, notamment dans la datation du corail d'Aqaba.

Merci à tous mes collègues, doctorants ou non, d'avoir contribué à cette aventure, d'avoir été un soutien, un ami, ou d'avoir même juste partagé un café ou une bière avec moi. Ces années de thèse ont été pour moi l'occasion de rencontrer beaucoup de gens extraordinaires, qui ont pu devenir de véritables amis. Je ne saurai faire une liste exhaustive de ces personnes sans risquer d'en oublier une. Aussi, si nos chemins se sont croisés, merci à toi d'avoir partagé un bout de route. Merci également à toi qui es en train de lire ce manuscrit et qui participes donc à la vie et à la diffusion de celui-ci.

J'adresse mes remerciements plus personnels à Sa Majesté Océane Spinelli-Sanchez, qui du haut de son trône a su m'apporter un immense soutien depuis plusieurs années, mais aussi beaucoup de rigolade et de réconfort. Merci à elle pour tous ces moments (dont beaucoup autour de pâtes à la tomate) et, je l'espère, les futurs. Je remercie également du fond du cœur Aurore Méré. Merci à toi d'avoir su être là durant ces trois ans. Merci pour toutes ces petites choses et ces moments qui, aussi insignifiants puissent-ils paraître, ont à la longue forgé une belle amitié. Merci à toi de m'avoir aidé à porter fièrement les couleurs périgordines dans ces terres béarnaises !

Je finirai bien sur ces remerciements par mes proches, et ma famille, au sens large, et ceux qui ne sont malheureusement plus là pour voir l'aboutissement de ce travail. Je n'aurais jamais pu espérer un tel soutien de la part de vous tous, et ce bien au-delà de ce doctorat. Papa, Maman, je ne peux trouver les mots pour vous remercier à la hauteur de votre amour et votre investissement. Merci à vous de m'avoir toujours poussé à aller jusqu'au bout de ce que j'entreprends. Papa, merci de m'avoir toujours soutenu et encouragé, merci d'avoir toujours su être là quand il le fallait, et merci de m'avoir montré qu'il ne fallait pas avoir peur d'avancer. Ma très chère Maman, merci de m'avoir toujours montré l'exemple, et merci d'avoir su nous

passionner depuis toutes petites. Jamais je n'aurais pu envisager un jour de travailler dans ce domaine si je n'avais pas été bercé avec autant de douceur par les péripéties et les aventures de ma mère dans les grottes pyrénéennes.

J'exprime ici toute ma gratitude à mes deux grandes sœurs pour tout ce qu'elles ont toujours pu faire pour moi. Merci Salomé pour ta présence, tes conseils, mais aussi pour m'avoir montré la force dont quelqu'un peut être capable (au propre comme au figuré...). Merci également à Cassiopée de m'avoir initié au monde de la recherche, mais également guidé et soutenu, bien au-delà de ce doctorat. Merci à toi pour ton temps et tous tes conseils.

Enfin, mes plus tendres remerciements vont à mon très cher Valentin sans qui ce travail n'aurait probablement jamais abouti. Tu as su me guider jusque là. Merci pour ton accompagnement et ton soutien réellement sans faille. Merci de m'avoir poussé maintes fois à me dépasser, et d'avoir été un réel exemple d'acharnement et de persévérance. Merci d'avoir embelli tous ces moments du quotidien au cours de cette thèse.



# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : PEUPEMENT DU LEVANT AU PALEOLITHIQUE MOYEN .....</b>	<b>5</b>
I.    LE LEVANT AU CENTRE DES MIGRATIONS HUMAINES .....	5
a. <i>Le XIX<sup>ème</sup> siècle : point d’ancrage des recherches sur l’évolution humaine</i> .....	5
b. <i>L’émergence de l’Homme moderne</i> .....	7
c. <i>Le Levant vu au travers de fossiles majeurs</i> .....	8
d. <i>La place du Levant</i> .....	11
II.    SCHEMA D’EVOLUTIONS AU LEVANT : LES DONNEES ARCHEOLOGIQUES.....	13
a. <i>Les populations du Levant</i> .....	13
b. <i>Étude du matériel archéologique</i> .....	18
c. <i>Hypothèses et interrogations quant aux liens entre les populations du Paléolithique moyen</i> .....	22
III.    LA DATATION DES VESTIGES HUMAINS DU LEVANT .....	24
a. <i>Premières données de chronologies relatives</i> .....	24
b. <i>Les datations physico-chimiques</i> .....	26
c. <i>Datations et nouvelles données génétiques</i> .....	31
IV.    OBJECTIFS DE LA THESE .....	33
V.    BILAN DU CHAPITRE : .....	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	36
<b>CHAPITRE II : DATATIONS PAR LES SERIES DE L'URANIUM.....</b>	<b>45</b>
I.    PRINCIPES GENERAUX .....	45
a. <i>Historique</i> .....	47
b. <i>Chaînes de désintégration</i> .....	47
c. <i>Équation d’âge</i> .....	49
d. <i>Critères de validité</i> .....	50
e. <i>Pollutions détritiques et corrections</i> .....	51
f. <i>Le cas des systèmes ouverts</i> .....	53
II.    METHODOLOGIES USUELLES.....	59
a. <i>Développements méthodologiques</i> .....	59
b. <i>Développements récents de l’échantillonnage : analyse directe</i> .....	64
III.    DEFINITION DU PROBLEME ET APPROCHE METHODOLOGIQUE .....	70
a. <i>Spécificités des matériaux étudiés</i> .....	70
b. <i>Limites actuelles</i> .....	73
c. <i>Datation directe et imagerie</i> .....	74
IV.    BILAN DU CHAPITRE : .....	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	76
<b>CHAPITRE III : COUPLAGE FSLA SF-ICP-MS ET APPLICATION A L’IMAGERIE ISOTOPIQUE .....</b>	<b>81</b>
I.    PRESENTATION DU COUPLAGE FSLA-ICP-MS.....	81
a. <i>Principe général du couplage LA-ICP-MS</i> .....	82
b. <i>Système d’ablation laser femtoseconde</i> .....	88
c. <i>L’instrument SF-ICP-MS Element XR</i> .....	94
II.    ÉTUDE ET OPTIMISATION DE L’ECHANTILLONNAGE PAR ABLATION LASER .....	98
a. <i>Préparation des échantillons</i> .....	98
b. <i>Stratégie d’ablation</i> .....	99



c.	<i>Profils d'ablation</i> .....	99
d.	<i>Évaluation de l'impact du taux d'ablation sur la stabilité du plasma</i> .....	104
e.	<i>Choix du gaz vecteur</i> .....	106
f.	<i>Volume de la cellule d'ablation et temps de rinçage</i> .....	107
g.	<i>Résumé des paramètres d'ablation</i> .....	109
III.	MESURE DU RAPPORT D'ISOTOPES ULTRA-TRACES PAR SF-ICP-MS.....	110
a.	<i>Étude du fond</i> .....	110
b.	<i>Ajout de di-azote dans le plasma</i> .....	116
c.	<i>Calibration des détecteurs et temps mort</i> .....	117
d.	<i>Limites de détection</i> .....	121
e.	<i>Résumé des paramètres analytiques</i> .....	122
IV.	ÉVALUATION DES BIAIS DE MESURE.....	123
a.	<i>Fractionnement élémentaire</i> .....	123
b.	<i>Mesure du biais de masse</i> .....	124
c.	<i>Taux d'oxydes</i> .....	125
d.	<i>Sensibilité en abondance</i> .....	126
e.	<i>Résumé des conditions opératoires et performances</i> .....	126
V.	DU SPECTROMETRE A L'IMAGERIE : METHODOLOGIE POUR L'IMAGERIE 2D.....	128
VI.	COMPARAISON INSTRUMENTALE : PRESENTATION ET PERFORMANCES DE L'ICP-MS/MS AGILENT 8900.....	132
a.	<i>Présentation de l'Agilent 8900</i> .....	132
b.	<i>Évaluation de la sensibilité</i> .....	133
c.	<i>Évaluation des blancs</i> .....	134
d.	<i>Bilan de la comparaison Element XR et Agilent 8900</i> .....	135
VII.	BILAN DU CHAPITRE.....	136
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	137

#### **CHAPITRE IV : DATATIONS U-TH PAR IMAGERIE FSLA-SF-ICP-MS : TRAITEMENT DES DONNEES ET VALIDATION DE LA METHODE..... 141**

I.	TRAITEMENT D'IMAGE : GENERALITES.....	141
a.	<i>Pourquoi un traitement d'image ?</i> .....	142
b.	<i>Les étapes du traitement d'image</i> .....	143
II.	TRAITEMENT DE L'IMAGERIE U-TH.....	144
a.	<i>Traitement initial des données : reconstitution des images et pré-traitements</i> .....	144
b.	<i>Identification des ROI et segmentation</i> .....	153
III.	CALCULS FINAUX ET CORRECTIONS.....	161
a.	<i>Intégration des données</i> .....	161
b.	<i>Corrections des signaux</i> .....	161
c.	<i>Calcul des erreurs associées</i> .....	164
d.	<i>Calcul d'âge par tirage Monte-Carlo</i> .....	166
IV.	VALIDATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL PAR CROISEMENT DE METHODES.....	167
a.	<i>Échantillon de corail - Aqaba 13</i> .....	167
b.	<i>Spéléothèmes pauvres en uranium</i> .....	175
V.	DISCUSSION.....	181
a.	<i>Précision et répétabilité des données</i> .....	181
b.	<i>Interprétation des âges U/Th</i> .....	183
c.	<i>Limitations de l'approche par imagerie</i> .....	184
VI.	BILAN DU CHAPITRE.....	186
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	187

**CHAPITRE V : APPLICATION DE LA DATATION U-TH PAR IMAGERIE FSLA-SF-ICP-MS A L'ETUDE DU PALEOLITHIQUE MOYEN DU LEVANT..... 189**

I.	SKHUL CAVE .....	189
a.	<i>Le gisement</i> :.....	189
b.	<i>Échantillon étudié</i> :.....	193
c.	<i>Traitement des images et observations</i> :.....	195
d.	<i>Discussion et interprétation des données</i> .....	197
II.	TINSHEMET .....	203
a.	<i>Le gisement</i> :.....	203
b.	<i>Présentation des échantillons</i> :.....	205
c.	<i>Datation des concrétions calcaires</i> : .....	209
d.	<i>Datation des coquilles d'escargots</i> : .....	213
III.	MISLIYA.....	226
a.	<i>Le gisement</i> :.....	226
b.	<i>Présentation des échantillons</i> :.....	229
c.	<i>Imagerie isotopique : observation et traitements</i> .....	231
d.	<i>Limites de l'approche par imagerie</i> .....	239
e.	<i>Analyses complémentaires par voie liquide</i> :.....	241
f.	<i>Interprétation des données dans le contexte archéologique</i> :.....	246
IV.	NESHER RAMLA .....	248
a.	<i>Le gisement</i> :.....	248
b.	<i>Présentation des échantillons</i> :.....	251
c.	<i>Résultats de l'imagerie isotopique</i> :.....	253
d.	<i>Interprétation des données</i> :.....	259
V.	BILAN DU CHAPITRE .....	261
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	262

**CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES ..... 267**

**ANNEXES..... I**

I.	DATATIONS ABSOLUES DISPONIBLES POUR LES PRINCIPAUX SITES PALEOLITHIQUES DU LEVANT .....	I
II.	DETAILS DES DONNEES PAR ROI POUR SALAM 12 ET BC01 .....	XII
III.	ACRONYMES ET ABREVIATIONS .....	XIII

**LISTE DES FIGURES.....XV**

**LISTE DES TABLEAUX.....XIX**



# Introduction

Le Pléistocène moyen et supérieur est une période charnière dans l'évolution humaine, témoin de changements globaux en matière de groupes humains, ainsi que de développements comportementaux et sociaux culturels uniques. Plus particulièrement, le Paléolithique moyen qui est marqué par l'émergence d'un ensemble d'industries lithiques qui diffèrent sensiblement de celles qui les ont précédées au Paléolithique inférieur, est un point d'ancrage pour la recherche sur l'évolution humaine. Cette période a aussi été le témoin du rayonnement puis de la disparition, selon des modalités qui sont encore mal cernées, de différentes espèces humaines, menant finalement à la primauté d'*Homo sapiens* au Paléolithique supérieur.

Cette étude s'intéresse plus particulièrement au Levant, qui constitue un corridor naturel entre différents continents, et donc un lieu de passage important pour des populations issues d'Afrique et connaissant une expansion vers l'Eurasie. La diversité et la richesse des vestiges tant archéologiques que paléoanthropologiques mis au jour dans ces contrées font de cette région un terrain particulièrement propice à l'étude des dynamiques de peuplement, et des relations entre groupes humains. La particularité du Levant repose sur la découverte de nombreux vestiges humains au cours du dernier siècle. Ceux-ci possèdent des caractères physiques parfois dissemblant, ce qui en fait des représentants de différentes espèces (dont *Homo sapiens* et Néandertal). Pour autant, ces restes humains sont parfois associés à des traditions régionales communes (techniques et culturelles). En parallèle, des études génétiques récentes indiquent qu'une vague d'*Homo Sapiens*, originaires d'Afrique, aurait diffusé vers l'Europe il y a environ 220 ka, rendant possibles des brassages et des échanges génétiques avec d'autres espèces, à l'instar de Néandertal.

Face à ces considérations, l'ambition de ce travail est de développer de nouveaux outils afin de mieux cerner les dynamiques de peuplement de ces populations, et leurs possibles interactions durant le Pléistocène moyen et supérieur. Ces questionnements quant à la contemporanéité possible des populations reconnues reposent en grande partie sur notre capacité à dater les vestiges qu'elles ont laissés, afin de retracer la chronologie de leur présence au Levant.

Depuis les années 1980, la chronologie des sites paléolithiques du Levant a largement été appréhendée au travers de l'application des méthodes de datation paléodosimétriques : thermoluminescence (TL) pour la datation de silex chauffés, luminescence stimulée

optiquement (OSL) pour celle de sédiments blanchis, ou encore résonance paramagnétique électronique (ESR) pour celle des dents. La mise en œuvre de ces méthodes a constitué une avancée majeure dans l'étude des gisements paléolithiques du Levant en contribuant à une meilleure définition du cadre chronologique général de cette région. Néanmoins, ces datations, bien qu'elles soient considérées comme très robustes, présentent un certain nombre de limites dues, essentiellement, aux nombreux paramètres sur lesquels elles reposent et à quelques hypothèses fortes. Ces dernières influencent notamment de manière non négligeable la précision des âges obtenus par les méthodes paléodosimétriques, souvent voisines de 10 à 15 %. Ainsi, à ce jour, même si la chronologie des fossiles humains du Levant est globalement établie, les incertitudes liées aux datations paléodosimétriques permettent difficilement d'évaluer leur contemporanéité et/ou leurs liens de filiation.

En parallèle, les méthodes de datation radiométriques, en particulier celles reposant sur les séries de l'uranium, ont nettement moins été exploitées bien qu'elles soient, en principe, applicables à une très large variété de matériaux, allant des spéléothèmes et des concrétions calcaires aux biominéraux tels que les dents et les coquilles en tout genre. La désaffection vis-à-vis de ces matériaux, qui sont pourtant particulièrement abondants dans les sites archéologiques, est en grande partie liée à la nature des protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser de telles datations. Ceux-ci sont en effet souvent invasifs et peinent à prendre en compte les phénomènes de diagenèse (modification de structure, incorporation ou perte de radioéléments, etc.) que subissent ces matériaux durant leur enfouissement. Pour la méthode de datation Uranium-Thorium (U-Th), ces phénomènes conduisent souvent à l'obtention d'âges minimums. Par ailleurs, les techniques couramment employées ne permettent pas d'acquérir des informations sur les conséquences des processus de diagenèse ce qui ne permet pas, ou très difficilement, d'évaluer la pertinence et la fiabilité d'un résultat.

L'objectif de ce travail est de contourner ces problèmes en mettant en œuvre une méthodologie novatrice pour la datation par les séries de l'uranium des biominéraux et des concrétions carbonatées. Palliant les principales limitations imposées par les protocoles actuels, le but est de mettre en place une approche applicable aux matériaux précédemment cités qui se caractérisent souvent par une petite taille, une forte complexité à l'échelle millimétrique, et/ou de faibles concentrations en uranium. La particularité de cette méthodologie est d'approcher le matériau grâce à la production d'images isotopiques obtenues à l'aide d'un ICP-MS à très haute sensibilité (SF-ICP-MS), couplé pour l'échantillonnage à une ablation laser femtoseconde à

haute cadence de tir. Cet outil, qui est aujourd'hui encore unique au monde, permet ainsi de révéler toute la complexité d'un matériau avec une résolution spatiale à ce jour inégalée.

Ce travail constitue l'un des axes du projet de recherche RenHov (financé par la Région Nouvelle-Aquitaine) dont l'ambition est de revisiter et de préciser les origines de l'Homme au Proche-Orient. Aussi cette étude a été réalisée dans le cadre d'une bourse de thèse attribuée par la région Nouvelle-Aquitaine pour le développement et la mise en œuvre d'outils novateurs pour la chronologie, en collaboration avec l'Université Bordeaux Montaigne (Archéosciences Bordeaux [anciennement IRAMAT-CRP2A]) et de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (IPREM).

Ce manuscrit de thèse est subdivisé en cinq chapitres. Le premier ancre cette étude dans la problématique des dynamiques de peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur. L'histoire des découvertes qui y ont été faites, leur interprétation et les questions en suspens sont ainsi présentées. Les datations disponibles pour ces gisements sont aussi introduites, ainsi que leurs limites, afin de présenter le cadre chronologique tel qu'il était connu au début de ce travail et aussi, pour mieux cerner ses lacunes.

Le deuxième chapitre est un état de l'art sur la pratique de la datation par les séries de l'uranium, et plus précisément sur les datations U-Th. Cette partie présente ainsi la théorie sur laquelle repose cette méthode, quelques applications potentielles, mais aussi les différents verrous technologiques auxquels les chercheurs sont confrontés lorsqu'ils la mettent en œuvre. Ce chapitre met aussi en avant les nombreuses possibilités de datation offertes et les défis technologiques auxquels nous avons cherché à faire face.

Le troisième chapitre amorce le travail expérimental réalisé au cours de cette thèse, et plus particulièrement le développement méthodologique réalisé. Celui-ci introduit en détail le couplage utilisé (Fs-LA SF-ICP-MS) qui, aujourd'hui, n'a pas d'équivalent en termes de performances analytiques. Une attention particulière est portée à la maîtrise et à l'optimisation de toute la chaîne analytique afin de définir les conditions opératoires optimales à la détection d'ultra-traces (au niveau du ppt (fg/mg), voire moins) réalisée pour un échantillonnage de très faible masse (de l'ordre du mg).

Le chapitre suivant a pour but d'explicitier le traitement des images isotopiques : concrètement, comment extraire les informations et exploiter au mieux les données acquises grâce à l'imagerie ? Ce chapitre développe plus particulièrement les étapes de traitement développées et programmées sous le logiciel ImageJ. Il est finalement complété par la

démonstration de l'efficacité du protocole développé, efficacité qui est évaluée à partir d'échantillons de référence préalablement datés par la méthode U-Th traditionnelle (par voie chimique). Certains résultats de ce chapitre et du chapitre précédent font l'objet d'une publication actuellement sous presse dans le journal *Analytical Chemistry* de l'American Chemical Society.

Ce manuscrit se termine par l'application de l'approche par imagerie à divers matériaux (des spéléothèmes, des coquilles d'escargots, des coquilles d'œufs d'autruche et des dents) provenant de plusieurs sites levantins. La chronologie des sites de Skhul, Tinsmet, Misliya et Nesher Ramla, ayant tous livré des fossiles humains associés à des industries lithiques du Paléolithique moyen, est ainsi discutée au regard des nouveaux résultats produits. Une partie des résultats obtenus sur le site de Nesher Ramla a été intégrée à l'article de Zaidner *et al.* dans la revue *Science* en juin 2021.

Finalement, ces cas d'étude démontrent à la fois l'intérêt et les nombreuses possibilités offertes par l'imagerie isotopique pour les datations U-Th, mais aussi ses limites actuelles qui ouvrent dès à présent de nouvelles perspectives de recherche.

# Chapitre I : Peuplement du Levant au Paléolithique moyen

Ce premier chapitre est une introduction au contexte archéologique de notre travail. L'objectif est de souligner la complexité des problématiques propres au peuplement du Levant, l'intérêt de son étude et les enjeux plus généraux.

La première partie de cet état de l'art sera consacrée à la mise en contexte des découvertes réalisées au Levant, liées aux problématiques plus générales de l'émergence d'*Homo Sapiens*. Nous montrerons l'importance du cadre interprétatif dans la réception des découvertes anthropologiques majeures, mais également la place centrale du Levant, tant d'un point de vue géographique que dans l'historique de ces recherches. Nous passerons ensuite en revue les principales données archéologiques acquises au Levant au cours du dernier siècle, et les questions qui en émanent. Finalement, nous nous attarderons plus spécialement sur la définition actuelle de la chronologie des principaux vestiges du Paléolithique moyen du Levant. Nous verrons la révolution qu'a été l'application des datations absolues pour l'étude de ces peuplements, mais aussi les limites auxquelles celles-ci doivent aujourd'hui faire face. La fin de ce chapitre sera alors l'occasion de préciser les objectifs de cette thèse, et la démarche adoptée.

## I. Le Levant au centre des migrations humaines

S'il est certain que la recherche sur l'évolution humaine a connu des avancées considérables ces dernières décennies, elle est le résultat de découvertes successives et d'une transformation non seulement des pensées, mais aussi des moyens de cette recherche. L'étude du peuplement du Levant tire profit de sa place centrale dans cette dynamique.

### a. Le XIX<sup>ème</sup> siècle : point d'ancrage des recherches sur l'évolution humaine

L'étude de la Préhistoire prend sa source dans l'archéologie européenne du XIX<sup>ème</sup> siècle avec notamment le concept suranné d'*Âge de Pierre*. Les recherches s'articulent



alors autour de la reconstruction de l'arbre phylétique de l'Homme avec, pour but principal, une meilleure compréhension de l'évolution humaine. Si cet objectif est toujours d'actualité aujourd'hui, c'est qu'il reflète une grande complexité puisqu'il s'agit de comprendre à la fois quelles évolutions entrent en jeu (sur le plan culturel, morphologique, sociétal...), mais aussi de quelles humanités il est question. En effet, si le sens premier du mot « humain » est « animal appartenant au genre *Homo* » - genre qui serait apparu il y a environ 2,5 Ma —, ce champ d'étude prend une importance toute particulière pour les périodes du Pléistocène moyen et supérieur, c'est-à-dire couvrant les derniers 300 à 400 milliers d'années. En particulier, le Pléistocène moyen apparaît comme une période charnière dans l'arbre phylétique de l'Homme puisque cette période est, entre autres, le théâtre du développement puis de la disparition selon des modalités qui sont encore mal comprises (Golovanova *et al.*, 2015; Hublin, 2012; Klein, 2009; Tzedakis *et al.*, 2007; Valet and Valladas, 2010; Wolff and Greenwood, 2010) de différentes espèces d'*Homo*, menant finalement à la primauté d'*Homo sapiens* dans la seconde partie du Pléistocène supérieur.

Le processus fondamental de reconstruction de l'arbre phylétique de l'Homme est d'apparence aisée<sup>1</sup> : placer les fossiles humains les uns par rapport aux autres dans un cadre chronologique afin de faire naître une généalogie. Néanmoins, l'une des difficultés principales de cet exercice est qu'il reste subordonné aux découvertes d'une part, aux outils d'analyse d'autre part, mais aussi aux cadres interprétatifs dans lesquels ils s'inscrivent. Ainsi le support d'étude n'est jamais complet. Malgré ces écueils, le but est de mettre en exergue toutes ressemblances, évolutions, adaptations possibles, ou dissemblances.

Avec le développement des études et de l'intérêt pour les périodes préhistoriques, le XIX<sup>ème</sup> siècle et les théories de l'évolution ont logiquement constitué le point d'ancrage de ces réflexions. Alors que ce débat se plaçait d'abord sous un prisme philosophique, quant au développement et au devenir de cette espèce dominante qu'est l'Homme, les découvertes de la fin de ce siècle ont fait entrer ces palabres sur la scène anthropologique (Delisle, 2000).

La découverte de l'Homme de Java par Eugène Dubois en 1891 (Dubois, 1896, 1894) et la réception de cette découverte par la communauté scientifique sont une illustration claire de ce glissement théorique vers des questionnements plus anthropologiques, mais aussi de l'influence des cadres interprétatifs. En effet, suite à sa découverte, Dubois a attribué ces fossiles à un primate se rapprochant de l'Homme, plus qu'à un Homme se rapprochant des

---

<sup>1</sup> En 2000, Richard Delisle met en avant l'analogie entre le processus de reconstruction de l'arbre phylétique de l'Homme et l'assemblage des pièces d'un puzzle, chaque fossile découvert devant être assemblé l'un à l'autre comme des pièces, sans pour autant savoir si toutes ces pièces sont connues (Delisle, 2000).

primates (Theunissen, 1989). Ceci désigna ainsi les primates comme cadre de référence, face à la lacune de fossiles représentatifs de l'évolution humaine. Plusieurs dizaines d'années seront dès lors nécessaires pour faire évoluer ce cadre interprétatif, ce qui arrivera finalement grâce aux découvertes majeures de la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle qui viendront enrichir les preuves d'une évolution de l'Homme. Ces cadres interprétatifs se transformeront également grâce au bond méthodologique des outils d'investigation qui apporteront davantage indices permettant la classification de ces fossiles, comme la chronologie. Ces évolutions de la recherche conduiront ainsi à requalifier cet Homme de Java comme étant l'un des premiers représentants du genre *Homo*, bien plus proche d'*Homo Sapiens* que ce qui avait été initialement imaginé.

Cet exemple, bien qu'anecdotique, nous pousse à prendre du recul vis-à-vis des données présentées, mais également à entrevoir de nouvelles solutions pour aider à ce processus de reconstruction non seulement phylétique, mais également chronologique.

#### b. L'émergence de l'Homme moderne

L'origine de l'Homme moderne, ici désigné plus généralement par le terme *Homo Sapiens*, pose la question de la définition de cette « modernité », afin de cerner clairement le cadre interprétatif employé. Deux visions distinctes de la modernité sont défendues aujourd'hui : l'une comportementale, l'autre biologique.

La première est issue des sciences cognitives et de l'étude des vestiges matériels des populations passées. Ainsi, deux points sont communément admis lorsqu'il s'agit de comportement moderne chez l'Homme. Tout d'abord, le développement de ces comportements est corrélé au développement de capacités cognitives particulières, à l'instar de l'abstraction (Conard, 2010 ; Dayet, 2012). Sur le plan archéologique, ces changements sont visibles essentiellement au travers des vestiges préservés qui nous sont parvenus et qui, temporellement, sont généralement associés à la transition entre le Paléolithique moyen et supérieur en Europe, et au *Middle Stone Age* en Afrique (Conard, 2008; Mcbrearty and Brooks, 2000).

La définition biologique de la modernité est quant à elle moins bien cernée temporellement, en partie car elle peut être remise en question par toute nouvelle découverte. En effet, nombre d'études permettent aujourd'hui de dresser le portrait d'*Homo Sapiens* (Pearson, 2008; Stringer, 2016; Tattersall and Schwartz, 2008) dont les marqueurs les plus souvent évoqués sont, entre autres, les caractéristiques de la globularité crânienne, la microstructure dentaire (Arsuaga *et al.*, 2015 ; Lieberman *et al.*, 2002 ; Smith *et al.*, 2012), ou

encore les particularités du tronc et du bassin. Ces traits anatomiques se retrouvent chez bon nombre de fossiles préhistoriques découverts sur différents continents. Bien qu'elle fût discutée un temps (voir McBrearty et Brooks, 2000), l'origine africaine d'*Homo Sapiens* est toutefois aujourd'hui acceptée par une grande partie de la communauté scientifique (Conard *et al.*, 2015, 2014 ; Picq, 2003 ; Stringer, 2016 ; Will *et al.*, 2016). Néanmoins, des caractères perçus comme étant « mixtes », entre archaïsme et modernité, sont souvent relevés, soulignant l'aspect évolutif de cette anatomie, mais également la diversité des populations à l'échelle supra-régionale. L'attribution chronologique parfois incertaine de ces vestiges, en plus de leur rareté, ajoute à la difficulté de reconstruction de l'arbre phylétique de l'homme, créant ainsi des biais non négligeables dans l'étude de cette modernité, tant au niveau spatial que temporel.

Ces discussions prennent un écho tout particulier au Levant où des découvertes de restes humains ayant des caractères physiques dissemblants ont été faites (Garrod and Bate, 1937; Hershkovitz *et al.*, 2021, 2018). Se pose alors la question de l'origine des caractères modernes retrouvés dans cette région, mais également celle des causes de la disparition de caractères plus archaïques.

### c. Le Levant vu au travers de fossiles majeurs

Les questions de l'origine de l'homme anatomiquement moderne, ici désigné sous le terme d'*Homo Sapiens*, et de sa dispersion sont toujours vivement débattues. La théorie d'une origine africaine de cette population (« l'Ève africaine », ou encore l'« *Out of Africa* ») est néanmoins globalement admise, mettant en avant une source unique pour *Homo sapiens* à l'échelle du continent africain, puis des mouvements migratoires vers l'Europe et l'Asie, l'amenant finalement à supplanter les populations locales. Les fossiles de Jebel Irhoud au Maroc, ou encore d'Omo Kibish en Éthiopie, attestent cette présence précoce d'*Homo Sapiens* en Afrique (Hublin *et al.*, 2017 ; McDougall *et al.*, 2005 ; Richter *et al.*, 2017) il y a plus de 200 ka, même si la source « unique » est aujourd'hui discutée. Les récentes études sur le génome humain et son origine vont également dans le sens d'une origine africaine de ces populations (Mallick *et al.*, 2016 ; Reyes-Centeno *et al.*, 2015 ; Schlebusch *et al.*, 2017). Nombre de fossiles humains semblent ainsi attester l'expansion d'*Homo sapiens* hors d'Afrique, sur de relativement faibles distances comme à Al Wusta en Arabie Saoudite, avec des vestiges datés de 85 ka environ (Groucutt *et al.*, 2018), mais aussi sur des distances bien plus conséquentes comme ceux de la grotte de Fuyan au sud de la Chine qui datent de la même époque (80 ka) (Liu *et al.*, 2015 ; Michel *et al.*, 2016). Dans d'autres lieux, c'est l'association de vestiges

archéologiques et d'industries lithiques traditionnellement associées à *Homo sapiens* qui permettent d'envisager leur présence, sans pour autant que des fossiles humains aient été découverts (Clarkson *et al.*, 2017 ; Groucutt *et al.*, 2015).

Depuis les années 1930, il est admis que c'est au Levant que la plus ancienne présence d'*Homo Sapiens* hors d'Afrique est attestée. Cette aire géographique correspond aux territoires bordés à l'Ouest par la Méditerranée, au Sud par les déserts de la péninsule arabique, et au Nord-Nord-Est par les monts anatoliens (figure I-1). Pendant de nombreuses années, les sites de Skhul et Qafzeh, tous deux ayant livré des fossiles datés du MIS 5 (*Marine Isotope Stage 5*), ont constitué des indices solides en faveur d'une dynamique sud-nord, entre le continent africain et le Levant. Ce stade isotopique, interglaciaire en Europe, mais caractérisé au Levant par une forte humidité, aurait permis une migration vers le Nord rendue plus aisée pour les populations africaines, de par un recul conséquent des déserts à l'instar du Néguev (Frumkin *et al.*, 2011 ; Kiro *et al.*, 2017 ; Vaks *et al.*, 2007).

Ces sites interrogent par ailleurs la temporalité de cette sortie d'Afrique. Fut-elle unique et brève, ou bien, comme l'avancé Delson (2019), les premiers fossiles connus d'*Homo sapiens* hors d'Afrique ne seraient-ils pas le résultat de multiples phases de dispersion, la plupart avortées pour des raisons encore mal comprises, avant une réelle supplantation des populations locales ? (Delson, 2019)

De plus, si cette sortie d'Afrique est attestée il y a au moins 100 ka, la question de la contemporanéité d'*Homo sapiens* avec d'autres groupes humains sur certains territoires doit être soulevée, avec, en particulier, la rencontre potentielle au Levant entre *Homo sapiens* et l'Homme de Néandertal. En effet, depuis plusieurs dizaines d'années, la présence de Néandertal est attestée très largement en Eurasie, sur une zone géographique s'étendant au moins de la péninsule ibérique jusqu'à l'Asie de l'ouest, ainsi que jusqu'au sud sibérien (Krause *et al.*, 2007). Les plus anciennes traces de ces populations remonteraient ainsi à 400 ka sur le site de la Sima de los Huesos (Arsuaga *et al.*, 2014) et leur présence en Europe de l'Est et au Levant semble attestée jusqu'au Pléistocène supérieur, comme le montre l'exemple du site de Kébara, sur le mont Carmel, avec des restes néandertaliens datés entre 48 et 60 ka (Valladas *et al.*, 1987).



Figure I-1 : Vue satellite large du Levant actuel, bordé à l'Ouest par la Méditerranée, au Sud par les déserts de la péninsule arabique, et au Nord-Nord-Est par les monts anatoliens. Base World Heritage Center.

Même si cette contemporanéité entre populations néandertaliennes et *Homo Sapiens* n'a jamais pu être attestée anthropologiquement sur un même gisement, la question de leur rencontre reste donc un point crucial. Ces interrogations sont plus particulièrement légitimées par la contemporanéité, au Pléistocène, de ces populations sur des aires géographiques très restreintes.

Ainsi, ces dernières années, ce débat s'est complexifié encore un peu plus avec la découverte de fossiles humains, potentiellement contemporains de la période correspondant à la sortie d'Afrique d'*Homo sapiens*, et qui sont présentés par leurs inventeurs comme de nouvelles espèces, certaines géographiquement très proches des territoires auparavant associés à *Homo sapiens* ou Néandertal. Citons, à titre d'exemple, l'Homme de Denisova. Bien que l'unique preuve archéologique de sa présence soit attestée sur les monts Altaï en Sibérie, l'étude

de son ADN suggérerait une implantation plus large en Asie orientale (Krause *et al.*, 2007). La question de sa contemporanéité avec des formes plus archaïques de représentants du groupe *Homo*, à l'instar d'*Erectus*, pourrait ainsi être envisagée bien que les plus récents représentants de cette espèce ne soient, à l'heure actuelle attestés que dans des contrées bien éloignées de l'Asie, notamment en Asie du Sud Est (Rizal *et al.*, 2020).

Finalement, le point central de ce débat est donc de mieux cerner les aires de répartition des différentes espèces d'*Homo*, ce qui est évidemment intimement lié à l'état des découvertes réalisées sur ces territoires. Il est en outre primordial d'affiner au mieux leur position chronologique afin de pouvoir déceler la moindre contemporanéité potentielle, en plaçant au mieux dans l'espace et le temps les pièces du puzzle pour tenter de reconstruire l'arbre phylétique des populations du passé.

#### d. La place du Levant

Au sein des débats sur la sortie d'*Homo sapiens* d'Afrique, mais aussi de sa possible rencontre avec d'autres représentants du genre *Homo*, le Levant tient une place centrale.

##### 1) *Approche spatiale :*

Tout d'abord, dans une approche globale, le territoire du Levant constitue un corridor terrestre naturel et unique entre l'Afrique et l'Eurasie. Ainsi, il est un espace contraint pour des populations venues d'Afrique dans une dynamique de dispersion vers de nouveaux territoires. Pour certains (ex. Shea, 2003a), les éléments naturels constituant ce territoire, placés dans un alignement nord-sud, auraient même pu encourager les mouvements de populations entre le Sud et le Nord, à l'instar de la vallée du Rift du Jourdain ou encore la chaîne de montagnes de l'Anti-Liban.

En outre, ce territoire offre une grande variété d'écosystèmes grâce à la proximité de la mer Méditerranée, aux paysages vallonnés, mais également aux plaines serties de montagnes. Cette région se caractérise tout particulièrement par des paysages mêlant zones forestières, steppiques et même parfois désertiques, liées aux forts reliefs le long du Jourdain. Cette caractéristique aurait ainsi pu faciliter l'adaptation progressive de populations venues d'Afrique à des paysages plus humides et plus froids. Dès lors, le climat doux et humide du Levant, durant

le Pléistocène moyen et supérieur, associé à des ressources alimentaires et matérielles diverses et abondantes, en ont fait un territoire aisément exploitable par l'Homme (Shea, 2003a).

## 2) *La recherche en Préhistoire au Levant :*

Plus d'une centaine de sites archéologiques dans lesquels ont été découvertes des industries du Paléolithique moyen ont été mis au jour au Levant, durant le dernier siècle. Ces sites se situent principalement dans le sud de la Turquie, et dans plusieurs pays voisins : au Liban, en Syrie, en Jordanie, en Israël, mais aussi en Égypte (désert du Sinàï). Plus particulièrement, la découverte et l'étude des vestiges du Wadi el-Mughara, en Israël, ont constitué un élément décisif pour la recherche sur l'évolution humaine. En effet, les fouilles menées au mont Carmel dans les années 1920 et 1930, par Garrod sur le site de Tabun et McCown sur celui de Skhul, mais également en parallèle, les fouilles de Neuville sur le site de Qafzeh en Galilée ont livré une très grande quantité de vestiges archéologiques associés à des industries du Paléolithique moyen (figure I-2). Finalement, les recherches de Turville-Petre dans la grotte de Zuttiyeh près du lac de Tibériade livrent quant à elles des vestiges Acheulo-Yabrudiens. De plus, ces fouilles ont toutes conduit à la découverte de restes humains aux caractères morphologiques très variables. Depuis près d'un siècle, ces vestiges humains font l'objet d'études approfondies et leur interprétation a sensiblement évolué au fil du temps suite à diverses avancées, non seulement dans le domaine de l'anthropologie, mais aussi dans celui des sciences qui gravitent autour de l'archéologie, à l'instar de la géochronologie. Dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, de nombreux programmes pluridisciplinaires se sont ainsi focalisés sur l'étude des vestiges levantins et ont conduit dans certains cas à la reprise des fouilles (ex. Zuttiyeh) et à la fouille de nouveaux gisements importants, à l'instar de ceux de Kébara et Amud.

Aujourd'hui, les sites du Paléolithique moyen du Levant jouent un rôle majeur dans la recherche sur l'évolution humaine, car cet ensemble est considéré comme le plus complet et le plus convaincant qui atteste un peuplement de l'Eurasie par *Homo sapiens*, bien avant 70 ka (Ekshtain and Tryon, 2019). De plus, la variabilité des restes humains trouvés au sein d'un territoire dont la surface est somme toute assez limitée, et parfois même à seulement quelques centaines de mètres les uns des autres, interroge sur la contemporanéité de ces populations. Cet intérêt est en outre renforcé par de récentes découvertes, très médiatisées et relayées par de grandes revues scientifiques (Herskovitz *et al.*, 2021, 2018, 2015 ; Zaidner *et al.*, 2021), qui

ne manquent pas de toucher une très grande partie de la communauté scientifique, mais également un très large public de profanes.

## II. Schéma d'évolutions au Levant : les données archéologiques

---

Les vestiges archéologiques du Paléolithique moyen du Levant constituent un ensemble exceptionnel, unique au monde. Nous présenterons ici les principales découvertes relatives aux restes humains, ainsi que les principaux questionnements qui s'y rattachent. Les industries lithiques et leurs traits culturels seront également brièvement présentés, et nous évoquerons les principales hypothèses archéologiques et anthropologiques qui furent défendues pour expliquer le peuplement de cette région au Pléistocène moyen et supérieur.

### a. Les populations du Levant

#### 1) *Historique des découvertes*

Les premières découvertes majeures au Levant ont été réalisées au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le premier fossile notable, connu sous le nom d'Homme de Galilée, fut retrouvé par Turville-Petre en 1925, dans la grotte de Zuttiyeh, près de Tibériade (Turville-Petre, 1927) (figure I-2). Cette calotte crânienne partielle a été retrouvée sous une couche associée à une industrie acheuléenne de faciès Yabroudien (Garrod, 1962; Gisis and Bar-Yosef, 1974).

Les années 1930 marquent ensuite le temps de grandes découvertes dans la partie nord de ce qui est aujourd'hui Israël. De grandes campagnes de fouilles sont mises en place, notamment sur le versant occidental du mont Carmel, dans le Wadi el-Mughara. Cet ensemble rocheux exceptionnel, au sud de la ville d'Haïfa, regorge en effet de cavités naturelles dont plusieurs ont de fait été fouillées. La plus célèbre est certainement la grotte de Tabun puisque, dès les premières fouilles, entre 1929 et 1934, Garrod et son équipe ont mis au jour une séquence stratigraphique de plus de 23 m (Garrod and Bate, 1937). Cette séquence reste encore aujourd'hui la plus grande stratigraphie du Levant, couvrant une période s'étalant de -500 ka à -45 ka environ, avec une succession de plusieurs ensembles lithiques comme l'Acheuléen tardif, l'Acheuléo-Yabroudien ou encore, une longue séquence moustérienne. La découverte par Garrod d'un squelette humain presque complet (Tabun C1, interprété comme étant celui



d'une femme néandertalienne), puis d'une mandibule (Tabun II) ont complété cet ensemble exceptionnel (McCown and Keith, 1939).

En parallèle, l'abri de Skhul, situé à seulement quelques centaines de mètres de Tabun, a aussi livré de nombreux vestiges dont des fossiles humains appartenant à plusieurs individus. Au total, ce sont en effet une dizaine d'individus qui furent mis au jour par McCown, tous associés à l'instar de la *Femme de Tabun*, à une industrie moustérienne tardive (McCown and Keith, 1939).

Si les individus de Skhul et Tabun ont un temps été considérés comme issus d'une unique population qui aurait peuplé le Levant au Paléolithique moyen (McCown and Keith, 1939), ceux-ci sont généralement perçus comme les représentants de deux espèces d'homininés bien distinctes : Néandertal du côté de Tabun, et un *Homo Sapiens* aux traits encore archaïques pour la mandibule de Tabun et les fossiles de Skhul (Howell, 1959, 1952).

Plus à l'Est, Neuville découvrit en 1933 les inhumations de 5 individus *Homo Sapiens* dans le gisement de Qafzeh. Si la découverte constitue déjà à l'époque un ensemble exceptionnel, elle fut complétée quelques dizaines d'années plus tard (entre 1965 et 1980) lors des fouilles de Bernard Vandermeersch et Ofer Bar-Yosef, et la mise au jour de fossiles attribués à environ une vingtaine d'individus *Homo Sapiens* différents (Vandermeersch, 2007).

La deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle fut tout aussi riche en découvertes, puisque nous pouvons citer celles de la grotte de Shanidar, avec 7 individus néandertaliens, également associés avec des industries moustériennes (Solecki, 1964), mais aussi l'exploration de la grotte d'Amud qui livra un individu néandertalien supplémentaire (Suzuki and Takai, 1970; Hovers *et al.*, 1995 ). À partir des années 1980, la multiplication de programmes de recherche internationaux à caractère interdisciplinaire a donné un nouveau souffle à la recherche au Levant puisque ceux-ci ont permis l'exploration de nouveaux sites archéologiques, mais également une ré-étude de sites déjà connus. La grotte de Kébara, située à 10 km au sud de Tabun, a par exemple livré en 1983 la sépulture et les restes d'un individu néandertalien parmi les plus complets jamais retrouvés dans cette région (Arensburg *et al.*, 1985).

Le site de Qesem, situé en contrebas des collines de Judée au centre d'Israël, à une dizaine de kilomètres de Tel-Aviv, a livré lors des fouilles de 2001 huit dents d'hominidés associées à des industries de la fin du Paléolithique inférieur, mais aussi du début de Paléolithique moyen (Gopher *et al.*, 2005).



Figure I-2 : Localisation des principaux gisements Paléolithiques au Levant. Fond de carte Base World Heritage Center.

L'année suivante, le site de Misliya, proche de Tabun sur le mont Carmel, a quant à lui livré un fragment de mâchoire : l'étude de ses caractères anatomiques et sa datation attestent la présence d'*Homo sapiens* au Levant il y a près de 180 ka (Hershkovitz *et al.*, 2018).

Récemment, en 2008, la fouille du site de Manot à l'est du lac Tibériade, sous la direction de Omry Barzilai, a aussi livré des restes *Homo Sapiens* associés à des industries relativement récentes, proches de l'Aurignacien (Barzilai *et al.*, 2016). Finalement, citons les travaux très récents réalisés sur le site de plein air de Neshar Ramla, sous la direction de Yossi Zaidner, avec la découverte d'un os pariétal humain droit et d'une mandibule quasiment complète (Zaidner *et al.*, 2014).

## 2) *Les vestiges humains du Levant : une question d'interprétation*

Jusqu'à récemment, les fossiles humains du Levant étaient globalement répartis en deux grands groupes, à savoir Néandertal et *Homo Sapiens*. Ainsi, les fossiles découverts à Tabun (sauf la mandibule), Shanidar, Amud et Kébara étaient regroupés au sein d'un même ensemble, tandis que les individus de Skhul, Qafzeh, Misliya ou encore Manot, étaient considérés comme des représentants d'*Homo Sapiens*<sup>2</sup>. Mais aujourd'hui, comme ce fut déjà le cas de par le passé et ceci, à plusieurs reprises, un certain nombre de fossiles suscitent des interrogations. Par exemple, l'Homme de Galilée fut considéré lors de sa découverte comme appartenant à une population néandertalienne (Turville-Petre, 1927), mais une réévaluation dans les années 1980 amena les chercheurs à le rapprocher des *Homo sapiens* archaïques, semblables à ceux de Skhul (Vandermeersch, 1989). Il est évident qu'une telle réinterprétation dépend, outre d'aspects méthodologiques, de l'état des connaissances et de la disponibilité de fossiles d'âge voisin ; mais elle est aussi fortement conditionnée par le caractère plus ou moins fragmentaire des vestiges. Ainsi, bien qu'un nombre important de dents humaines aient été retrouvées sur ce le site de Qesem, rien ne permet aujourd'hui d'établir clairement l'appartenance de ces individus à un groupe plutôt qu'à un autre, en l'absence de fossile supplémentaire (Hershkovitz *et al.*, 2011). Même si beaucoup de similitudes dans la morphologie de ces dents peuvent être mises en avant avec les *Homo sapiens*, l'hypothèse de leur appartenance au groupe Néandertal ne peut en effet, pour le moment, être exclue.

---

<sup>2</sup> Bien que les populations de Skhul, Qafzeh, Misliya, et Manot soient considérées comme toutes modernes, notons la présence de traits jugés archaïques sur certains spécimens, ou au contraire, l'absence de ceux-ci comme c'est le cas pour Manot 1 (Hershkovitz *et al.*, 2017).

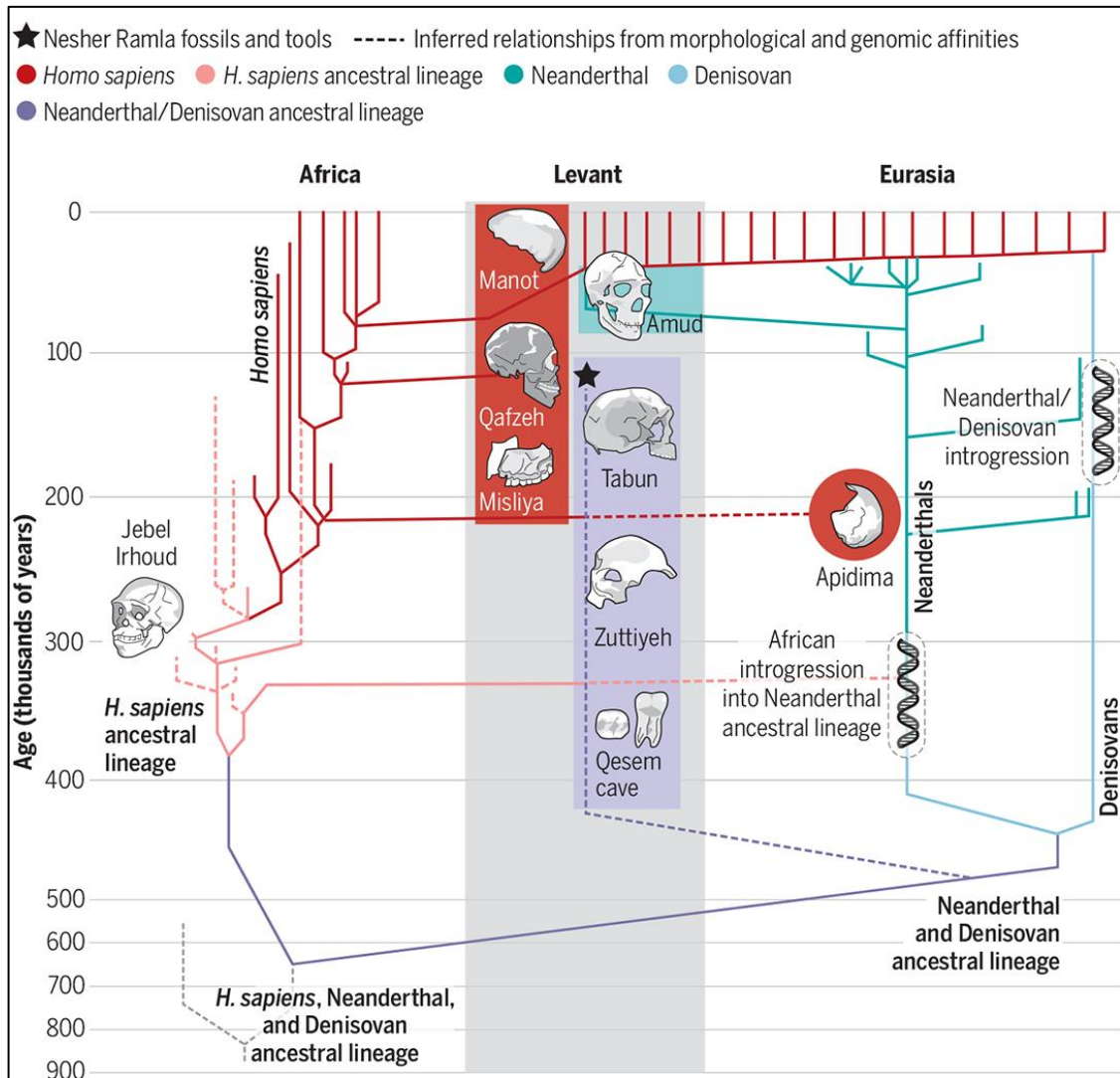


Figure I-3 : Schéma des relations phylogénétiques des principaux fossiles et populations du Pléistocène moyen et supérieur. (D'après Lahr, 2021)

De même, le fossile humain découvert dans le site de Neshers Ramla reste difficile à classer : l'originalité des traits décrits pour la mandibule de cet individu ne permet pas en effet de le rapprocher de l'un des groupes « identifiés » pour le Levant. Ainsi, ces restes interrogent la possibilité de la présence d'une autre population (dénommée simplement *Homo* de Neshers Ramla - Hershkovitz *et al.*, 2021) au Levant durant le Pléistocène moyen. Hershkovitz *et al* avancent ainsi l'hypothèse du maintien d'une population aux traits plus archaïques que les populations *Homo Sapiens* et néandertaliennes déjà connues sur place, un *Homo* typique du Pléistocène moyen qui aurait de fait pu côtoyer d'autres représentants du groupe *Homo* (Hershkovitz *et al.*, 2021). Ainsi, les auteurs suggèrent-ils l'existence d'un nouveau groupe eurasiatique ayant vécu au Pléistocène moyen, en plus des Néandertaliens et des Dénisoviens, mettant encore une fois en avant la complexité des potentielles interactions humaines. La

figure I-3 présentée par Lahr (2021) reflète ainsi cette complexité mettant en œuvre des relations phylogénétiques de plus en plus riches, et aussi, insistant sur la place centrale du Levant dans la reconstruction de ces relations. La découverte de Neshar Ramla peut laisser présager une réinterprétation prochaine des fossiles déjà connus au vu des nouvelles informations acquises, et donc de l'évolution du cadre interprétatif de ces fossiles.

b. Étude du matériel archéologique

S'il est attesté que plusieurs représentants du genre *Homo* ont peuplé le Levant au cours du Pléistocène moyen et supérieur, aucune preuve anthropologique n'atteste formellement, au sein d'un même site et d'une même couche stratigraphique (ou du moins à une même profondeur), la présence simultanée de ces différentes populations. Dès lors, la question d'une rencontre probable et d'échanges possibles est toujours en suspens.

Cette question se pose tout particulièrement pour le Paléolithique moyen (pour la période MIS 5-3) puisqu'une grande quantité de sites archéologiques levantins sont attribués à ces stades isotopiques (Manot, Skhul, une partie de Tabun, Kebara...pour plus de détails, se reporter à la partie 3.a *Les datations physico-chimiques*). Ainsi, de nombreuses études portant sur les vestiges archéologiques et notamment les industries lithiques, tentent de relier et d'identifier de possibles ressemblances ou au contraire les divergences qui résulteraient de ces populations, voire même, au sein de chacune d'elles (Groucutt *et al.*, 2018; Hovers, 2009; Hovers and Belfer-Cohen, 2013; Lieberman and Shea, 1994; Millard, 2008).

1) *Milieu et subsistance*

Si le climat du Levant est aujourd'hui plutôt chaud et sec, au Pléistocène – ou du moins, à certaines périodes-, il semble avoir été globalement plus doux et humide (Cheddadi and Rossignol-Strick, 1995; Horowitz, 1975; Horowitz and Weinstein-Evron, 1986). A cette différence s'ajoute le fait que le Levant, en raison de sa situation géographique particulière à la croisée de l'Europe, de l'Asie et de l'Afrique, et malgré une surface limitée, regroupe un ensemble d'écosystèmes tels que des forêts méditerranéennes aux ressources végétales abondantes, des paysages de plaines au climat plus sec, jusqu'à des steppes désertiques. Cet écotone a donc vraisemblablement dû en faire un lieu privilégié pour des populations humaines omnivores issues de ces continents, car la flore et la faune pourraient résulter de cette situation

géographique particulière ayant favorisé les échanges d'espèces entre les continentaux, pendant près de cinq millions d'années (Shea, 2003b).

Assez peu de données sont disponibles quant à l'exploitation de la flore par les populations du Paléolithique moyen du fait de la mauvaise conservation de ces vestiges après enfouissement (voir Albert *et al.*, 2000). Néanmoins, il semble évident qu'une grande part de l'alimentation de ces populations était issue de la cueillette de différentes variétés de plantes et graines (Hovers and Belfer-Cohen, 2013).

Les données zooarchéologiques, quant à elles, sont évidemment plus riches (*i.e.* Stiner and Bar-Yosel, 2005 ; Weissbrod and Weinstein-Evron, 2020 ; Yeshurun *et al.*, 2020). Elles renseignent sur les espèces animales chassées, et indirectement, sur l'environnement local. Ainsi, dans la partie nord du Levant, les restes de bouquetins, cerfs, chevreuils, gazelles, sangliers abondent, indiquant un environnement essentiellement forestier, tandis que plus au sud et dans la partie intérieure du Levant, les animaux des plaines voire migrateurs dominent (aurochs, rhinocéros, bubale, équidés...). Notons également la consommation de quelques espèces plus atypiques, comme la tortue à Kébara et Hayonim (Speth and Tchernov, 2002) ou encore le chameau.

Cet ensemble d'informations est intéressant, car il démontre que les populations néandertaliennes et *Homo Sapiens* avaient vraisemblablement des besoins subsistants très similaires et un régime alimentaire visiblement adapté à la région et au climat local, tirant parti des différentes ressources accessibles.

## 2) *Industries lithiques*

Les industries lithiques levantines du Paléolithique moyen revêtent elles aussi un caractère local puisque la majeure partie d'entre elles ont été fabriquées à partir de silex dont la source primaire se situe généralement entre 5 et 20 km du site de taille, et les outils finis ne sont, pour la plupart, pas transportés à plus de 30 à 40 km. Le choix des sources de matière première semble ici lié à la qualité de la matière extraite, mais également, à la taille des blocs pouvant être taillés (Delage, 2007).

Ces industries lithiques dites moustériennes montrent néanmoins des spécificités régionales, ce qui a amené une partie des spécialistes à les qualifier de Moustérien levantin (Boëda *et al.*, 1990). Cette industrie se caractérise principalement par la prédominance du

débitage Levallois et par l'utilisation accrue d'éclats Levallois, contrairement à celle qui l'a précédé, l'industrie Acheulo-Yabrudienne (connue notamment dans les sites de Tabun [niveau E], Qesem et dans le site éponyme de Yabroud), caractérisée par la profusion de bifaces, hachereaux et racloirs fortement retouchés.

Le Moustérien levantin est donc la marque des sites du Levant et couvre une très longue période (entre environ -250 à -50 ka). Toutefois, ce trait culturel qui semble être homogène, à un instant donné, à l'échelle de ce territoire, montre au cours du temps une évolution, notamment par une diversification des outils, de leur taille, mais également par l'abandon puis la réapparition de traits culturels marqués. Traditionnellement, la lithostratigraphie du site de Tabun (Garrod and Bate, 1937) est perçue comme une référence pour l'étude des industries lithiques levantines, non seulement en raison de l'antériorité des recherches sur ce site, mais également, car c'est l'un des rares gisements à fournir une séquence stratigraphique aussi longue et surtout complète, offrant notamment la possibilité de rechercher les transitions entre différentes industries (Bar-Yosef, 1989; Malinsky-Buller, 2016; Meignen and Bar-Yosef, 2020; Shimelmitz *et al.*, 2021; Valladas *et al.*, 2013). La majorité de la littérature divise ainsi le moustérien levantin en deux à trois phases distinctes, prenant en compte les différences identifiées au sein de la technologie Levallois, de la fréquence des pointes, des lames ou encore des éclats Levallois, mais aussi par l'observation de l'évolution du rapport entre la longueur et la largeur des pointes Levallois, ou le rapport entre la largeur et l'épaisseur des éclats (Hovers and Belfer-Cohen, 2013; Shea, 2003b; Zaidner *et al.*, 2014). Grâce à ces caractérisations formelles, une distinction franche a donc été réalisée entre un Moustérien levantin précoce, et un tardif. Enfin, si certains auteurs se sont essayés à un rapprochement statistique entre certaines techniques de taille ou des objets particuliers avec des populations spécifiques, il n'existe aujourd'hui aucune exclusivité au sein de ses populations. En résumé, les variations observées au sein des industries levantines ne semblent pas être caractéristiques des groupes humains qui les ont produites ; au contraire, cette absence laisse envisager que ces groupes échangeaient en ce qui concerne les techniques qui étaient alors employées.

### 3) *Comportements symboliques*

Une autre catégorie d'artéfacts archéologiques faisant l'objet de nombreuses études rassemble les matériaux non utilitaires et qui ont, de fait, une symbolique. En effet, si leur

collecte et leur production n'est pas liée à la subsistance des populations, leur création relève dès lors non pas d'un aspect matériel, mais plutôt culturel. Ces objets et les comportements symboliques qui leur sont liés, se réfèrent donc à une pratique par laquelle un individu comprendra que l'objet possède une signification, et que celle-ci est nécessairement partagée par un groupe d'individus. Ainsi, de tels objets et pratiques peuvent impliquer des échanges au moins culturels entre des groupes partageant leur usage et les clés d'interprétations de ces coutumes puisque, comme le souligne Henshilwood (2014), un symbole ne peut exister de manière isolée, mais est, par essence, une part d'un système d'interactions plus large.

Au Levant, différents matériaux sont concernés par ce type de symbolique, tout particulièrement à partir du MIS 5. Un premier exemple est l'ocre, retrouvé sur différents sites comme à Skhul ou à Qafzeh (120 – 90 ka). Ici, ce matériau semble avoir été collecté localement, mais il démontre aussi une chaîne opératoire complexe puisque le colorant rouge est généralement obtenu par pyrotechnie de la goethite (Godfrey-Smith and Ilani, 2004; Hovers *et al.*, 2003; Salomon *et al.*, 2012). Cette matière colorante est parfois associée à des perles fabriquées en grande partie à base de coquillages (Mayer *et al.*, 2020) ne représentant que peu d'intérêt d'un point de vue nutritif. À nouveau, les exemples mis au jour à Qafzeh montrent l'importance d'un tel matériau, puisqu'il est issu de sources relativement lointaines (>40 km), et son exploitation traduit donc soit une collecte spécifique sur la côte, suivie d'un long transport, soit des échanges entre populations. Quelques objets montrant des incisions volontaires sont aussi à noter, notamment un fragment d'outil lithique sur le site de Qafzeh ou encore un os sur le site de Neshar Ramla (Hovers *et al.*, 1997 ; Prévost *et al.*, 2021). Cette pratique reste néanmoins beaucoup plus rare au Paléolithique moyen.

Enfin, à ces expressions de comportements symboliques sont associées des pratiques d'inhumations volontaires qui semblent concerner aussi bien les populations *Homo Sapiens* (Skhul, Qafzeh [figure I-4]...) que néandertaliennes (Tabun, Kebara, Amud...) (Bar-Yosef Mayer *et al.*, 2009; Gargett *et al.*, 1989; Hovers *et al.*, 1995; McCown and Keith, 1939; Sommer, 1999; Valladas *et al.*, 1987; Vandermeersch, 1981). Par ailleurs, ces inhumations incluent aussi très souvent l'utilisation des matériaux cités précédemment et aussi, différents autres types d'objets funéraires (Bar-Yosef Mayer *et al.*, 2009; Hovers and Belfer-Cohen, 2013).

Encore une fois, il est nécessaire d'insister sur le fait que ces pratiques se retrouvent au Levant à partir du MIS 5, sans distinction entre les populations néandertaliennes et *Homo*



*Sapiens*. Ainsi, si ces artefacts ne nous donnent pas plus d'information sur les différences entre ces populations, leur utilisation traduit un partage de traditions par les populations concernées. Ce partage pouvait alors prendre la forme d'échanges intentionnels, impliquant une rencontre et donc une contemporanéité des populations ; il pourrait aussi être lié à des innovations comportementales similaires chez deux espèces distinctes et ceci, dans un espace et un temps limité.



Figure I-4 : Reconstitution de la double sépulture de Qafzeh 9 et 10 (d'après Vandermeersch and Bar-Yosef, 2019)

c. Hypothèses et interrogations quant aux liens entre les populations du Paléolithique moyen

Si les données archéologiques matérielles ne permettent pas de définir clairement de lien ou même de dissemblance entre les populations du Paléolithique moyen au Levant, celles-ci enrichissent les hypothèses et interrogations quant à leurs possibles interactions.

D'une part, il a été établi que des populations biologiquement différentes ont peuplé le Levant, territoire géographiquement très restreint et, du fait de l'imprécision sur la chronologie de ces peuplements, on ne peut exclure qu'elles aient pu se croiser, à un moment ou à un autre, au cours du Pléistocène supérieur. Cette hypothèse est envisageable d'autant que, comme nous l'avons vu, ces populations sont connues par des vestiges archéologiques semblables, ponctués d'innovations tant techniques que comportementales.

De ces constats découlent différentes questions quant aux liens que ces populations ont pu avoir. Une première hypothèse, longuement étudiée au cours des années 1980-1990, interroge ce qui semble a priori acquis, à savoir que l'on soit en présence d'au moins deux populations distinctes. Selon cette hypothèse, les variations anthropologiques observées seraient dès lors représentatives soit d'une évolution localisée d'une unique espèce, soit d'une très grande variabilité morphologique de celle-ci. Néanmoins, cette hypothèse est aujourd'hui très souvent rejetée au vu des données génétiques récentes qui ont permis d'identifier formellement plusieurs groupes biologiques, mais également un brassage génétique. Beaucoup d'auteurs penchent donc actuellement en faveur de plusieurs vagues de dispersions d'*Homo Sapiens*, depuis l'Afrique vers l'Eurasie, et n'excluent pas que certaines tentatives aient avorté (Delson, 2019).

Dès lors, et si l'on accepte un peuplement simultané de la région par différentes espèces, deux cas de figure sont possibles : une cohabitation de ces populations, ou au contraire une compétition entre divers groupes humains, l'une n'excluant finalement pas l'autre. L'hypothèse d'une cohabitation « passive » est appuyée par les modes de vie semblables inférés des vestiges qui nous sont parvenus, de besoins similaires et de l'exploitation des ressources qui nous semble également similaire ; elle s'appuie également sur l'absence de preuve archéologique prouvant sans ambiguïté une quelconque forme de compétition. Malgré cette absence de preuve, certains auteurs défendent cette idée de compétition entre groupes humains, à l'instar de John Shea (Shea, 2003a). Selon lui, une telle compétition aurait pu être accrue par la morphologie du territoire, restreint et étroit, et aurait été à l'origine des innovations technologiques et comportementales de ces populations, notamment à partir du MIS 5, période à partir de laquelle une augmentation de la démographie est perceptible, mais également une plus grande stabilité sociale, comme en témoignent par exemple les occupations d'un même site d'une année sur l'autre.

D'autre part, les innovations identifiées démontrent une adaptation des populations du Levant à leurs milieux et aux ressources environnantes. Mais alors une question s'impose : pourquoi et comment *Homo sapiens* a-t-il supplanté les autres populations pour finalement s'imposer au Levant et conquérir les autres continents ?

Finalement, si de nombreuses questions et hypothèses sont envisageables, chaque nouvelle découverte majeure, à l'instar d'un nouveau paléodème comme sur le site de Neshar Ramla, ajoute à la complexité de l'évolution humaine du Levant au Pléistocène moyen et

supérieur et aux dynamiques de peuplement (Lahr, 2021). Sur cette question de la dynamique, un point crucial est la chronologie, notamment celle des vestiges humains (Hublin, 2017), point qui a longtemps été perçu comme le point faible des études sur l'évolution humaine au Levant (Shea, 2003a). Même si des efforts considérables ont été réalisés ces dernières décennies, l'imprécision chronologique reste un frein parmi d'autres.

### III. La datation des vestiges humains du Levant

---

Dès les premières découvertes de fossiles humains dans les années 1930 et la mise en évidence de restes présentant des caractères dissemblants, mais pourtant associés à des industries semblables, il devint nécessaire d'établir un cadre chronologique permettant d'ordonner ces vestiges.

#### a. Premières données de chronologies relatives

Au Levant comme dans bien d'autres régions, le matériel lithique a servi à définir dans ses grandes lignes la chronologie des gisements connus. Ainsi, même si dans un premier temps, l'Acheulo-Yabrudien fut intégré au Paléolithique moyen (Jelinek, 1982), il fut toujours trouvé en stratigraphie en dessous d'industries moustériennes, et était donc identifié comme étant plus ancien que ces dernières. Aujourd'hui, il constitue un ensemble placé à la fin du Paléolithique inférieur, le Paléolithique moyen étant quant à lui synonyme d'industries moustériennes de tradition Levallois (ou levalloiso-moustériennes).

Pour le Levant, c'est le site de Tabun qui sert de référence, la chronologie relative étant basée sur l'amincissement des pièces lithiques (Jelinek, 1981), phénomène qui est plus accentué dans le haut de la séquence où les premières datations par radiocarbone donnèrent des âges autour de 40 à 50 ka (Vogel and Waterbolk, 1963). Les sites de Skhul et Qafzeh présentant des outils lithiques aux caractères proches de cette phase finale, Jelinek en déduisit un âge équivalent, soit 50 ka environ pour ces deux gisements.

Ce découpage fondé sur les industries lithiques a toutefois été affiné en prenant en compte, bien avant le développement des méthodes de datation physico-chimiques, les données

issues de diverses disciplines (géologie, palynologie ou encore à paléontologie) qui, chacune, fournit des marqueurs qui peuvent être comparés d'un site à l'autre.

Toutefois, ces marqueurs ont évidemment leurs limites. Par exemple, même si les pollens peuvent être une source d'informations quant au contexte paléoenvironnemental des couches archéologiques concernées, leur faible conservation limite souvent leur utilisation pour les périodes les plus anciennes.

Du côté de la paléontologie, Dorothea Bate étudia dès 1937 les restes de faune des gisements du mont Carmel, et construisit l'une des premières courbes paléoenvironnementales dans le but de mettre en exergue les liens entre les sites de la région (Garrod and Bate, 1937). Elle conclut par exemple que la couche B du site de Skhul est contemporaine (voire légèrement plus jeune) que la couche Tabun-C. Ce résultat était évidemment important, mais une telle comparaison ne put être poursuivie, car, dans le principe, comparer deux gisements suppose que leurs stratigraphies ne soient pas discontinues, voire lacunaires (à moins que ces lacunes aient une même origine), et qu'elles couvrent la même plage temporelle – ce qui n'est pas le cas pour les gisements de Skhul et Tabun.

Cette dernière remarque s'applique évidemment aussi aux études géologiques qui constituent un autre pilier des chronologies relatives. Ainsi, les travaux de Jelinek qui reprit les fouilles de Tabun entre 1967 et 1972, l'ont conduit à non seulement ré-étudier le matériel archéologique, mais également une grande partie du remplissage sédimentaire ce qui l'amena à préciser la chronologie des différentes strates (Jelinek *et al.*, 1973). Par exemple, il associa le remplissage sableux de la couche F et E avec une dune fossile située à quelques dizaines de mètres de l'entrée de la grotte, et attribuée au MIS 5 du fait des foraminifères qu'elle contient. Ce résultat s'accordait alors très bien avec l'idée « européenne » d'un Moustérien alors défini entre -80 et -40 ka. Cette association fut toutefois rapidement critiquée par Sanlaville (1981), qui s'appuyait notamment sur les travaux de Michelson (1968). Le soulèvement du mont Carmel consécutif à des mouvements tectoniques conduisait en effet à relier la mise en place des sédiments sableux (couche F et E) avec un haut niveau marin antérieur, d'où la proposition de l'associer au MIS 7. Ce soulèvement serait par ailleurs la cause de plusieurs effondrements mis en évidence dans différentes couches sédimentaires. Depuis, la littérature plus récente (Zviely *et al.*, 2009) a pu démontrer qu'il n'y aurait eu pratiquement aucun soulèvement significatif du Mont Carmel dans la région

Même si cette dernière attribution a depuis été critiquée, cet exemple est emblématique de l'importance des données qui permettent d'établir des chronologies relatives. Rappelons d'ailleurs que jusqu'aux années 1970-80, ces chronologies étaient les seules et qu'elles étaient

donc indispensables pour l'étude des vestiges préhistoriques de cette région même si, comme nous avons pu le souligner, les différentes approches ont pu donner lieu à des chronologies parfois différentes, voire même incompatibles.

**b. Les datations physico-chimiques**

Les méthodes de datation physico-chimiques, qui ont été développées dans la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, ont-elles aussi contribué aux recherches au Levant. Leur apport principal tient au fait que la mise en place systématique de chronologies dites « absolues » (pour les différencier des chronologies relatives) permet une approche globale de l'archéologie d'une région donnée, en permettant de relier les stratigraphies des différents gisements, même éloignés, et ce malgré la présence de discontinuités au sein de certaines d'entre elles.

Parmi les datations les plus remarquables réalisées pour des gisements du Levant, nous pouvons citer celles de Qafzeh et Kebara. Les datations par thermoluminescence (TL) de silex chauffés répartis sur l'ensemble de la stratigraphie de Qafzeh ont conduit à des âges compris entre 85 et 105 ka, avec une moyenne à  $92 \pm 5$  ka pour les occupations moustériennes et les fossiles d'*Homo Sapiens* associés (Valladas *et al.*, 1988). Ces résultats ont par ailleurs été confirmés la même année par la datation, par résonance paramagnétique électronique (ESR : *Electron Spin Resonance dating*), de dents de bovidés (Schwarcz *et al.*, 1988). En parallèle, le site de Kébara, et en particulier l'unité XII ayant livré un squelette néandertalien, a été datée par TL à  $59,9 \pm 3,3$  ka (Valladas *et al.*, 1987), résultat encore une fois confirmé par des datations ESR sur dents (Schwarcz *et al.*, 1989).

Ces premières datations ont marqué un tournant dans l'approche du peuplement du Levant, au Pléistocène moyen et supérieur. Rappelons toutefois que d'autres avaient été préalablement réalisées, notamment par l'application du radiocarbone, mais, en limite de méthode, elles n'avaient pas eu le même impact. En effet, ces datations TL et ESR, cohérentes bien qu'appliquées à des vestiges différents, suggéraient que la présence d'*Homo Sapiens* au Levant devait être repoussée dans le temps de 40 à 50 ka. Deuxièmement, elles induisent de fait certaines relations phylétiques entre les différentes espèces humaines présentes au Levant. Alors qu'avant les années 1980, il était couramment avancé que les populations *Homo Sapiens* étaient les descendants de néandertaliens dits « orientaux », la présence de ces plus Hommes modernes à Qafzeh, antérieurement aux néandertaliens de Kebara, remettait en question cette filiation et complexifiait aussi un peu la question de l'origine d'*Homo Sapiens*.

Depuis, les datations absolues sont souvent intégrées aux programmes de recherche portant sur les sites du Levant. Le tableau présenté en annexe I reprend les résultats des datations physico-chimiques disponibles pour les principaux sites du Paléolithique moyen levantin. Comme nous pouvons le constater, des efforts considérables ont été entrepris dans les années 1990 et 2000 pour établir la chronologie de la plupart des sites déjà connus, et ceci a été complété par la datation de gisements découverts plus récemment. Le site de Tabun, en tant que référence pour le Levant, a par exemple été l'objet de plusieurs campagnes de datations, utilisant différentes méthodes, et de plusieurs ré-évaluations au fur et à mesure que celles-ci se développaient et gagnaient, si ce n'est en précision, du moins en justesse.

Les datations constituent aujourd'hui un élément souvent indispensable à la publication de découvertes récentes. C'est par exemple le cas pour le site de Misliya (Herskovitz *et al.*, 2018) où un maxillaire *Homo Sapiens* a été mis au jour et daté entre 177 et 194 ka environ par différentes méthodes (TL, ESR et U-series). Cette datation fait donc de ce fossile un des plus anciens de la lignée *Homo Sapiens* connu hors d'Afrique (avec Apidima 1 et 2, voir Harvati *et al.*, 2019), alors qu'auparavant la présence *Homo Sapiens* hors Afrique était estimée entre -90 et -120 ka.

Il en va de même pour les vestiges de la grotte de Manot, datés par les séries de l'uranium à  $54,7 \pm 5,5$  ka (Herskovitz *et al.*, 2015). Ces datations permettent d'envisager une contemporanéité de ces vestiges et avec les néandertaliens des grottes de Kebara et Amud. De plus, la datation de cette calotte crânienne, ainsi que son caractère moderne, vont dans le sens des modèles génétiques qui prévoient une phase d'expansion au travers de l'Eurasie de populations *Homo Sapiens* d'origine africaine il y a 50 ka environ. (Fu *et al.*, 2016 ; Posth *et al.*, 2016)

Comme nous pouvons le noter au travers de la figure I-5, différentes méthodes de datation ont été appliquées depuis près de quarante ans. Très vite, ce sont les méthodes paléodosimétriques qui ont été les plus employées. Ces méthodes de datation s'appuient sur la quantification des dommages créés par les rayonnements ionisants induits par la radioactivité naturelle, dans la matière cristalline. Les datations par luminescence (luminescence stimulée optiquement ou thermoluminescence) ainsi que par résonance de spin électronique (ESR) font partie de cette famille. Ces méthodes ont été appliquées très largement aux sites levantins renfermant des industries du Paléolithique moyen, notamment sur des silex chauffés (TL), des sédiments (OSL) ou encore des dents (ESR et ESR-US). Elles présentent toutes l'avantage

d'être applicables sur une période beaucoup plus large que le radiocarbone (plusieurs centaines de millénaires contre 40-50 ka), mais sont également considérées comme très robustes.

En parallèle, des méthodes radiométriques ont aussi été appliquées, mais de manière plus limitée. Celles-ci sont basées sur la quantification de la désintégration d'un isotope père en son fils. Les plus connues sont le radiocarbone, les séries de l'uranium ou encore le potassium-argon.

Les datations par les séries de l'uranium, et en particulier les datations Uranium/Thorium (U/Th), ont été utilisées pour dater quelques sites du Levant. Dans certains cas, ce sont des concrétions calcaires encadrant les séquences stratigraphiques et non pas les matériaux constituant ces séquences archéologiques qui ont été datées, par exemple à Skhul, Qesem ou Jamal (Barkai *et al.*, 2003 ; Gopher *et al.*, 2010 ; Schwarcz, 1980 ; Weinstein-Evron *et al.*, 1999). Notons aussi les tentatives pour appliquer cette méthode à des encroûtements calcitiques, comme pour le site de Misliya (Hershkovitz *et al.*, 2018). Par ailleurs, certains biominéraux, à savoir des dents et des ossements, ont également fait l'objet de datations (Hershkovitz *et al.*, 2018 ; Schwarcz *et al.*, 1998 ; Yokoyama *et al.*, 1997). Cependant, les essais sur les encroûtements calcitiques et les biominéraux ont souvent été critiqués en raison de certaines faiblesses (de forts taux de contamination par exemple) (Hershkovitz *et al.*, 2015), ou bien parce que les matériaux étaient mal caractérisés (Hershkovitz *et al.*, 2018 ; Schwarcz, 1980), ou encore en raison de difficultés à prendre en compte les dynamiques d'incorporation des radioéléments dans les échantillons concernés.

Notons que les datations par les séries de l'uranium sont également régulièrement utilisées comme complément à l'ESR, afin de mieux déterminer les débits de dose internes des échantillons, et l'évolution de celui-ci, ce qui conduit alors à des âges identifiés comme US-ESR.

Enfin, nous pouvons constater l'utilisation plus sporadique de certaines méthodes de datation moins répandues, à savoir les datations par isotopes cosmogéniques (Boaretto *et al.*, 2000) ou encore par racémisation des acides aminés (Elster *et al.*, 1991).

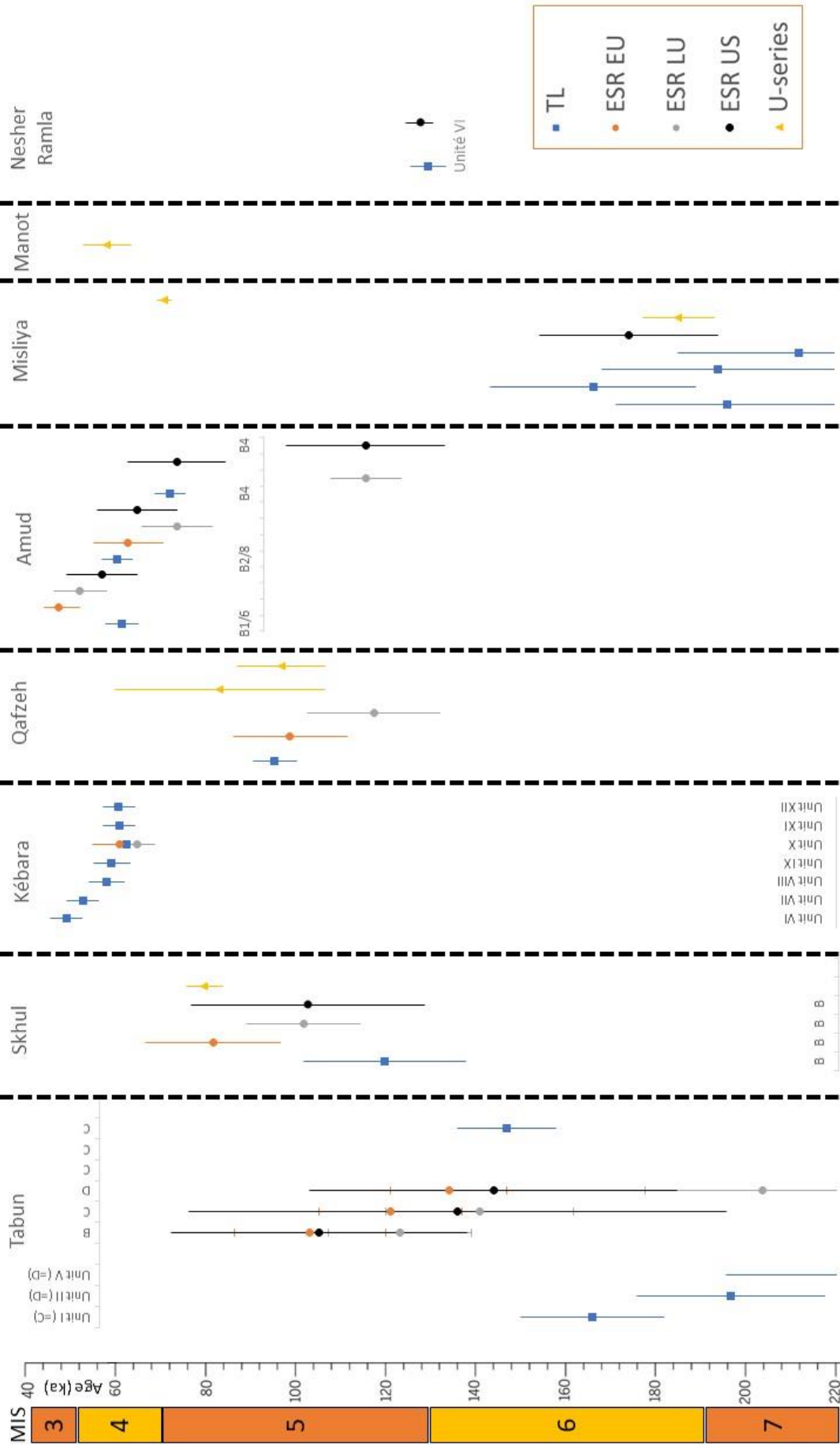


Figure I-5 : Principales datations actuellement disponibles pour les sites de Tabun, Skhul, Kébara, Qafzeh, Amud, Mishiya, Manot et Neshers Ramla. Pour les références des datations, se reporter au tableau annexe 1.



### *Limites actuelles*

Si le développement des méthodes de datation aujourd'hui utilisées pour établir la chronologie de la plupart des sites du Levant a constitué une petite révolution, certains aspects de celles-ci font aujourd'hui encore l'objet de recherches méthodologiques, car ils constituent des facteurs limitants.

Les méthodes de datation paléodosimétriques présentent une grande robustesse, car, paradoxalement, elles reposent sur la détermination d'un grand nombre de paramètres (environ une vingtaine) qui, même si leur mesure n'est pas toujours bien maîtrisée, ont souvent des effets compensatoires sur l'âge final. De plus, elles font l'objet de développements continus, les plus récents cherchant à étendre leurs limites d'applicabilité en exploitant de « nouveaux » types de signaux (IRpIR, VSL...), ou encore en améliorant les données dosimétriques (à l'aide de nouvelles techniques de caractérisation des échantillons sédimentaires, ou encore la simulation numérique du débit de dose). Néanmoins, pour que des méthodes telles que la TL, l'OSL ou l'ESR soient convenablement mises en œuvre, il est impératif de prendre en compte le débit de dose au cours du temps ainsi que ses fluctuations, car leur finalité commune est la mesure d'une dose intégrée. Déterminer ce paramètre n'est toutefois pas toujours aisé, car il dépend notamment de la quantité d'eau, et potentiellement de l'évolution taphonomique du gisement. Un autre problème rencontré par ces méthodes est l'étude de matériaux issus de fouilles anciennes, car alors il est difficile, voire impossible, de reconstruire l'environnement d'enfouissement de ces matériaux, et donc d'évaluer correctement le débit de dose moyen au cours de l'enfouissement.

Tous ces paramètres influent pourtant grandement sur la précision des âges obtenus par les méthodes paléodosimétriques, précision qui est souvent voisine de 10 à 15 %, sans que celle-ci ne puisse être améliorée de manière significative. Ce point est particulièrement problématique, car les questionnements concernant la place des fossiles poussent à affiner les chronologies existantes.

Pour les méthodes radiométriques et en l'occurrence la méthode U/Th, il arrive souvent que les âges proposés soient des âges minimums, en raison de la difficulté à prendre en compte l'incorporation et la diagenèse des matériaux datés. Dans le cas de datation de formations calcitiques encadrant des strates, le facteur limitant réside essentiellement dans le fait que les résultats ne se rattachent pas forcément à l'anthropisation du site.

Pour finir, nous pouvons évoquer un manque de diversification des supports de datation pour les sites du Paléolithique moyen, au Levant comme dans le reste du monde : silex et sédiments pour les méthodes de la luminescence, dents pour l'ESR. Pour les séries de l'uranium, le panel d'échantillons potentiellement datables est plus large si l'on songe, en plus des spéléothèmes, à la diversité des biomatériaux susceptibles d'être préservés (os, dentine, coquilles diverses...). Néanmoins, pour qu'ils mènent concrètement à des âges fiables, il faut impérativement être en mesure d'identifier et analyser des domaines de l'échantillon qui ont été préservés des modifications de leur environnement proche. Cela requiert donc de mesurer de très petits échantillons qui, de plus, contiennent très souvent peu d'uranium et thorium (voir chapitre 2). Or, c'est en multipliant les supports et en croisant les résultats que nous pourrions mettre en place des chronologies à la fois fiables et précises.

### c. Datations et nouvelles données génétiques

Ces dernières décennies de recherches sur l'évolution humaine sont particulièrement marquées par la montée en puissance des théories et modèles basés sur les données génétiques. En effet, la recherche en génétique a connu des avancées considérables, notamment avec le développement de nouvelles techniques de génotypage ou encore le séquençage à l'échelle du génome, le tout couplé à de nouvelles approches bio-informatiques (López *et al.*, 2016). Ces nouveaux outils ont pour but d'apporter des éléments de réponse aux questions touchant à l'origine d'*Homo Sapiens*, sa dispersion, sa rencontre avec d'autres populations, mais aussi et surtout sur la chronologie de ces événements.

Les limites actuelles de ces outils sont principalement d'une part, le manque d'échantillons anciens puisque rares sont les restes humains préhistoriques fournissant des échantillons d'ADN non altérés. Toutefois, on peut espérer que ceci s'améliorera au fil des découvertes. Actuellement, une grande partie de ces études génétiques tente de pallier ce problème par l'étude de l'ADN de populations actuelles, bien qu'aucune certitude ne soit établie quant à la représentativité génétique des populations passées par les populations actuelles. D'autre part, différents modèles génétiques sont aujourd'hui discutés, tous caractérisés par certaines hypothèses (Green *et al.*, 2010 ; Krings *et al.*, 1997 ; Posth *et al.*, 2017 ; Sankararaman *et al.*, 2012 ; Wall *et al.*, 2009).

Concernant la chronologie, les questions sur lesquelles se focalisent nombre d'études génétiques concernent la temporalité de la sortie d'Afrique d'*Homo Sapiens*, ainsi que la temporalité des brassages génétiques, notamment entre Néandertal et *Homo sapiens*. En effet, différentes études ont prouvé qu'un tel brassage génétique s'est probablement produit lors d'une vague d'expansion d'*Homo sapiens* il y a 50 ka environ (Green *et al.*, 2010 ; Sankararaman *et al.*, 2012 ; Wall *et al.*, 2009). Ces études s'appuient, entre autres, sur la comparaison de la séquence ADN de Néandertal avec celle d'Hommes actuels et indiquent que les néandertaliens partagent davantage de variations génétiques avec les individus actuels non africains qu'avec les africains (Sankararaman *et al.*, 2012). Sankararaman et son équipe en déduisent alors la probabilité d'un croisement génétique entre Néandertal et *Homo sapiens* lors d'une rencontre entre ces populations, après la sortie d'Afrique de ces *Homo Sapiens*, entre -65 et -47 ka.

Une grande partie de ces données chronologiques sont basées sur une estimation du taux de mutation de l'ADN, réalisée en comparant l'ADN actuel à de l'ADN ancien et, de fait, les datations varient selon les paramètres et le taux de mutation pris en considération. L'ADN mitochondrial étant plus facile à extraire, il a fait l'objet des premières études sur ce sujet (Krings *et al.*, 1997) qui ont conduit à proposer que le mélange génétique entre Néandertal et *Homo sapiens* eût pu avoir lieu entre -35 et -49 ky (Lipson *et al.*, 2015).

Ces résultats montrent les difficultés inhérentes à ces recherches en génétique ce qui amène certains à postuler la possibilité de différentes phases d'introgression entre Néandertal et *Homo sapiens*, comme le souligne Posth (Posth *et al.*, 2017). L'étude de l'ADN mitochondrial issu d'un fémur prélevé sur le site de Hohlenstein-Stadel en Allemagne, mais également sur des restes humains issus de la grotte de Denisova, suggère en effet non seulement une phase d'introgression récente au moment de la sortie d'*Homo sapiens* d'Afrique, il y a environ 50 à 60 ka (Nielsen *et al.*, 2017), mais également au moins une autre phase, bien antérieure à celle-ci, et qui aurait eu lieu entre -219 et -460 ka (Posth *et al.*, 2017).

Les découvertes récentes faites en Israël sont de fait aujourd'hui étudiées à la lumière de ces modèles. Les restes *Homo Sapiens* anciens de Misliya, les plus vieux hors Afrique connus à ce jour, pourraient par exemple être en lien direct avec cette première phase d'introgression ancienne décrite par Posth en 2017. De la même manière, si les restes *Homo Sapiens* de la grotte de Manot interrogent quant à la possibilité d'une contemporanéité avec les individus mis au jour à Kébara et Amud, ceux-ci pourraient bien être les représentants d'une vague migratoire *Homo Sapiens* venue d'Afrique il y a 50 ka environ.

Pour conclure, ces données génétiques sont encore lacunaires, notamment du fait du manque de fossiles et d'échantillons génétiques actuellement exploitables. Néanmoins, le développement spectaculaire de ces outils ces dernières années laisse envisager des résultats importants qui permettront d'affiner notre compréhension des populations du passé.

### IV. Objectifs de la thèse

---

Les dynamiques de peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur restent aujourd'hui encore un sujet de recherche complexe, car le cadre chronologique actuel présente une résolution limitée, qui est fortement contrainte par la faible précision des datations paléodosimétriques (TL et ESR). De plus, les fossiles découverts dans la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle sont parfois difficilement reliés aux autres vestiges découverts dans leur gisement d'origine ; le plus souvent, ces fossiles ne sont d'ailleurs pas directement datés et les rares tentatives réalisées à ce jour n'ont pas donné de résultats probants (McDermott *et al.*, 1993).

Aujourd'hui, même si la chronologie des différents fossiles est globalement définie, il est donc extrêmement difficile de savoir, par exemple, si le fossile de Tabun est contemporain ou non de certains des fossiles découverts sur le site voisin de Skhul, en raison des incertitudes liées aux datations disponibles. Évidemment, dans l'absolu, même une amélioration très conséquente de la précision des datations ne permettrait pas de répondre à cette question de la contemporanéité (seule la génétique semble le pouvoir), mais, souvent en Science, la vérité résulte d'un faisceau d'indices convergents et les méthodes de datation physico-chimiques peuvent probablement encore y contribuer.

L'objectif de ce travail est de tenter d'affiner le cadre chronologique existant en mettant en œuvre des méthodologies novatrices, afin d'obtenir de nouveaux repères chronologiques que l'on espère précis. Nos efforts porteront plus particulièrement sur plusieurs gisements ayant livré des fossiles humains représentant les populations ayant peuplé cette région au Pléistocène moyen. Nous nous intéresserons, entre autres, au site de Skhul qui, bien qu'il soit considéré comme l'un des plus importants sites levantins, ne possède pas une chronologie bien établie, notamment de par la difficulté d'associer les dates disponibles avec les découvertes des fouilles anciennes. D'autres sites, plus récents, mais représentant *a priori* des jalons importants dans notre compréhension de la phylogénèse des populations de Levant, seront étudiés. Nous nous pencherons ainsi sur le site de Misliya, ayant livré les plus anciennes traces d'*Homo Sapiens*

hors Afrique. Finalement, des sites fouillés récemment seront également compris dans cette étude, à l'instar de Neshar Ramla, ayant livré une nouvelle espèce du groupe *Homo*, ou encore le site de Tinshemet.

L'enjeu est de développer une méthodologie de datation permettant de multiplier les supports d'étude qui sont souvent présents au sein des sites archéologiques, tout en aboutissant à la datation directe des vestiges. Depuis près de quarante ans, l'étude de la dynamique des peuplements préhistoriques au Levant, au cours du Pléistocène moyen et supérieur, repose essentiellement sur des cadres chronologiques établis par les méthodes paléodosimétriques. Malgré leur indéniable succès, ces méthodes ont des limites, notamment leur précision souvent voisine de 10 % de l'âge. Par ailleurs, les résultats des datations ne concernent pas toujours des vestiges anthropiques (cas des sédiments datés par OSL).

Au contraire, les méthodes basées sur les déséquilibres dans la série de l'uranium, et en particulier la méthode U/Th, sont susceptibles de conduire à des précisions bien meilleures. L'application d'une telle méthode pourrait donc fournir des jalons chronologiques bien définis. Habituellement, la méthode U/Th est principalement appliquée à différentes formes de spéléothèmes, à l'instar de stalagmites ou des planchers stalagmitiques. Les biomatériaux, parmi lesquels des dents, les ossements, mais aussi les coquilles de gastéropodes ou d'œufs sont beaucoup moins souvent exploitées par cette méthode, de même que les fins encroûtements calcitiques pouvant se déposer sur nombre d'échantillons archéologiques. Ceci est dû à certains verrous technologiques, mais aussi à la diagenèse complexe que peuvent connaître ces matériaux lors de leur enfouissement. Mais aujourd'hui, au vu des derniers développements des moyens d'analyse et de détection, l'exploitation de ces matériaux à des fins de datation mérite d'être reconsidérée.

Ces matériaux sont de plus souvent présents dans les gisements, soit de manière systématique, comme les dents d'animaux, soit de manière plus sporadique à l'instar des coquilles d'œufs d'autruche, des coquilles d'escargot et des dépôts calcitiques. Notre objectif est donc d'étendre les possibilités de datation par la méthode U/Th à ces matériaux complexes, en palliant les limites actuelles de la méthode, qui seront développées dans le chapitre 2.

V. Bilan du chapitre :

---

Le Levant tient une place centrale dans la reconstruction de la phylogénèse des populations du Pléistocène moyen et supérieur. En effet, ce territoire a livré depuis près d'un siècle nombre de vestiges archéologiques majeurs, représentant selon les paléanthropologues différentes populations, notamment néandertaliennes et *Homo Sapiens*, aux traits plus ou moins archaïques. L'une des questions centrales est la contemporanéité de ces populations, et les échanges tant matériels et culturels que génétiques qu'elles ont pu avoir. Si l'étude des vestiges archéologiques mis au jour dans les sites du Levant, certains occupés par différentes populations, montre de grandes ressemblances, aucune preuve anthropologique explicite ne permet pourtant aujourd'hui d'affirmer leur stricte contemporanéité. Même si nous n'ambitionnons pas de répondre dans l'absolu à cette question, des méthodologies innovantes pourraient permettre d'apporter des éléments de réponse par le biais de datations obtenues sur des supports peu exploités. Nous pouvons aussi espérer améliorer la résolution chronologique limitée induite par la faible précision des datations paléodosimétriques qui, aujourd'hui, sont très majoritaires. Nous proposerons donc de nouvelles approches géochronologiques qui tireront parti des derniers développements des moyens d'analyse et de détection, dans le but d'appliquer les datations par les séries de l'uranium à des matériaux aujourd'hui peu étudiés ou particulièrement problématiques, à l'instar des dépôts calcitiques, des dents, et des coquilles.

## Références bibliographiques

---

- Albert, R.M., Weiner, S., Bar-Yosef, O., Meignen, L., 2000. Phytoliths in the Middle Palaeolithic Deposits of Kebara Cave, Mt Carmel, Israel: Study of the Plant Materials used for Fuel and Other Purposes. *Journal of Archaeological Science* 27, 931–947.
- Arensburg, B., Bar-Yosef, O., Chech, M., Goldberg, P., Laville, H., Meignen, L., Rak, Y., Tchernov, E., Tillier, A.M., Vandermeersch, B., 1985. Une sépulture néandertalienne dans la grotte de Kébara (Israël). *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences* 300, 227–230.
- Arsuaga, J.L., Carretero, J.-M., Lorenzo, C., Gómez-Olivencia, A., Pablos, A., Rodríguez, L., García-González, R., Bonmatí, A., Quam, R.M., Pantoja-Pérez, A., Martínez, I., Aranburu, A., Gracia-Téllez, A., Poza-Rey, E., Sala, N., García, N., Alcázar de Velasco, A., Cuenca-Bescós, G., Bermúdez de Castro, J.M., Carbonell, E., 2015. Postcranial morphology of the middle Pleistocene humans from Sima de los Huesos, Spain. *Proc Natl Acad Sci USA* 112, 11524–11529.
- Arsuaga, J.L., Martínez, I., Arnold, L.J., Aranburu, A., Gracia-Téllez, A., Sharp, W.D., Quam, R.M., Falguères, C., Pantoja-Pérez, A., Bischoff, J., Poza-Rey, E., Parés, J.M., Carretero, J.M., Demuro, M., Lorenzo, C., Sala, N., Martínón-Torres, M., García, N., Alcázar de Velasco, A., Cuenca-Bescós, G., Gómez-Olivencia, A., Moreno, D., Pablos, A., Shen, C.-C., Rodríguez, L., Ortega, A.I., García, R., Bonmatí, A., Bermúdez de Castro, J.M., Carbonell, E., 2014. Neandertal roots: Cranial and chronological evidence from Sima de los Huesos. *Science* 344, 1358–1363.
- Barkai, R., Gopher, A., Lauritzen, S.E., Frumkin, A., 2003. Uranium series dates from Qesem Cave, Israel, and the end of the Lower Palaeolithic. *Nature* 423, 977–979.
- Bar-Yosef Mayer, D.E., Vandermeersch, B., Bar-Yosef, O., 2009. Shells and ochre in Middle Paleolithic Qafzeh Cave, Israel: indications for modern behavior. *Journal of Human Evolution* 56, 307–314.
- Bar-Yosef, O., 1989. Geochronology of the Middle Levantine Paleolithic, in: Mellars, P., Stringer, C. (Eds.), *The Human Revolution: Behavioural and Biological Perspectives on the Origins of Modern Humans*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Barzilai, O., Ofer, M., Hershkovitz, I., 2016. The Early Upper Paleolithic Period at Manot Cave, Western Galilee, Israel. *Human Evolution* 31, 85–100.
- Boaretto, E., Berkovits, D., Hass, M., Hui, S.K., Kaufman, A., Paul, M., Weiner, S., 2000. Dating of prehistoric caves sediments and flints using  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  in quartz from Tabun Cave (Israel): Progress report. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 8th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry 172, 767–771.
- Boëda, E., Geneste, J.-M., Meignen, L., 1990. Identification de chaînes opératoires lithiques du Paléolithique ancien et moyen. *Paléo, Revue d'Archéologie Préhistorique* 2, 43–80.
- Cheddadi, R., Rossignol-Strick, M., 1995. Eastern Mediterranean Quaternary paleoclimates from pollen and isotope records of marine cores in the Nile Cone Area. *Paleoceanography* 10, 291–300.
- Clarkson, C., Jacobs, Z., Marwick, B., Fullagar, R., Wallis, L., Smith, M., Roberts, R.G., Hayes, E., Lowe, K., Carah, X., Florin, S.A., McNeil, J., Cox, D., Arnold, L.J., Hua, Q., Huntley, J., Brand, H.E.A., Manne, T., Fairbairn, A., Shulmeister, J., Lyle, L., Salinas, M., Page, M., Connell, K., Park, G., Norman, K., Murphy, T., Pardoe, C., 2017. Human occupation of northern Australia by 65,000 years ago. *Nature* 547, 306–310.
- Conard, N.J., 2010. Cultural modernity: Consensus or conundrum? *PNAS* 107, 7621–7622.

- Conard, N.J., 2008. A critical view of the evidence for a southern african origin of behavioural modernity. *Goodwin Series* 10, 175–179.
- Conard, N.J., Bader, G., Schmid, V., Will, M., 2014. Bringing the Middle Stone Age into Clearer Focus. *Mitteilungen der Gesellschaft für Urgeschichte* 121–128.
- Conard, N.J., Delagnes, A., International Union of Prehistoric and Protohistoric Sciences (Eds.), 2015. Settlement dynamics of the Middle Paleolithic and Middle Stone Age. Vol. 4: ..., Tübingen publications in prehistory. Kerns, Tübingen.
- Dayet, L., 2012. Matériaux, transformations et fonctions de l'ocre au Middle Stone Age : le cas de Diepkloof Rock Shelter dans le contexte de l'Afrique australe (phdthesis). Université Michel de Montaigne - Bordeaux III.
- Delage, C. (Ed.), 2007. Chert availability and prehistoric exploitation in the Near East, BAR international series. John and Erica Hedges, Ltd, Oxford.
- Delisle, R., 2000. Construire l'arbre phylétique de l'Homme : fossiles, théories et cadres interprétatifs. *L'Anthropologie* 104, 489–521.
- Delson, E., 2019. An early dispersal of modern humans from Africa to Greece. *Nature* 571, 487–488.
- Dubois, E., 1896. Le Pithecanthropus erectus et l'origine de l'homme. *Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris* 7, 460–467.
- Dubois, E., 1894. Pithecanthropus erectus, eine menschenähnliche Uebergangsform aus Java, Batavia. ed.
- Ekshtain, R., Tryon, C.A., 2019. Lithic raw material acquisition and use by early Homo sapiens at Skhul, Israel. *Journal of Human Evolution* 127, 149–170.
- Elster, H., Gil-Av, E., Weiner, S., 1991. Amino acid racemization of fossil bone. *Journal of Archaeological Science* 18, 605–617.
- Fu, Q., Posth, C., Hajdinjak, M., Petr, M., Mallick, S., Fernandes, D., Furtwängler, A., Haak, W., Meyer, M., Mittnik, A., Nickel, B., Peltzer, A., Rohland, N., Slon, V., Talamo, S., Lazaridis, I., Lipson, M., Mathieson, I., Schiffels, S., Skoglund, P., Derevianko, A.P., Drozdov, N., Slavinsky, V., Tsybankov, A., Cremonesi, R.G., Mallegni, F., Gély, B., Vacca, E., Morales, M.R.G., Straus, L.G., Neugebauer-Maresch, C., Teschler-Nicola, M., Constantin, S., Moldovan, O.T., Benazzi, S., Peresani, M., Coppola, D., Lari, M., Ricci, S., Ronchitelli, A., Valentin, F., Thevenet, C., Wehrberger, K., Grigorescu, D., Rougier, H., Crevecoeur, I., Flas, D., Semal, P., Mannino, M.A., Cupillard, C., Bocherens, H., Conard, N.J., Harvati, K., Moiseyev, V., Drucker, D.G., Svoboda, J., Richards, M.P., Caramelli, D., Pinhasi, R., Kelso, J., Patterson, N., Krause, J., Pääbo, S., Reich, D., 2016. The genetic history of Ice Age Europe. *Nature* 534, 200–205.
- Frumkin, A., Bar-Yosef, O., Schwarcz, H.P., 2011. Possible paleohydrologic and paleoclimatic effects on hominin migration and occupation of the Levantine Middle Paleolithic. *Journal of Human Evolution* 60, 437–451.
- Gargett, R.H., Bricker, H.M., Clark, G., Lindly, J., Farizy, C., Masset, C., Frayer, D.W., Montet-White, A., Gamble, C., Gilman, A., Leroi-Gourhan, A., Ossa, P., Trinkaus, E., Weber, A.W., 1989. Grave Shortcomings: The Evidence for Neandertal Burial [and Comments and Reply]. *Current Anthropology* 30, 157–190.
- Garrod, D., 1962. The Middle Palaeolithic of the Near East and the Problem of Mount Carmel Man. *The Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland* 92, 232–259.
- Garrod, D.A., Bate, D.M.A., 1937. The Stone Age of Mont Carmel 1 : excavations at the Wadi-el-Mughara, Oxford Clarendon. ed.
- Gisis, I., Bar-Yosef, O., 1974. New excavations in Zuttiyah Cave, Wadi Amud, Israel. *Paléorient* 2, 175–180.



- Godfrey-Smith, D.I., Ilani, S., 2004. Past thermal history of goethite and hematite fragments from Qafzeh Cave deduced from thermal activation characteristics of the 110°C TL peak of enclosed quartz grains. *ArchéoSciences, revue d'Archéométrie* 28, 185–190.
- Golovanova, L.V., Doronichev, V.B., Cleghorn, N.E., Koulikova, M.A., Sapelko, T.V., Shackley, M.S., 2015. Significance of Ecological Factors in the Middle to Upper Paleolithic Transition. *Current Anthropology*.
- Gopher, A., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Barkai, R., Frumkin, A., Karkanas, P., Shahack-Gross, R., 2010. The chronology of the late Lower Paleolithic in the Levant based on U–Th ages of speleothems from Qesem Cave, Israel. *Quaternary Geochronology* 5, 644–656.
- Gopher, A., Barkai, R., Shimelmitz, R., Khalaily, M., Lemorini, C., Hershkovitz, I., Stiner, M., 2005. Qesem Cave: An Amudian Site in Central Israel. *Journal of The Israel Prehistoric Society* 69–92.
- Green, R.E., Krause, J., Briggs, A.W., Maricic, T., Stenzel, U., Kircher, M., Patterson, N., Li, H., Zhai, W., Fritz, M.H.Y., Hansen, N.F., Durand, E.Y., Malaspina, A.S., Jensen, J.D., Marques-Bonet, T., Alkan, C., Prufer, K., Meyer, M., Burbano, H.A., Good, J.M., Schultz, R., Aximu-Petri, A., Butthof, A., Hober, B., Hoffner, B., Siegemund, M., Weihmann, A., Nusbaum, C., Lander, E.S., Russ, C., Novod, N., Affourtit, J., Egholm, M., Verna, C., Rudan, P., Brajkovic, D., Kucan, Z., Gusic, I., Doronichev, V.B., Golovanova, L.V., Lalueza-Fox, C., de la Rasilla, M., Fortea, J., Rosas, A., Schmitz, R.W., Johnson, P.L.F., Eichler, E.E., Falush, D., Birney, E., Mullikin, J.C., Slatkin, M., Nielsen, R., Kelso, J., Lachmann, M., Reich, D., Paabo, S., 2010. A Draft Sequence of the Neandertal Genome. *Science* 328, 710–722.
- Groucutt, H.S., Grün, R., Zalmout, I.A.S., Drake, N.A., Armitage, S.J., Candy, I., Clark-Wilson, R., Louys, J., Breeze, P.S., Duval, M., Buck, L.T., Kivell, T.L., Pomeroy, E., Stephens, N.B., Stock, J.T., Stewart, M., Price, G.J., Kinsley, L., Sung, W.W., Alsharekh, A., Al-Omari, A., Zahir, M., Memesh, A.M., Abdulshakoor, A.J., Al-Masari, A.M., Bahameem, A.A., Al Murayyi, K.M.S., Zahrani, B., Scerri, E.L.M., Petraglia, M.D., 2018. Homo sapiens in Arabia by 85,000 years ago. *Nat Ecol Evol* 2, 800–809.
- Groucutt, H.S., White, T.S., Clark-Balzan, L., Parton, A., Crassard, R., Shipton, C., Jennings, R.P., Parker, A.G., Breeze, P.S., Scerri, E.M.L., Alsharekh, A., Petraglia, M.D., 2015. Human occupation of the Arabian Empty Quarter during MIS 5: evidence from Mundafan Al-Buhayrah, Saudi Arabia. *Quaternary Science Reviews* 119, 116–135.
- Harvati, K., Röding, C., Bosman, A.M., Karakostis, F.A., Grün, R., Stringer, C., Karkanas, P., Thompson, N.C., Koutoulidis, V., Mouloupoulos, L.A., Gorgoulis, V.G., Kouloukoussa, M., 2019. Apidima Cave fossils provide earliest evidence of Homo sapiens in Eurasia. *Nature* 571, 500–504.
- Henshilwood, C., 2014. Origins of symbolic behaviour, in: *McGraw-Hill Yearbook of Science & Technology*. Californie.
- Hershkovitz, I., Latimer, B., Barzilai, O., Marder, O., 2017. Manot 1 calvaria and recent modern human evolution: an anthropological perspective. *BMSAP* 29, 119–130.
- Hershkovitz, I., Marder, O., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Yasur, G., Boaretto, E., Caracuta, V., Alex, B., Frumkin, A., Goder-Goldberger, M., Gunz, P., Holloway, R.L., Latimer, B., Lavi, R., Matthews, A., Slon, V., Mayer, D.B.-Y., Berna, F., Bar-Oz, G., Yeshurun, R., May, H., Hans, M.G., Weber, G.W., Barzilai, O., 2015. Levantine cranium from Manot Cave (Israel) foreshadows the first European modern humans. *Nature* 520, 216–219.
- Hershkovitz, I., May, H., Sarig, R., Pokhojaev, A., Grimaud-Hervé, D., Bruner, E., Fornai, C., Quam, R., Arsuaga, J.L., Krenn, V.A., Martín-Torres, M., de Castro, J.M.B., Martín-

- Francés, L., Slon, V., Albessard-Ball, L., Vialet, A., Schüler, T., Manzi, G., Profico, A., Di Vincenzo, F., Weber, G.W., Zaidner, Y., 2021. A Middle Pleistocene Homo from Neshar Ramla, Israel. *Science* 372, 1424–1428.
- Hershkovitz, I., Smith, P., Sarig, R., Quam, R., Rodríguez, L., García, R., Arsuaga, J.L., Barkai, R., Gopher, A., 2011. Middle pleistocene dental remains from Qesem Cave (Israel). *American Journal of Physical Anthropology* 144, 575–592.
- Hershkovitz, I., Weber, G.W., Quam, R., Duval, M., Grün, R., Kinsley, L., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Valladas, H., Mercier, N., Arsuaga, J.L., Martín-Torres, M., Bermúdez de Castro, J.M., Fornai, C., Martín-Francés, L., Sarig, R., May, H., Krenn, V.A., Slon, V., Rodríguez, L., García, R., Lorenzo, C., Carretero, J.M., Frumkin, A., Shahack-Gross, R., Bar-Yosef Mayer, D.E., Cui, Y., Wu, X., Peled, N., Groman-Yaroslavski, I., Weissbrod, L., Yeshurun, R., Tsatskin, A., Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2018. The earliest modern humans outside Africa. *Science* 359, 456–459.
- Horowitz, A., 1975. The Quaternary Stratigraphy and Paleogeography of Israel. *Paléorient* 3, 47–100.
- Horowitz, A., Weinstein-Evron, M., 1986. The late Pleistocene climate of Israël. *Quaternaire* 23, 84–90.
- Hovers, E., 2009. *The lithic assemblages of Qafzeh Cave, Human evolution series*. Oxford University Press, Oxford ; New York.
- Hovers, E., Belfer-Cohen, A., 2013. On Variability and Complexity: Lessons from the Levantine Middle Paleolithic Record. *Current Anthropology* 54, S337–S357.
- Hovers, E., Ilani, S., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B., 2003. An Early Case of Color Symbolism: Ochre Use by Modern Humans in Qafzeh Cave. *Current Anthropology* 44, 491–522.
- Hovers, E., Rak, Y., Lavi, R., Kimbel, W.H., 1995. Hominid Remains from Amud Cave in the Context of the Levantine Middle Paleolithic. *paleo* 21, 47–61.
- Hovers, E., Vandermeersch, B., Bar-Yosef, O., 1997. A middle palaeolithic engraved artefact from Qafzeh cave, Israel. *Rock Art Research* 14, 79–87.
- Howell, F.C., 1959. Upper Pleistocene Stratigraphy and Early Man in the Levant. *Proceedings of the American Philosophical Society* 1–65.
- Howell, F.C., 1952. Pleistocene Glacial Ecology and the Evolution of “Classic Neandertal” Man. *Southwestern Journal of Anthropology* 377–410.
- Hublin, J.-J., 2017. The last Neanderthal. *Proc Natl Acad Sci USA* 114, 10520–10522.
- Hublin, J.-J., 2012. The earliest modern human colonization of Europe. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 13471–13472.
- Hublin, J.-J., Ben-Ncer, A., Bailey, S.E., Freidline, S.E., Neubauer, S., Skinner, M.M., Bergmann, I., Le Cabec, A., Benazzi, S., Harvati, K., Gunz, P., 2017. New fossils from Jebel Irhoud, Morocco and the pan-African origin of Homo sapiens. *Nature* 546, 289–292.
- Jelinek, A., 1982. The Middle Palaeolithic in the southern Levant with comments on the appearance of modern Homo sapiens, in: Ronen, A. (Ed.), *The Transition from Lower to Middle Palaeolithic and the Origin of Modern Man: International Symposium to Commemorate the 50th Anniversary of Excavations in the Mount Carmel Caves by D.A.E. Garrod, University of Haifa, 6-14 October 1980, BAR International Series*. B.A.R, Oxford, England, pp. 57–104.
- Jelinek, A., 1981. The Middle Palaeolithic in the 1984 Southern Levant from the perspective of the Tabun Cave., in: Cauvin, J., Sanlaville, P., *Maison de l’Orient méditerranéen (Lyon, France) (Eds.), Préhistoire Du Levant, Colloques Internationaux Du CNRS*. CNRS, Paris, pp. 265–280.

- Jelinek, A.J., Farrand, W.R., Haas, G., Horowitz, A., Goldberg, P., 1973. New excavations at the Tabun cave, Mount Carmel, Israel, 1967-1972 : A preliminary report. *Paléorient* 1, 151–183.
- Kiro, Y., Goldstein, S.L., Garcia-Veigas, J., Levy, E., Kushnir, Y., Stein, M., Lazar, B., 2017. Relationships between lake-level changes and water and salt budgets in the Dead Sea during extreme aridities in the Eastern Mediterranean. *Earth and Planetary Science Letters* 464, 211–226.
- Klein, R.G., 2009. *The Human Career: Human Biological and Cultural Origins*, Third Edition. University of Chicago Press.
- Krause, J., Orlando, L., Serre, D., Viola, B., Prüfer, K., Richards, M.P., Hublin, J.-J., Hänni, C., Derevianko, A.P., Pääbo, S., 2007. Neanderthals in central Asia and Siberia. *Nature* 449, 902–904.
- Krings, M., Stone, A., Schmitz, R.W., Krainitzki, H., Stoneking, M., 1997. Neandertal DNA Sequences and the Origin of Modern Humans 12.
- Lahr, M.M., 2021. The complex landscape of recent human evolution. *Science* 372, 1395–1396.
- Lieberman, D.E., McBratney, B.M., Krovitz, G., 2002. The evolution and development of cranial form in *Homo sapiens*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 99, 1134–1139.
- Lieberman, D.E., Shea, J.J., 1994. Behavioral Differences between Archaic and Modern Humans in the Levantine Mousterian. *American Anthropologist* 96, 300–332.
- Lipson, M., Loh, P.-R., Sankararaman, S., Patterson, N., Berger, B., Reich, D., 2015. Calibrating the Human Mutation Rate via Ancestral Recombination Density in Diploid Genomes. *PLoS Genet* 11, e1005550.
- Liu, W., Martínón-Torres, M., Cai, Y., Xing, S., Tong, H., Pei, S., Sier, M.J., Wu, Xiao-hong, Edwards, R.L., Cheng, H., Li, Y., Yang, X., de Castro, J.M.B., Wu, Xiu-jie, 2015. The earliest unequivocally modern humans in southern China. *Nature* 526, 696–699.
- López, S., van Dorp, L., Hellenthal, G., 2016. Human Dispersal Out of Africa: A Lasting Debate. *Evol Bioinform Online* 11, 57–68.
- Malinsky-Buller, A., 2016. The Muddle in the Middle Pleistocene: The Lower–Middle Paleolithic Transition from the Levantine Perspective. *J World Prehist* 29, 1–78.
- Mallick, S., Li, H., Lipson, M., Mathieson, I., Gymrek, M., Racimo, F., Zhao, M., Chennagiri, N., Nordenfelt, S., Tandon, A., Skoglund, P., Lazaridis, I., Sankararaman, S., Fu, Q., Rohland, N., Renaud, G., Erlich, Y., Willems, T., Gallo, C., Spence, J.P., Song, Y.S., Poletti, G., Balloux, F., van Driem, G., de Knijff, P., Romero, I.G., Jha, A.R., Behar, D.M., Bravi, C.M., Capelli, C., Hervig, T., Moreno-Estrada, A., Posukh, O.L., Balanovska, E., Balanovsky, O., Karachanak-Yankova, S., Sahakyan, H., Toncheva, D., Yepiskoposyan, L., Tyler-Smith, C., Xue, Y., Abdullah, M.S., Ruiz-Linares, A., Beall, C.M., Di Rienzo, A., Jeong, C., Starikovskaya, E.B., Metspalu, E., Parik, J., Villems, R., Henn, B.M., Hodoglugil, U., Mahley, R., Sajantila, A., Stamatoyannopoulos, G., Wee, J.T.S., Khusainova, R., Khusnutdinova, E., Litvinov, S., Ayodo, G., Comas, D., Hammer, M.F., Kivisild, T., Klitz, W., Winkler, C.A., Labuda, D., Bamshad, M., Jorde, L.B., Tishkoff, S.A., Watkins, W.S., Metspalu, M., Dryomov, S., Sukernik, R., Singh, L., Thangaraj, K., Pääbo, S., Kelso, J., Patterson, N., Reich, D., 2016. The Simons Genome Diversity Project: 300 genomes from 142 diverse populations. *Nature* 538, 201–206.
- Mayer, D.E.B.-Y., Groman-Yaroslavski, I., Bar-Yosef, O., Hershkovitz, I., Kampen-Hasday, A., Vandermeersch, B., Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2020. On holes and strings: Earliest displays of human adornment in the Middle Palaeolithic. *PLOS ONE* 15, e0234924.

- McBrearty, S., Brooks, A.S., 2000. The revolution that wasn't: a new interpretation of the origin of modern human behavior. *Journal of Human Evolution* 453–563.
- McCown, T.D., Keith, A., 1939. *The Stone Age of Mont Carmel 2*, Oxford Clarendon. ed.
- McDermott, F., Grün, R., Stringer, C.B., Hawkesworth, C.J., 1993. Mass-spectrometric U-series dates for Israeli Neanderthal/early modern hominid sites. *Nature* 363, 252–255.
- McDougall, I., Brown, F.H., Fleagle, J.G., 2005. Stratigraphic placement and age of modern humans from Kibish, Ethiopia. *Nature* 433, 733–736.
- Meignen, L., Bar-Yosef, O., 2020. Acheulo-Yabrudian and Early Middle Paleolithic at Hayonim Cave (Western Galilee, Israel): Continuity or break? *Journal of Human Evolution* 139, 102733.
- Michel, V., Valladas, H., Shen, G., Wang, W., Zhao, J., Shen, C.-C., Valensi, P., Bae, C.J., 2016. The earliest modern *Homo sapiens* in China? *Journal of Human Evolution* 101, 101–104.
- Millard, A.R., 2008. A critique of the chronometric evidence for hominid fossils: I. Africa and the Near East 500–50ka. *Journal of Human Evolution* 54, 848–874.
- Nielsen, R., Akey, J.M., Jakobsson, M., Pritchard, J.K., Tishkoff, S., Willerslev, E., 2017. Tracing the peopling of the world through genomics. *Nature* 541, 302–310.
- Pearson, O.M., 2008. Statistical and biological definitions of “anatomically modern” humans: Suggestions for a unified approach to modern morphology. *Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews* 17, 38–48.
- Picq, P.G., 2003. *Au commencement était l'homme : de Toumaï à Cro-Magnon*. Jacob, Paris.
- Posth, C., Wißing, C., Kitagawa, K., Pagani, L., van Holstein, L., Racimo, F., Wehrberger, K., Conard, N.J., Kind, C.J., Bocherens, H., Krause, J., 2017. Deeply divergent archaic mitochondrial genome provides lower time boundary for African gene flow into Neanderthals. *Nat Commun* 8, 16046.
- Prévost, M., Groman-Yaroslavski, I., Crater Gershtein, K.M., Tejero, J.-M., Zaidner, Y., 2021. Early evidence for symbolic behavior in the Levantine Middle Paleolithic: A 120 ka old engraved aurochs bone shaft from the open-air site of Nesher Ramla, Israel. *Quaternary International* S1040618221000021.
- Reyes-Centeno, H., Hubbe, M., Hanihara, T., Stringer, C., Harvati, K., 2015. Testing modern human out-of-Africa dispersal models and implications for modern human origins. *Journal of Human Evolution, Environmental Variability and Hominin Dispersal* 87, 95–106.
- Richter, D., Grün, R., Joannes-Boyau, R., Steele, T.E., Amani, F., Rué, M., Fernandes, P., Raynal, J.-P., Geraads, D., Ben-Ncer, A., Hublin, J.-J., McPherron, S.P., 2017. The age of the hominin fossils from Jebel Irhoud, Morocco, and the origins of the Middle Stone Age. *Nature* 546, 293–296.
- Rizal, Y., Westaway, K.E., Zaim, Y., van den Bergh, G.D., Bettis, E.A., Morwood, M.J., Huffman, O.F., Grün, R., Joannes-Boyau, R., Bailey, R.M., Sidarto, Westaway, M.C., Kurniawan, I., Moore, M.W., Storey, M., Aziz, F., Suminto, Zhao, J., Aswan, Sipola, M.E., Larick, R., Zonneveld, J.-P., Scott, R., Putt, S., Ciochon, R.L., 2020. Last appearance of *Homo erectus* at Ngandong, Java, 117,000–108,000 years ago. *Nature* 577, 381–385.
- Salomon, H., Vignaud, C., Coquinot, Y., Beck, L., Stringer, C., Strivay, D., D'errico, F., 2012. Selection and heating of colouring materials in the mousterian level of Es-Skhul (c.100 000 years BP, Mount Carmel, Israel). *Archaeometry* 54, 698–722.
- Sankararaman, S., Patterson, N., Li, H., Pääbo, S., Reich, D., 2012. The Date of Interbreeding between Neandertals and Modern Humans. *PLoS Genetics* 8, e1002947.

- Sanlaville, P., 1981. Stratigraphie et chronologie du Quaternaire marin du Levant, in : Cauvin, J., Sanlaville, P., Maison de l'Orient méditerranéen (Lyon, France) (Eds.), *Préhistoire Du Levant, Colloques Internationaux Du CNRS*. CNRS, Paris.
- Schlebusch, C.M., Malmström, H., Günther, T., Sjödin, P., Coutinho, A., Edlund, H., Munters, A.R., Vicente, M., Steyn, M., Soodyall, H., Lombard, M., Jakobsson, M., 2017. Southern African ancient genomes estimate modern human divergence to 350,000 to 260,000 years ago. *Science* 358, 652–655.
- Schwarcz, H.P., 1980. Absolute Age Determination of Archaeological Sites by Uranium Series Dating of Travertines. *Archaeometry* 22, 3–24.
- Schwarcz, H.P., Buhay, W.M., Grün, R., Valladas, H., Tchernov, E., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B., 1989. ESR dating of the Neanderthal site, Kebara Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science* 16, 653–659.
- Schwarcz, H.P., Grün, R., Vandermeersch, B., Bar-Yosef, O., Valladas, H., Tchernov, E., 1988. ESR dates for the hominid burial site of Qafzeh in Israel. *Journal of Human Evolution* 17, 733–737.
- Schwarcz, J.J., Simpson, H.P., Stringer, C.B., 1998. Neanderthal skeleton from Tabun: U-series data by gamma-ray spectrometry. *Journal of Human Evolution* 35, 635–645.
- Shea, J.J., 2003a. Neandertals, competition, and the origin of modern human behavior in the Levant. *Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews* 12, 173–187. <https://doi.org/10.1002/evan.10101>
- Shea, J.J., 2003b. The Middle Paleolithic of the East Mediterranean Levant. *Journal of World Prehistory* 17, 313–394.
- Shimelmitz, R., Kuhn, S.L., Bisson, M., Weinstein-Evron, M., 2021. The end of the Acheulo-Yabrudian and the Lower Paleolithic in the Levant: a view from the “transitional” Unit X of Tabun Cave, Israel. *Archaeol Anthropol Sci* 13, 66.
- Smith, T.M., Olejniczak, A.J., Zermeno, J.P., Tafforeau, P., Skinner, M.M., Hoffmann, A., Radović, J., Toussaint, M., Kruszynski, R., Menter, C., Moggi-Cecchi, J., Glasmacher, U.A., Kullmer, O., Schrenk, F., Stringer, C., Hublin, J.-J., 2012. Variation in enamel thickness within the genus *Homo*. *Journal of Human Evolution* 62, 395–411.
- Solecki, R., 1964. Shanidar Cave, a late Pleistocene Site in Northern Iraq, in: *International Association for Quaternary Research, Dylík, J. (Eds.), Report of the VIth International Congress on Quaternary, Varsovie 1961*. Państwowe Wydawn. Naukowe, Łódź, pp. 413–423.
- Sommer, J.D., 1999. The Shanidar IV ‘Flower Burial’: a Re-evaluation of Neanderthal Burial Ritual. *CAJ* 9, 127–129.
- Speth, J.D., Tchernov, E., 2002. Middle Paleolithic Tortoise Use at Kebara Cave (Israel). *Journal of Archaeological Science* 29, 471–483.
- Stiner, M.C., Bar-Yosef, O., 2005. The faunas of Hayonim Cave (Israel): a 200,000-year record of Paleolithic diet, demography, and society, *Bulletin / American School of Prehistoric Research*. Peabody Museum of Archaeology and Ethnology, Harvard University, Cambridge, Mass.
- Stringer, C., 2016. The origin and evolution of *Homo sapiens*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 371.
- Suzuki, H., Takai, F., 1970. The Amud man and his cave site. Tokyo.
- Tattersall, I., Schwartz, J.H., 2008. The morphological distinctiveness of *Homo sapiens* and its recognition in the fossil record: Clarifying the problem. *Evolutionary Anthropology: Issues, News, and Reviews* 17, 49–54.
- Theunissen, B., 1989. Eugène Dubois and the Ape-Man from Java: The History of the First ‘Missing Link’ and Its Discoverer. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas.
- Turville-Petre, F., 1927. *Researches in prehistoric Galilee, 1925-1926*.

- Tzedakis, P.C., Hughen, K.A., Cacho, I., Harvati, K., 2007. Placing late Neanderthals in a climatic context. *Nature* 449, 206–208.
- Vaks, A., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., Halicz, L., Frumkin, A., 2007. Desert speleothems reveal climatic window for African exodus of early modern humans. *Geol* 35, 831.
- Valet, J.-P., Valladas, H., 2010. The Laschamp-Mono lake geomagnetic events and the extinction of Neanderthal: a causal link or a coincidence? *Quaternary Science Reviews* 29, 3887–3893.
- Valladas, H., Joron, J.L., Valladas, G., Arensburg, B., Bar-Yosef, O., Belfer-Cohen, A., Goldberg, P., Laville, H., Meignen, L., Rak, Y., Tchernov, E., Tillier, A.M., Vandermeersch, B., 1987. Thermoluminescence dates for the Neanderthal burial site at Kebara in Israel. *Nature* 330, 159–160.
- Valladas, H., Joront, J.L., Valladas, G., 1988. Thermoluminescence dating of Mousterian “Proto-Cro-Magnon” remains from Israel and the origin of modern man 3.
- Valladas, H., Mercier, N., Hershkovitz, I., Zaidner, Y., Tsatskin, A., Yeshurun, R., Vialettes, L., Joron, J.-L., Reyss, J.-L., Weinstein-Evron, M., 2013. Dating the Lower to Middle Paleolithic transition in the Levant: A view from Misliya Cave, Mount Carmel, Israel. *Journal of Human Evolution* 65, 585–593.
- Vandermeersch, B., 2007. Qafzeh, histoire des découvertes. *Bulletin du Centre de recherche français à Jérusalem* 8–19.
- Vandermeersch, B., 1989. The Evolution of Modern Humans: Recent Evidence from Southwest Asia., in: Mellars, P., Stringer, C. (Eds.), *The Human Revolution: Behavioral and Biological Perspectives on the Origins of Modern Humans*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Vandermeersch, B., 1981. Les hommes fossiles de Qafzeh (Israël). *Cahier de Paléontologie, CNRS*.
- Vandermeersch, B., Bar-Yosef, O., 2019. The Paleolithic Burials at Qafzeh Cave, Israel. *paleo* 256–275.
- Vogel, J.C., Waterbolk, H.T., 1963. Gröningen Radiocarbon Dates IV. *Radiocarbon* 5, 163–202.
- Wall, J.D., Lohmueller, K.E., Plagnol, V., 2009. Detecting Ancient Admixture and Estimating Demographic Parameters in Multiple Human Populations. *Molecular Biology and Evolution* 26, 1823–1827.
- Weinstein-Evron, M., Tsatskin, A., Porat, N., Kronfeld, J., 1999. A  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  date for the Acheulo-Yabrudian layer in the Jamal Cave, Mount Carmel, Israel. *South African Journal of Science* 186–188
- Weissbrod, L., Weinstein-Evron, M., 2020. Climate variability in early expansions of *Homo sapiens* in light of the new record of micromammals in Misliya Cave, Israel. *Journal of Human Evolution* 139, 102741.
- Will, M., Kandel, A.W., Kyriacou, K., Conard, N.J., 2016. An evolutionary perspective on coastal adaptations by modern humans during the Middle Stone Age of Africa. *Quaternary International* 404, 68–86.
- Wolff, H., Greenwood, A.D., 2010. Did viral disease of humans wipe out the Neandertals? *Med Hypotheses* 75, 99–105.
- Yeshurun, R., Malkinson, D., Crater Gershtein, K.M., Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2020. Site occupation dynamics of early modern humans at Misliya Cave (Mount Carmel, Israel): Evidence from the spatial taphonomy of faunal remains. *Journal of Human Evolution* 143, 102797.
- Yokoyama, Y., Falgueres, C., Lumley, M.A., 1997. Direct dating of a Qafzeh proto-cro magnon skull by non destructive gamma-ray spectrometry; Datation directe d'un crane proto-

- cro-magnon de Qafzeh par la spectrometrie gamma non destructive. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie 2, Sciences de la Terre et des Planetes.
- Zaidner, Y., Centi, L., Prévost, M., Mercier, N., Falguères, C., Guérin, G., Valladas, H., Richard, M., Galy, A., Péchéyan, C., Tombret, O., Pons-Branchu, E., Porat, N., Shahack-Gross, R., Friesem, D.E., Yeshurun, R., Turgeman-Yaffe, Z., Frumkin, A., Herzlinger, G., Ekshtain, R., Shemer, M., Varoner, O., Sarig, R., May, H., Hershkovitz, I., 2021. Middle Pleistocene Homo behavior and culture at 140,000 to 120,000 years ago and interactions with *Homo sapiens*. *Science* 372, 1429–1433.
- Zaidner, Y., Frumkin, A., Porat, N., Tsatskin, A., Yeshurun, R., Weissbrod, L., 2014. A series of Mousterian occupations in a new type of site: The Nesher Ramla karst depression, Israel. *Journal of Human Evolution* 66, 1–17
- Zviely, D., Galili, E., Ronen, A., Salamon, A., Ben-Avraham, Z., 2009. Reevaluating the tectonic uplift of western Mount Carmel, Israel, since the middle Pleistocene. *Quat. res.* 71, 239–245.

## Chapitre II : Datations par les séries de l'uranium

Nous avons pu évoquer les problématiques archéologiques propres au Levant, au Pléistocène moyen et supérieur, et la nécessité d'affiner et de compléter la chronologie de ces sites majeurs pour une meilleure compréhension de l'évolution humaine. Pour ce faire, nous avons fait le choix d'appréhender des matériaux souvent délaissés du point de vue des datations par les séries de l'uranium, à l'instar de coquilles, dents et encroûtements calcitiques. La datation de ces matériaux est ici reconsidérée à la lumière des nouveaux moyens d'analyse et de détection aujourd'hui disponibles.

L'objectif de ce chapitre est de dresser un inventaire des différentes méthodologies et approches existantes, mises en œuvre pour obtenir des datations par les séries de l'uranium de matériaux associés à un contexte archéologique. L'intérêt d'un tel inventaire est de faire un bilan des apports et limites de ces méthodes excitantes afin de restituer les fondements de notre nouvelle approche. Nous verrons donc dans un premier temps les principes généraux de cette méthode, mais aussi les complications fréquemment rencontrées liées à la diagenèse des matériaux que nous souhaitons étudier dans ce contexte bien particulier. Dans un second temps, nous présenterons les méthodologies et approches habituellement utilisées, du protocole par préparation chimique aux récentes avancées liées à l'utilisation de l'ablation laser. Finalement, nous dresserons un tableau des limites actuelles qui nous ont poussées à proposer une nouvelle approche, tenant compte des spécificités des matériaux que nous étudions.

### I. Principes généraux

---

Les déséquilibres observés dans les chaînes de désintégrations radioactives sont des phénomènes largement exploités, tout particulièrement en sciences de la terre. Les différentes utilisations des désintégrations successives de l'uranium et du thorium sont détaillées dans bon nombre d'ouvrages majeurs (Bourdon *et al.*, 2003; Ivanovich and Harmon, 1992). Ainsi, les méthodes fondées sur les séries de l'uranium appartiennent à la large famille des méthodes dites radiométriques (Miskovsky, 2002). Elles sont l'aboutissement de plus d'un siècle de



développements théoriques, mais également méthodologiques, tirant profit d'avancées technologiques continues.

La désintégration radioactive est un phénomène naturel, se produisant spontanément, et par lequel un noyau se transforme en un autre. Cette transformation s'accompagne alors d'une émission énergétique sous forme de rayonnement (type rayons X ou gamma) ou de particules. Dans ce dernier cas, il peut s'agir de l'émission d'une particule  $\alpha$  (en fait un noyau d'hélium), ou bien d'une particule  $\beta^3$ . Ce phénomène de radioactivité est à l'origine de la création successive d'éléments fils, eux-mêmes instables, jusqu'à la fin de la chaîne de désintégration et la création d'un isotope stable (figure II-1).

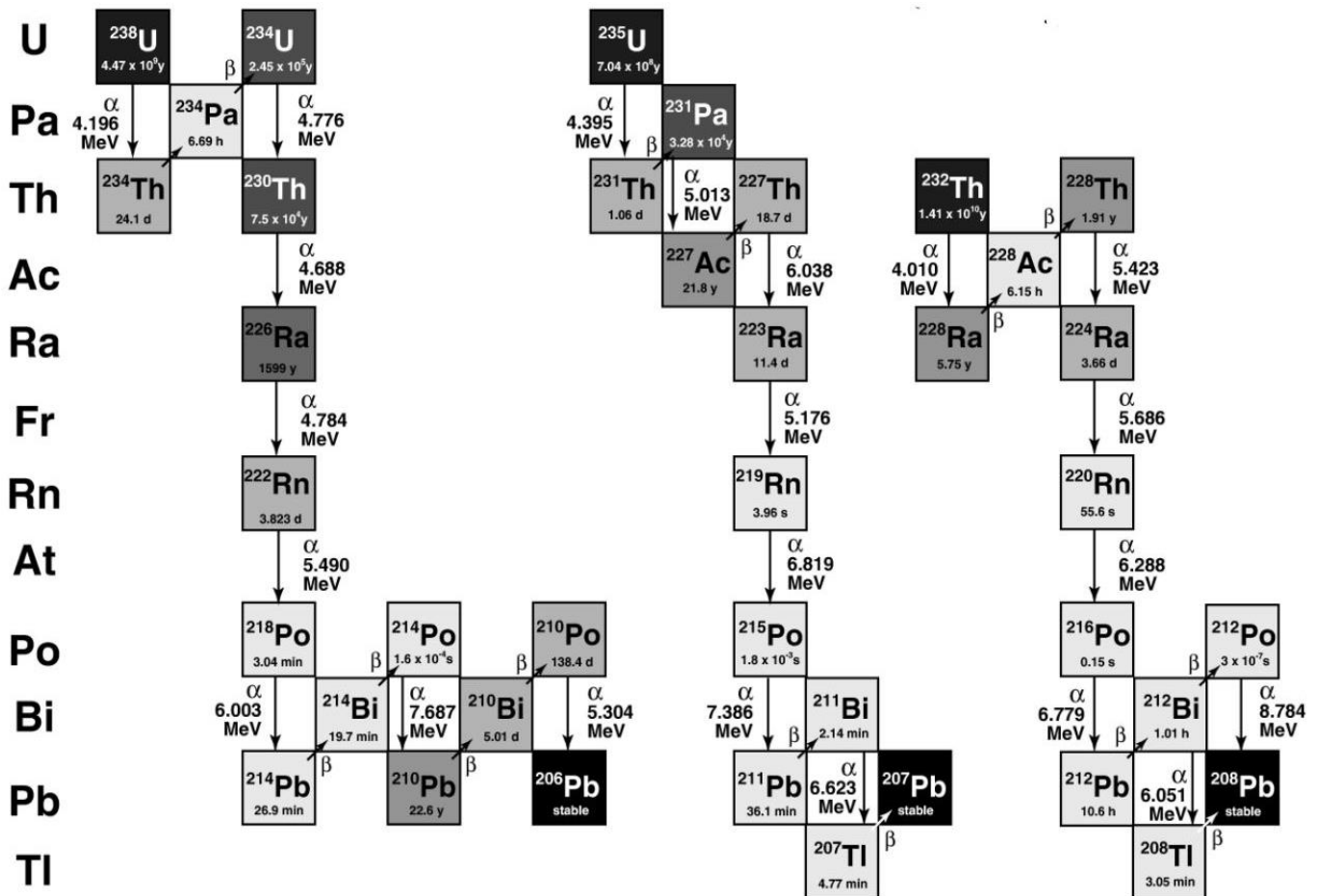


Figure II-1: Chaînes de désintégration radioactives naturelles (d'après Bourdon et al. 2003)

<sup>3</sup> Il s'agit d'une émission  $\beta^-$  lorsque la conversion d'un neutron en proton aboutit à l'expulsion d'un électron, et  $\beta^+$  lorsque c'est la conversion d'un proton en neutron qui aboutit à l'expulsion d'un positron.

### a. Historique

C'est en 1896 qu'Henri Becquerel met en avant la radioactivité de l'uranium, suivi quelques années plus tard par les travaux de Marie Curie. En 1899, Ernest Rutherford est alors le premier à théoriser les notions de désintégration et de demi-vie<sup>4</sup>, temps au bout duquel la moitié du nombre initial de noyaux s'est désintégrée, diminuant ainsi de moitié l'activité<sup>5</sup> du radioélément initial. Fort de ces constatations, Bertram Boltwood envisage alors dès 1907 la possibilité de dater des minéraux en tirant parti de ce phénomène de désintégration radioactive et des déséquilibres pouvant exister au sein d'une chaîne. Il sera rapidement suivi par les travaux de Frederick Soddy en 1913, complétant ces chaînes de désintégrations radioactives en mettant en avant l'existence d'isotopes, c'est-à-dire de différentes formes d'un même élément chimique, mais possédant des masses et des demi-vies propres.

S'il n'a donc fallu que 17 années entre la découverte du phénomène et la théorisation de son exploitation à des fins chronologiques, ce n'est qu'au milieu du XX<sup>e</sup> siècle que les premières datations seront réalisées. En effet, 40 années auront été nécessaires au développement d'outils analytiques qui viendront compléter les outils méthodologiques et qui permettront l'analyse d'échantillons géologiques et archéologiques ; dans un premier temps, cela se fera grâce à la spectrométrie alpha, puis gamma, avant la révolution induite par l'utilisation de la spectrométrie de masse (Edwards *et al.*, 1987).

### b. Chaînes de désintégration

Il existe dans la nature trois chaînes de désintégration naturelles avec des périodes radioactives particulièrement longues (de l'ordre du milliard d'années), ayant respectivement pour isotopes pères <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U et <sup>232</sup>Th. Ces isotopes instables subissent une série de désintégrations successives, produisant ainsi des radionucléides qui, à leur tour, se désintègrent à un rythme fixé par leur période radioactive ( $T_{1/2}$ ) (inversement proportionnelle à la constante d'activité  $\lambda$  qui les caractérise), et ce jusqu'à la formation finale d'un isotope stable du plomb, respectivement le <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, et <sup>208</sup>Pb. Parmi les radionucléides formés, le <sup>230</sup>Th et <sup>231</sup>Pa

---

<sup>4</sup> La demie vie est également souvent nommée « période radioactive », et notée  $T_{1/2}$ .

<sup>5</sup> L'activité d'un élément radioactif correspond au nombre d'atomes qui se désintègrent par unité de temps.

présentent du fait de la durée de leur demi-vie (environ 75 380 et 32 760 ans, respectivement) un intérêt tout particulier pour l'étude du Pléistocène moyen et supérieur.

La période radioactive ( $T_{1/2}$ ) est liée à la constante d'activité  $\lambda$  selon l'équation :

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Aussi, l'activité ( $A$ ) d'un isotope est décrite selon le nombre de noyaux  $N$  :

$$A = N \times \lambda$$

L'activité de l'isotope fils  $A_f$  peut être exprimée selon celle du père  $A_p$  :

$$A_f = A_p(1 - e^{(-\lambda_f t)})$$

Où  $\lambda_f$  est la constante de désintégration de l'isotope fils.

Les datations par les séries de l'uranium sont basées sur la différence de comportement géochimique des éléments présents dans ces chaînes radioactives, créant alors des ruptures de l'équilibre radioactif au sein des familles de l'uranium. Pour la série de  $^{238}\text{U}$ , c'est la différence de solubilité entre l'uranium et l'un de ses descendants, le  $^{230}\text{Th}$ , qui est exploitée. En effet, dans son état d'oxydation  $\text{U}^{\text{VI}}$ , l'uranium est particulièrement soluble dans l'eau (Bourdon, 2003). Le thorium, lui, très réactif, est adsorbé par les particules présentes dans l'eau, ou se fixe au réseau cristallin d'un matériau (Lalou, 2002). À noter que le protactinium possède des propriétés géochimiques analogues à celles du thorium. Dans la série de  $^{235}\text{U}$ , c'est donc  $^{231}\text{Pa}$  qui « joue le rôle » du thorium.

Bien des matériaux minéralisés sont formés à partir de la précipitation d'espèces contenues dans les eaux naturelles, renfermant dès lors de l'uranium, mais pas de thorium puisqu'étant insoluble, celui-ci est quasiment absent de ces eaux. Ceci est le cas pour les matériaux calcitiques de nature géologique, ainsi que pour des biominéraux à l'instar des coraux, coquilles, ou encore de l'hydroxyapatite. De là, un déséquilibre est donc induit dans la chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$  au sein du matériau formé. L'activité de l'élément fils est nulle à  $t=0$ . En partant du principe que le système est clos, c'est-à-dire que le matériau n'échange pas de radioéléments avec son environnement proche, et que les éléments fils sont aussi absents à  $t=0$ , tous les isotopes fils créés à partir de la formation du système sont des descendants de

l'élément père emprisonné. Peu à peu, les isotopes fils sont donc produits, jusqu'à atteindre finalement l'équilibre séculaire<sup>6</sup> (voir figure II-2).

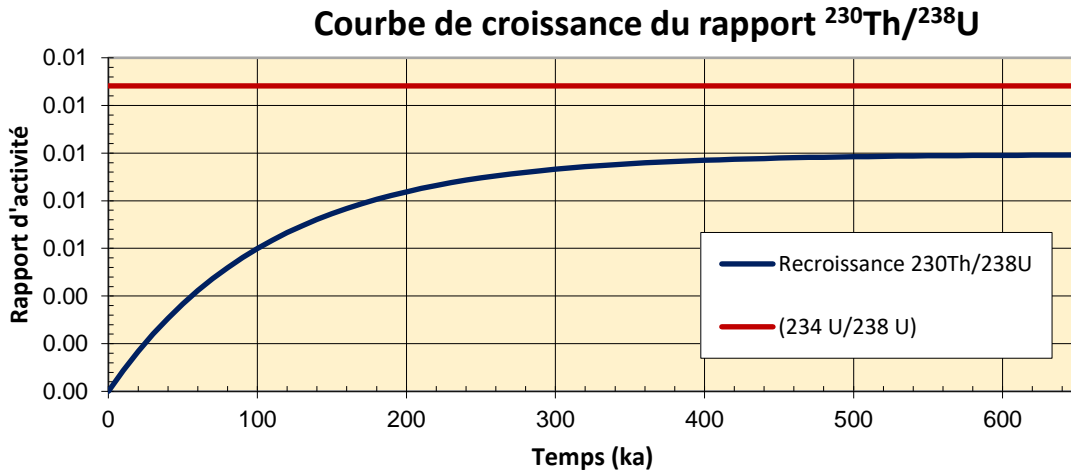


Figure II-2 : courbe de croissance du rapport d'activité  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$

### c. Équation d'âge

Comme l'évolution dans le temps de ces phénomènes de décroissance du père et de croissance du fils suit la loi générale de la radioactivité, il est aisé d'écrire les relations mathématiques qui les gouvernent. Si aucun atome d'un isotope fils n'est présent au moment de la formation du système (on parle aussi souvent de « fermeture du système » en faisant l'hypothèse d'un système idéal), on exprime l'activité du  $^{230}\text{Th}$  (indiquée par le symbole de l'isotope entre parenthèses) par rapport à l'activité du père par :

$$(^{230}\text{Th}) = (^{234}\text{U}) (1 - e^{(-\lambda_{230}t)}) = (^{238}\text{U}) (1 - e^{(-\lambda_{230}t)}) \quad (1)$$

Où  $(^{230}\text{Th})$  est l'activité du thorium de masse 230,  $\lambda_{230}$  est la constante de désintégration du  $^{230}\text{Th}$ , et  $t$  l'âge de l'échantillon.

L'équation 1 est toutefois valable uniquement si  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  étaient à l'équilibre séculaire à  $t=0$ . Néanmoins, ceci est souvent faux, puisque les eaux naturelles présentent un

<sup>6</sup> L'équilibre séculaire est atteint lorsque les rapports d'activité Fils/Père sont égaux à 1.

excès en  $^{234}\text{U}$ <sup>7</sup>, qui doit alors être pris en compte (Aubert, 2009; Bourdon *et al.*, 2003; Ivanovich and Harmon, 1992). Cela nous amène à une équation d'âge un peu plus complexe, comprenant un second terme relatif au déséquilibre initial entre  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  :

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right) = (1 - e^{(-\lambda_{230}t)}) + \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \times \left(\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right) - 1\right) \times (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (2)$$

En raison de la complexité de cette équation qui ne possède pas de solution analytique, celle-ci nécessite donc d'être résolue au moyen d'une procédure itérative. D'un point de vue pratique, et avant d'effectuer la recherche de la solution de cette équation, il importe de mesurer les différents paramètres, à savoir le rapport des différents radioéléments dont l'activité est prise en compte : le  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ .

#### d. Critères de validité

Afin de pouvoir envisager une datation par les séries de l'uranium, un échantillon doit vérifier différents critères. Dans un premier temps, l'uranium et ses descendants, à savoir  $^{234}\text{U}$  et  $^{230}\text{Th}$  doivent être mesurables dans l'échantillon, afin de pouvoir résoudre l'équation d'âge.

L'échantillon doit également être exempt de  $^{230}\text{Th}$  au moment de sa formation, ce qui implique que le  $^{230}\text{Th}$  mesuré résulte exclusivement de la désintégration du  $^{234}\text{U}$ . De plus, les changements d'abondance isotopique au sein de l'échantillon doivent être exclusivement liés à la décroissance radioactive naturelle. Ce point implique que l'échantillon ne doit pas avoir connu de migration de radioéléments : il doit s'être comporté en système « clos ».

L'affirmation précédente nécessite que l'échantillon soit imperméable aux eaux naturelles. En effet, ces eaux contenant de l'uranium dont l'abondance est différente de celle de l'échantillon, elles sont susceptibles de modifier les teneurs de l'échantillon par l'apport d'uranium et/ou de thorium, ou d'induire le départ d'uranium par phénomène de lessivage. Plus généralement, pour que l'équation (1) soit applicable, les échantillons ne doivent pas avoir été affectés par des phénomènes d'altération, de diagenèse ou de cristallisation secondaires. Certains indices cristallographiques peuvent laisser entrevoir les effets d'une diagenèse, par

<sup>7</sup> Cet excès en  $^{234}\text{U}$  est dû au fait que, lorsque des roches anciennes sont érodées, le  $^{234}\text{U}$  est plus facilement mis en solution que le  $^{238}\text{U}$ . En effet, lors de sa création par désintégration, cet atome a pu sortir légèrement de son site cristallin en raison de l'effet de recul dû à l'éjection de la particule alpha. (Miskovsky, 2002)

exemple dans la famille des carbonates de calcium, la transformation d'aragonite en calcite qui signe alors d'une « ouverture du système ».

Malheureusement, les échantillons étudiés par les séries de l'uranium connaissent souvent une taphonomie complexe, remettant en question les critères de validité précédemment cités, et constituant donc un écueil majeur. Néanmoins, nous verrons que de nouvelles approches sont envisageables pour mieux caractériser et prendre en compte la diagenèse et les pollutions de ces matériaux.

#### e. Pollutions détritiques et corrections

Bien souvent, et tout particulièrement dans le cas de carbonates continentaux, une fraction de thorium détritique est piégée dans le système cristallin au moment de sa formation. En effet, bien que le  $\text{Th}^{4+}$  soit très peu soluble, celui-ci montre une très forte adsorption sur des surfaces, ce qui peut résulter, lors de la croissance de matrice carbonatée, en une introduction de thorium par le biais de matériaux détritiques tels que l'argile (Dorale *et al.*, 2004). Ce thorium lié à la fraction détritique est qualifié d'exogène puisqu'il ne résulte pas de la décroissance radioactive de  $^{234}\text{U}$  interne à l'échantillon. Le degré de contamination de l'échantillon peut alors être caractérisé par le rapport d'activité  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ , puisque  $^{230}\text{Th}$  et le  $^{232}\text{Th}$  montrent des comportements physico-chimiques équivalents. Le  $^{232}\text{Th}$ , particulièrement abondant dans les matériaux détritiques et à la demi-vie longue, est alors utilisé comme témoin et traceur de la teneur initiale en  $^{230}\text{Th}$  dans l'échantillon. Un rapport  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  particulièrement élevé est alors considéré comme révélateur d'une très faible contamination de l'échantillon en thorium détritique, et donc de teneurs initiales en  $^{230}\text{Th}$  négligeables. Au contraire, plus ce rapport est faible, plus les contaminations sont considérées comme importantes, nécessitant alors une correction de la teneur en  $^{230}\text{Th}$ , sans quoi l'âge calculé serait surévalué.

Dans la littérature, il n'est pas rare de voir les auteurs attribuer des bornes à ce rapport, bornes à partir desquelles il est considéré comme indispensable de réaliser une correction, et au-delà desquelles la contamination est négligeable. Bischoff et Fitzpatrick (Bischoff and Fitzpatrick, 1991) plaçaient ainsi la limite pour ce rapport d'activités à 20. Même si cette borne a été très largement reprise dans la littérature, notons qu'avec l'amélioration des méthodes de mesure, mais également d'échantillonnage, celle-ci a été récemment revue à la hausse pour excéder au moins 300 dans des spéléothèmes (Hellstrom, 2006).

Lorsque la contamination est considérée comme non négligeable, les teneurs en radioéléments mesurées et les âges en découlant sont corrigés, selon le schéma appliqué aux carbonates impurs (Ku and Liang, 1984). Il s'agit alors de caractériser la source détritique en estimant le rapport d'activité  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  du contaminant afin de déduire et soustraire la teneur initiale en  $^{230}\text{Th}$ . L'approche classique passe par l'utilisation d'isochrones, se basant sur une série de sous-échantillons -donc de même âge que le matériel daté-, présentant des rapports d'activité  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  variables, d'ordinaire liés à des taux de contamination différents (Kaufman, 1993; Ludwig and Titterington, 1994). Ces isochrones impliquent alors que : (i) la source détritique est de même nature au sein de tout l'échantillon (par exemple, l'argile présente localement), ainsi (ii) qu'une croissance rapide de l'échantillon calcitique offrant un sous-échantillonnage dont les âges sont indistinguables. Les isochrones couramment employées sont bidimensionnelles, prenant en compte les rapports d'activité  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ , et considérant la variation du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  comme négligeable au sein du sous-échantillonnage considéré. Dans le cas de diagrammes de Rosholt par exemple (figure II-3), la pente de la droite constituée par les points injectés dans ce graphique nous donne les rapports corrigés de la fraction détritique utilisés pour calculer l'âge. Dans la figure 2-3, la pente de l'isochrone de droite donne par exemple le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) corrigé du thorium détritique le  $^{232}\text{Th}$ .

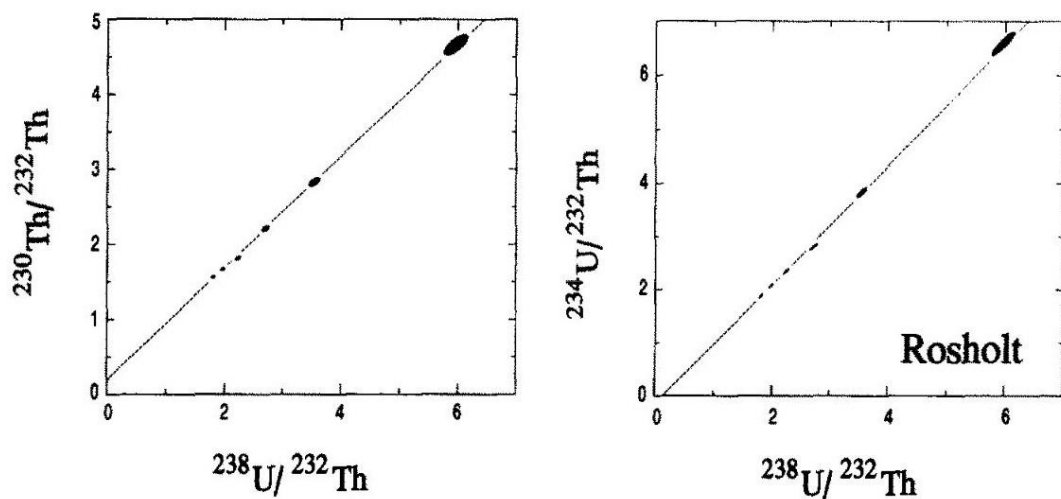


Figure II-3 : Isochrones de type Rosholt pour un jeu de données simulées de spectrométrie alpha (issu de Ludwig and Titterington, 1994). Les points sont représentés sous forme d'ellipses intégrant leur erreur ( $1\sigma$ ).

Une telle approche n'est cependant pas valable sur un échantillon de grandes dimensions, ou présentant un âge significativement différent d'un sous-échantillon à l'autre, ou bien encore dans le cas de matériaux calcitiques à la croissance très lente. Ainsi, récemment, une approche différente pour la détermination du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) initiale a été développée. Cette approche par « contrainte stratigraphique » a pour but de déduire ce rapport initial en prenant en compte l'ordre stratigraphique après correction de la teneur en  $^{230}\text{Th}$  (Hellstrom, 2006). Ainsi, après correction d'une valeur de thorium initial présumée, correction qui est appliquée à toutes les aliquotes provenant du même échantillon, cette valeur est laissée libre d'évoluer ensuite jusqu'à ce que la séquence d'âges réels croisse en fonction de la stratigraphie.

Nous pouvons constater que des efforts sont toujours développés pour contraindre au mieux la teneur initiale en  $^{230}\text{Th}$  en combinant au maximum les informations issues des échantillons, donnant par exemple naissance à des programmes et des modèles exploitant les hypothèses des deux approches présentées précédemment (Roy-Barman and Pons-Branchu, 2016).

#### f. Le cas des systèmes ouverts

Les datations par les séries de l'uranium sont en théorie applicables à une très grande variété de matériaux carbonatés ou contenant de l'hydroxyapatite, puisque ces matériaux présentent lors de leur formation un fractionnement au sein d'une des chaînes de désintégration radioactive de l'uranium ( $^{238}\text{U}$  ou  $^{235}\text{U}$ ). Ceci est notamment le cas des biominéraux, à l'instar de coquilles, coquilles d'œufs, ossements, dents, etc. Ces dents et ossements sont largement étudiés dans la littérature, notamment pour l'intérêt de leur datation directe en contexte archéologique au-delà de la période d'applicabilité du radiocarbone. Néanmoins, par nature, ces matériaux contiennent beaucoup de matière organique et de phosphates qui vont, lors de leur enfouissement dans le sol, modifier localement l'environnement chimique et créer des conditions redox favorisant la fixation d'uranium secondaire dans ces complexes. De plus, en raison de leur porosité, ces matériaux sont souvent sujets à des circulations internes d'eaux naturelles, et donc potentiellement à la mobilisation des radioéléments présents dans ces matériaux, et tout particulièrement de l'uranium en raison de ses propriétés chimiques. Ainsi, alors que des dents modernes (vivantes) ne contiennent par exemple que très peu d'uranium



(quelques dizaines de ppb), il n'est pas rare que les dents trouvées en contexte archéologique présentent des niveaux beaucoup plus élevés, jusqu'à plusieurs centaines de ppm (soit plus de mille fois plus), trahissant une absorption d'uranium et donc une ouverture du système (Tandon *et al.*, 1998). Ainsi, ces matériaux ne répondent pas entièrement aux critères de validité précédemment énoncés, notamment quant à la mobilisation de certains radioéléments.

Cependant, face au manque de matériaux archéologiques pouvant être datés de manière directe au-delà des périodes d'applicabilité du radiocarbone, différentes approches et stratégies ont été envisagées pour venir à la fois caractériser et prendre en compte ces ouvertures de systèmes, et pouvoir quand même obtenir des âges pour des matériaux qui ont pu connaître une diagenèse complexe.

### 1) *Modélisation*

L'enjeu principal lors d'une incorporation d'uranium est de la caractériser, et surtout de comprendre sa cinétique. L'uranium présent dans ce type d'échantillon n'est en effet pas fixé au moment de la formation de ces systèmes, mais il pénètre dans les matériaux de manière post-mortem, généralement après leur enfouissement. Cet uranium est donc qualifié de secondaire. La nature de l'incorporation est alors propre à chaque échantillon puisque celle-ci est dépendante de l'environnement chimique local. Cette affirmation implique même que cette incorporation peut se faire de manière hétérogène au sein de l'échantillon. Comprendre la diagenèse de l'échantillon et caractériser ces processus d'incorporation d'uranium est aujourd'hui un des écueils majeurs pour les séries de l'uranium lorsque cette méthode est appliquée à des systèmes présentant de l'uranium secondaire. Néanmoins, des modèles caractérisant différentes cinétiques d'incorporations sont aujourd'hui disponibles.

Idéalement, l'incorporation secondaire d'uranium dans le biominéral a lieu rapidement après la mort de l'animal, au moment de la fossilisation des tissus. La teneur en uranium reste ensuite constante au cours du temps, et le système est alors considéré comme fermé (Bischoff and Rosenbauer, 1981). Ce modèle appelé EU (de l'anglais *Early Uptake*) considère donc une adsorption précoce et rapide de l'uranium (système ouvert), suivi d'une longue phase inerte (système clos) correspondant quasiment à l'âge d'enfouissement. Ainsi, dans l'absolu, seul un âge minimum peut être calculé pour un tel échantillon puisqu'il est impossible de retracer la

durée exacte d'ouverture du système. L'évènement qui est daté en réalité est donc l'entrée de l'uranium dans le système.

Néanmoins, il est aussi possible que l'uranium s'incorpore de manière continue dans l'échantillon, sur un temps beaucoup plus étendu. Il est souvent supposé que cette incorporation se fait à taux constant ; elle peut alors être représentée par une croissance linéaire dans le temps de la teneur en uranium, ce qui est à la base du modèle LU (*Linear Uptake*) (Ikeya, 1982). Les modèles EU et LU présentent finalement deux extrêmes décrivant l'incorporation d'uranium, avec un modèle très rapide, voire instantané d'incorporation (EU), et un modèle où l'incorporation est au contraire très lente (LU).

En réalité, il est probable que la plupart des échantillons archéologiques présentent des cinétiques d'incorporation qui se situent quelque part entre ces deux modèles extrêmes. L'utilisation conjointe des méthodes de datations par ESR (Electron Spin Resonance) et des séries de l'uranium (ESR-US) permet, quand ces datations sont réalisables, de mieux appréhender cette cinétique et affiner les modèles, s'appuyant sur la cohérence des données isotopiques et des données ESR. Le paramètre d'absorption de l'uranium  $p$  peut alors être utilisé pour décrire l'accumulation de l'uranium (Grün *et al.*, 1988). Dans cette étude, le paramètre  $p$  est supérieur à -1 (cette valeur correspondant à un modèle EU), alors que la valeur  $p=0$  correspond au modèle LU. Ce modèle tel qu'il est décrit par Grün *et al.* en 1988 ne prend cependant pas en compte les lessivages potentiels en uranium. Aussi Shao *et al.* (2012) ont-ils proposé un autre modèle (AU-ESR : *Accelerating Uptake model*) permettant de prendre en compte de légers effets de lessivage (perte d'uranium) tout en considérant l'incorporation en uranium. La figure II-4 est un exemple de l'évolution de la teneur en uranium dans un biominéral composé majoritairement d'hydroxyapatite selon le modèle utilisé : le modèle US tient compte seulement d'une incorporation en uranium, plus ou moins rapide, et le modèle AU s'appuie sur une incorporation de ce radioélément, suivi par un léger lessivage.

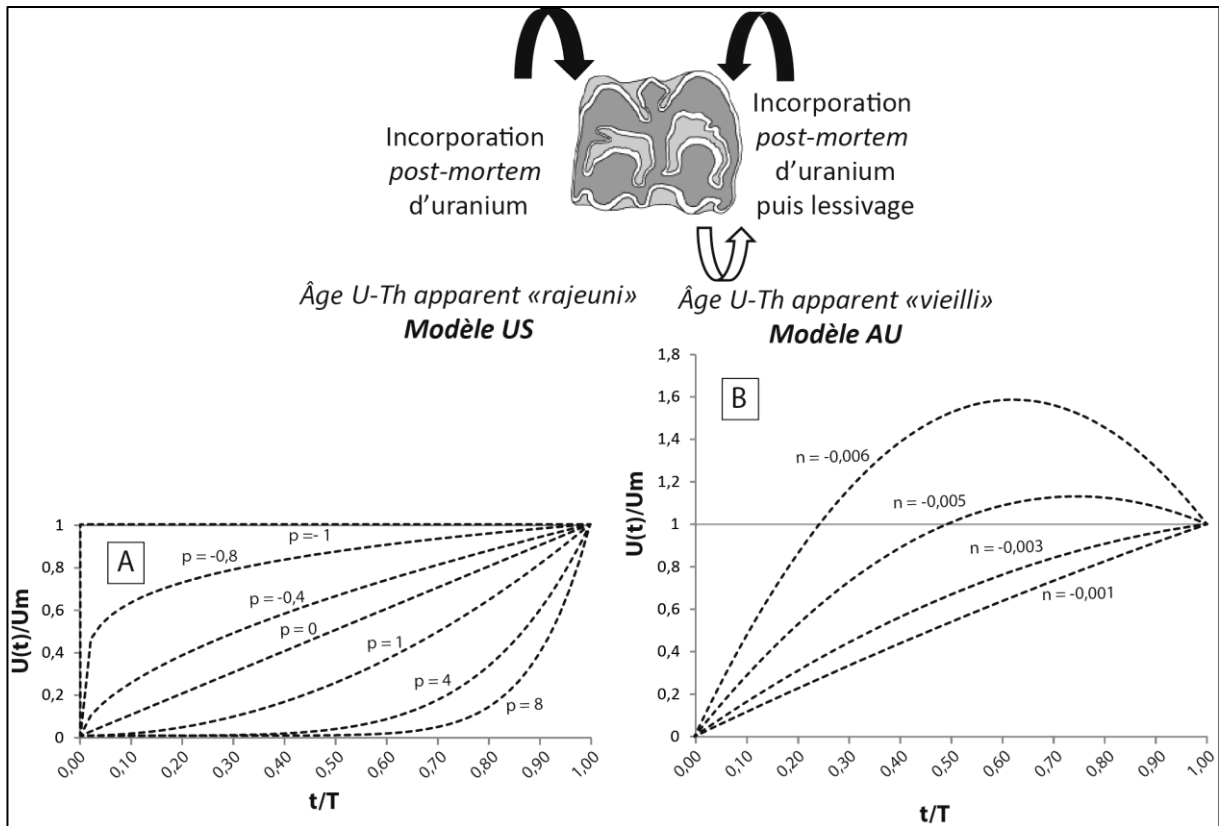


Figure II-4 : Évolution de la teneur en U en fonction du temps par rapport à l'âge d'un tissu paléontologique, et pour différents paramètres d'incorporation (A : paramètre  $p$  ; B : paramètre  $n$ ), suivant le modèle US ou AU. (d'après Bahain et al., 2015)

$U_t$  est défini comme la teneur en uranium à l'instant  $t$ , et  $U_m$  la teneur actuelle.  $T$  est l'âge de l'échantillon.  
 $p$  est le paramètre d'incorporation tel que décrit par Grün et al. (1988).

$n$  est le paramètre d'incorporation décrit par Shao et al. (2021) prenant en compte le taux d'incorporation initial de l'uranium  $F$  et l'accélération de ce taux  $a$  :  $n = a/f$ .

Finalement, il a été prouvé que ce processus d'incorporation en uranium dans les dents et les ossements était en grande partie liée à la diffusion depuis l'extérieur de l'échantillon de l'uranyle ( $UO_2^{2+}$ ), suivi par son adsorption sur de grandes surfaces d'hydroxyapatite (Millard and Hedges, 1996; Pike et al., 2002). Ainsi, la diffusion permanente de l'uranium depuis les faces extérieures vers l'intérieur conduit à des profils de concentration en uranium le long d'une section d'un os ou d'une dent, montrant des concentrations plus élevées vers l'extérieur et décroissantes vers l'intérieur (voir figure II-5). Avec le temps, ces profils ont tendance à s'aplanir avec une saturation progressive des tissus (Grün, 2006). Ainsi, le modèle Diffusion-Adsorption (D-A) (Millard and Hedges, 1996; Pike et al., 2002) montre l'avantage de prédire la distribution spatiale de ce radioélément au travers de cette section, et donc celle des âges apparents. Les possibilités offertes par les développements instrumentaux permettent aujourd'hui de mieux préciser les profils réels présents dans de tels échantillons, mais

également de mettre en lumière la complexité et la pluralité des processus d'incorporation. Ce modèle D-A a donc pu faire l'objet de remaniements au vu des connaissances acquises (Kohn, 2008 ; Sambridge *et al.*, 2012).

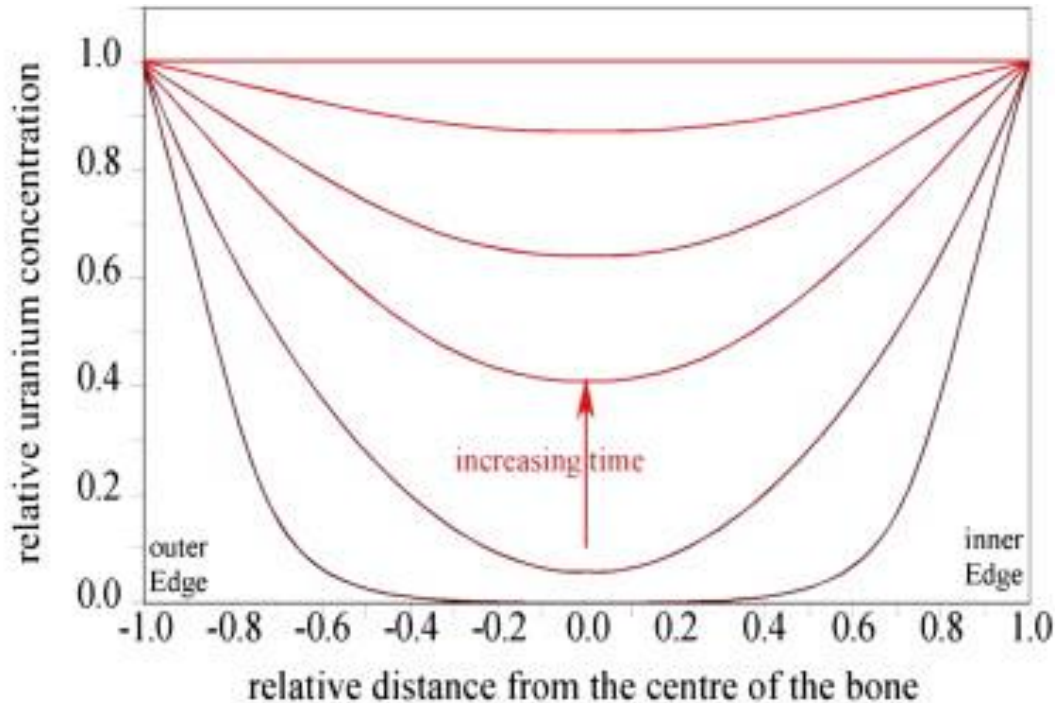


Figure II-5 : Illustration des profils en « U » de la concentration d'uranium au sein d'une section d'os selon le modèle « diffusion-absorption » de Millard and Hedges (1996) figure issue de Grün *et al.* 2010

## 2) Croisement des géochronomètres : U-Th-Pa

Une autre approche couramment évoquée pour la datation par les séries de l'uranium de systèmes ouverts est la combinaison de deux géochronomètres distincts, à savoir les couples  $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$  et  $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ . En effet, si nous avons évoqué les déséquilibres au sein de la chaîne de désintégration de  $^{238}\text{U}$ , des déséquilibres similaires au sein de la chaîne de désintégration du  $^{235}\text{U}$  sont aussi exploitables à des fins de datations, et plus particulièrement le rapport  $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$  (voir Bourdon *et al.*, 2003 ; Ivanovich and Harmon, 1992).

Ainsi, par l'utilisation de deux géochronomètres distincts pour un même échantillon, des modèles de datation de systèmes ouverts U-Th-Pa s'appuyant sur des diagrammes concordia ( $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ ) vs ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) ont été envisagés (Cheng *et al.*, 1998), analogues aux diagrammes concordia classiques utilisés pour les datations U-Pb. Ainsi, pour des systèmes fermés, les âges U/Th et U/Pa doivent être identiques. Au contraire, dans le cas d'une ouverture

du système, ces âges apparaîtront discordants. Cette différence dans les âges apparents peut alors être discutée à la lumière d'hypothèses d'incorporation différentes, ou, comme le propose Grün (Grün *et al.*, 2010), pour toute valeur du paramètre d'absorption  $p$  évoqué plus haut (Grün *et al.*, 1988). Cette démarche peut être utilisée pour mieux caractériser la nature de ces incorporations et faire coïncider les âges U/Th et U/Pa. Seul un croisement de ces deux géochronomètres permet donc de caractériser de manière certaine ces cinétiques d'incorporation.

Bien que cette approche semble très prometteuse, les datations U/Pa sont très peu réalisées aujourd'hui à cause, principalement, de limites analytiques. La première raison est liée à l'abondance relative des isotopes mis en jeu. En effet, l'abondance naturelle du  $^{235}\text{U}$  (0,72 %) est bien plus faible que celle du  $^{238}\text{U}$  (99,27 %). Ainsi, les teneurs en  $^{231}\text{Pa}$  dans les échantillons archéologiques sont-elles extrêmement basses. De ces faibles teneurs résultent alors bien souvent des erreurs de mesure conséquentes, qui deviennent un frein à la comparaison des âges U/Th et U/Pa. De plus, les limites de détection des appareils couramment utilisés (voir chapitre 2- part II.a) font du  $^{231}\text{Pa}$  un isotope particulièrement complexe à détecter. La conséquence directe de ces très faibles teneurs est la nécessité d'échantillonnages plus conséquents en termes de prise d'essai. En effet, Grün (2010) considère qu'un échantillonnage de près de 1000 mg de matière pour un échantillon contenant 30 ppm d'uranium serait nécessaire à l'obtention de rapports U/Pa aux erreurs comparables à celles des rapports U/Th classiquement étudiés. Enfin, un dernier frein majeur à l'application de mesures U/Pa est la nécessité de l'ajout de traceurs lors des préparations chimiques en amont de la mesure. Le traceur couramment utilisé pour le protactinium est le  $^{233}\text{Pa}$ . Or, cet isotope qui est produit à partir de  $^{237}\text{Np}$  (extrêmement radioactif) possède une demi-vie extrêmement courte. L'utilisation du  $^{233}\text{Pa}$  nécessite donc la proximité et la disponibilité d'un réacteur nucléaire.

Face à ces difficultés diverses et aux limites techniques, les analyses U/Pa sont donc aujourd'hui surtout réalisées dans un contexte de recherche, mais hélas pas ou très peu appliquées pour la datation de matériaux archéologiques.

## II. Méthodologies usuelles

---

Depuis la théorisation des méthodes de datation par les séries de l'uranium, différentes méthodologies et instrumentations ont été utilisées, permettant de repousser les limites d'application et les possibilités de ces géochronomètres. Nous présenterons ici dans un premier temps les développements instrumentaux dont ont bénéficié les méthodes de datation par les séries de l'uranium, d'abord dans une approche d'échantillonnage par voie chimique. Nous verrons ensuite les contributions récentes de l'échantillonnage par ablation laser et les nouvelles possibilités offertes.

### a. Développements méthodologiques

#### 1) *Techniques analytiques*

À partir des années 1950, la spectrométrie alpha a été couramment utilisée dans le cadre de ces datations (Barnes *et al.*, 1956). Cette technique permet de détecter et compter les particules alpha issues de l'échantillon ; elle peut donc être qualifiée de passive puisqu'il faut attendre que les atomes se désintègrent. De plus, elle nécessitait la destruction totale de l'échantillon qui était réduit en poudre avant d'être dissous et déposé sur une plaque afin d'être au plus près du détecteur. Cette technique était donc particulièrement longue (environ 1 semaine de préparation et de comptage par échantillon). De plus, sans autre préparation, le pic propre à l'uranium, dont la position est caractérisée par l'énergie des particules alpha, se retrouve très proche de celui du thorium, dont l'énergie est proche, les deux pouvant alors facilement être confondus. Pour contourner ce problème, les échantillons devaient être purifiés et les radioéléments séparés par chromatographie d'extraction à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. Il était alors possible de compter d'une part les isotopes de l'uranium, et d'autre part, ceux du thorium. Bien qu'elle ait été utilisée pendant de nombreuses années, cette technique a souffert de son manque de précision, en très grande partie due à la faible statistique de comptage liée à la demi-vie particulièrement longue de ces radioéléments.

La spectrométrie gamma a elle aussi été envisagée. Le grand avantage de cette technique réside dans le fait que, puisqu'elle s'appuie sur le comptage d'émissions gamma parcourant jusqu'à 30 cm dans les solides de densité moyenne (les sols typiquement), l'échantillon peut conserver son intégrité lors de l'analyse. Celle-ci est donc totalement non-destructive et rend possible la datation de vestiges archéologiques très précieux (Simpson and Grün, 1998). Cette

approche a notamment été appliquée sur divers vestiges humains du Pléistocène, comme sur le crâne de l'Homme de Tautavel (Yokoyama and Nguyen, 1981), mais aussi sur un des célèbres crânes de Qafzeh (Yokoyama *et al.*, 1997). Néanmoins, la faible intensité des pics associés aux radioéléments d'intérêt, liés à la superposition de certains pics, rend cette technique bien moins précise que les autres techniques analytiques disponibles, résultant alors en une interprétation complexe des âges de par les larges incertitudes obtenues (Grün, 2006).

À la fin des années 1980, l'utilisation d'un spectromètre de masse fut envisagée pour déterminer les concentrations de radioéléments, notamment par Edwards *et al.* (Edwards *et al.*, 1987), ce qui constitua une vraie révolution. En effet, cette analyse à la fois quantitative et qualitative des isotopes en fonction de leur masse offre une précision accrue par rapport à la spectrométrie alpha notamment, car il n'est plus nécessaire d'attendre que les radioéléments se désintègrent. Ainsi, alors que la spectrométrie alpha limitait le domaine d'application aux derniers 350 ka, la spectrométrie de masse permet d'étendre cette limitation à 500 ka, voire jusqu'à 800 ka dans des conditions optimales, grâce à l'obtention de mesures très précises (de l'ordre du pour mille, voire moins encore) (Cheng *et al.*, 2013).

La spectrométrie de masse par ionisation thermique (TIMS) fut d'abord utilisée. Elle est caractérisée par une source d'ionisation de surface, puisque l'échantillon est déposé sur un filament porté à très haute température résultant en une ionisation de la matière. Les ions sont alors accélérés puis focalisés vers un analyseur magnétique répartissant les isotopes selon leur masse vers les détecteurs. Si cette technique a ses propres limites, la statistique est meilleure que dans le cas de la spectrométrie alpha et gamma, car il s'agit d'un comptage direct des ions présents dans l'échantillon, et non du comptage des produits de désintégrations. Toutefois, cette technique souffre d'une faible efficacité d'ionisation par la chauffe, tout particulièrement pour le thorium (~0,04 %) (Goldstein *et al.*, 1989). Pour autant, le TIMS a permis de réduire considérablement la taille de l'échantillonnage ainsi que le temps d'analyse, de quelques jours pour la spectrométrie alpha et gamma, à quelques heures. Ainsi, grâce à ces avantages, la TIMS a permis de nombreuses applications des séries de l'uranium à des fins de datation en paléoclimatologie et en géochimie (Bourdon *et al.*, 2003).

Plus récemment, dès la fin des années 1990, la TIMS a été remplacée par la spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS) pour ces applications de datation U/Th. L'ionisation par plasma induit présente plusieurs avantages. D'abord, l'ionisation est beaucoup plus efficace par cette technique puisqu'elle est de 100 % pour l'uranium, comme pour le thorium (Niu and Houk, 1996). Ainsi, même si la transmission en aval de la source ionisante

vers les détecteurs reste moins performante par ICP-MS que par TIMS, la spectrométrie par plasma induit offre au final un meilleur rendement de détection (si l'on considère la combinaison de l'efficacité d'atomisation, d'ionisation et la transmission ionique dans le spectromètre de masse). Cela se traduit en une plus grande statistique de comptage et donc une meilleure précision. La spectrométrie de masse à plasma induit est donc préférée aujourd'hui, grâce au gain en précision (Douville *et al.*, 2010), mais également en raison du gain de temps et de quantité de matière nécessaire à l'analyse. Actuellement, environ 10 mg de matière sont au minimum nécessaires afin d'obtenir des datations fiables (à quelques % ou moins de l'âge) (Hoffmann, 2008 ; Hoffmann *et al.*, 2007 ; Pike *et al.*, 2012). Les ICP-MS à multicollecion (MC-ICP-MS) ont d'abord été privilégiés, puisque ceux-ci sont connus pour offrir une grande précision sur les rapports isotopiques. Néanmoins, plus récemment, des ICP-MS montrant des systèmes de détection différents ont pu être mis à profit pour des utilisations spécifiques. Ceci est par exemple le cas d'ICP-MS quadripôle (ICP-MS) qui, bien que la détection de différents isotopes ne soit pas simultanée (voir chapitre 3), présente des limites de détection (LOD – *Limit Of Detection*) de plus en plus basses avec un comptage rapide des isotopes. Ceux-ci offrent une alternative moins onéreuse et plus souple que par MC-ICP-MS au détriment cependant de la précision isotopique et de l'âge calculé.

Finalement, soulignons que l'un des principaux avantages de l'ICP-MS est que celui-ci peut supporter divers modes d'introduction de l'échantillon comme nous le verrons par la suite. Ainsi, si les séparations chimiques ne sont plus obligatoires avec l'utilisation des spectromètres de masse, les préparations des échantillons restent lourdes, puisque des dissolutions et purifications restent le plus souvent réalisées pour les datations U-Th, puisque les taux d'uranium et de thorium sont généralement très bas (quelques ppm ou moins). Cette étape de mise en solution permet alors une préconcentration de l'échantillon (voir partie suivante).

Les séries de l'uranium sont donc largement utilisées aujourd'hui à des fins de datation, en particulier en archéologie, grâce aux différentes innovations techniques. Ainsi, des spéléothèmes contemporains ou encadrants des occupations peuvent être datés (Aubert *et al.*, 2014 ; Hoffmann *et al.*, 2016), de même que divers matériaux calciques comme les os, dents, etc.



## 2) *Préparations chimiques*

L'analyse d'échantillons à des fins de datations par les séries de l'uranium implique différentes étapes de préparation. L'approche par voie liquide n'est plus le seul mode de préparation de l'échantillon (figure II-6). Cependant, elle reste la plus répandue actuellement, car elle permet de séparer les éléments d'intérêt de la matrice voire de les préconcentrer avant leur détection. Cette action permet ainsi une meilleure détection du signal et engendre de très faibles incertitudes sur les rapports isotopiques mesurés (quelques % voire ‰).

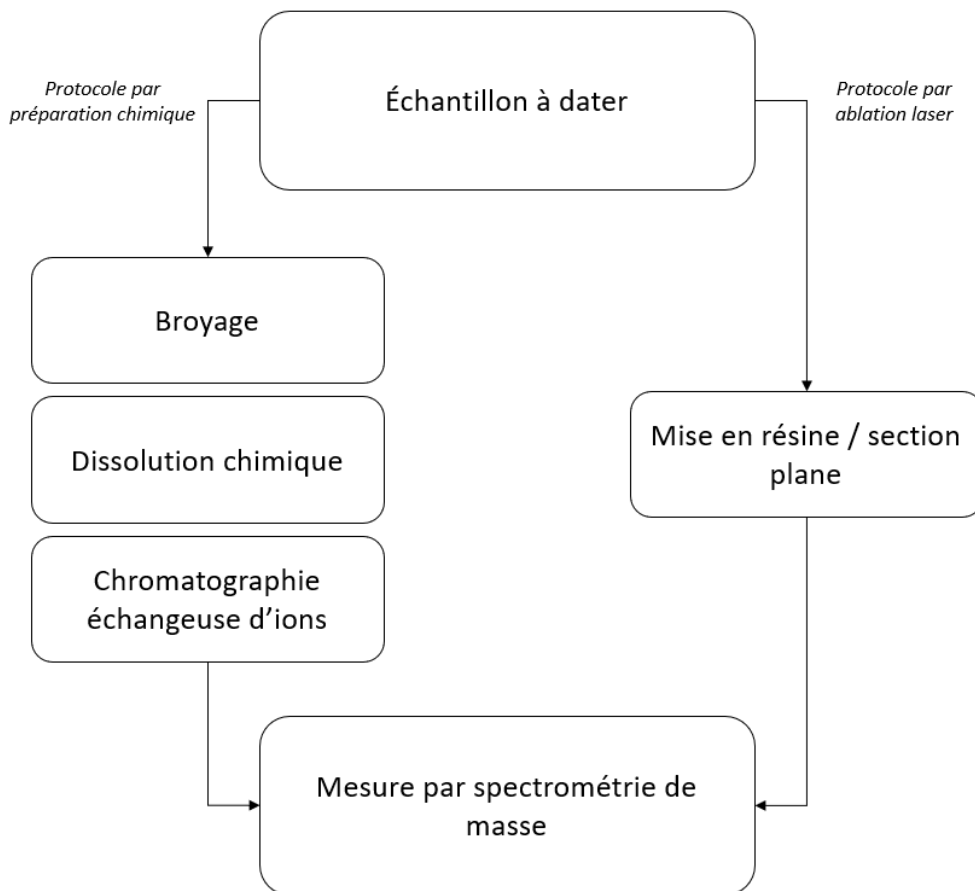


Figure II-6 : Schéma des principales étapes de préparation pour les protocoles actuellement les plus utilisés à savoir le protocole par préparation chimique et le protocole par ablation laser. Figure adaptée de (« Uranium-series geochronology, » 2018)

La première étape est la séparation chimique des éléments d'intérêt de la matrice carbonatée de l'échantillon. Cette étape de purification passe généralement par l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions. Il est donc nécessaire de dissoudre préalablement l'ensemble de l'échantillon au moyen d'acides. Dans le cas de carbonates relativement purs, l'acide nitrique qui est un acide fort et oxydant est suffisant. Enfin, il n'est pas rare que cette digestion demande

plusieurs étapes et différents acides (« Uranium-series geochronology, » 2018). Les agents chimiques utilisés sont très dépendants de la nature de l'échantillon. Ainsi, la procédure elle-même est à adapter selon les spécificités de chaque échantillon préparé. Les dents et les ossements qui contiennent par exemple une grande quantité de phosphates, responsables de mauvais rendements de séparation chimique, doivent par exemple être purifiés de ces phosphates, notamment par un ajustement du pH lors du passage sur résine.

Comme indiqué, la séparation des éléments d'intérêt est réalisée par résines organiques échangeuses d'ions. Cette étape est dépendante de l'acide utilisé précédemment puisque celui-ci peut influencer sur l'affinité de cette résine avec l'analyte choisi.

Lors de cette étape, l'ajout de traceurs isotopiques est indispensable. Ces traceurs sont des isotopes non naturels (dans le cas de la datation U/Th) de l'élément pris en compte qui vont donc avoir le même comportement chimique. L'ajout en quantité connue de ces traceurs immédiatement après la mise en solution permet d'une part de quantifier les pertes potentielles lors de ces manipulations (absorption sur les parois du flaconnage, perte lors de la séparation sur résine, etc.), mais également calculer la concentration de l'isotope mesuré.

### 3) *Limites du protocole chimique usuel*

Bien que ce protocole par préparation chimique soit très largement appliqué, sur différents types de matériaux, et montre notamment l'avantage indéniable de préconcentrer l'échantillon, il présente toutefois différentes limites, principalement pour les biominéraux archéologiques que nous étudions.

La première limite est le protocole chimique en lui-même qui reste particulièrement lourd et complexe à mettre en place. En effet, ces manipulations multiples sont autant de sources potentielles de pollution de l'échantillon. Aussi, il est indispensable que ce protocole soit réalisé dans un laboratoire équipé de salles de préparation contrôlées en empoussièremment, afin de minimiser tout risque de contamination. De plus, l'ajout de traceurs non naturels à ces solutions nécessite que le laboratoire soit agréé à posséder de telles analytes, ce qui limite le nombre de laboratoires à pouvoir utiliser cette approche. Finalement, ces manipulations successives restent longues à mettre en place puisqu'elles peuvent nécessiter plusieurs jours, et sont donc relativement coûteuses.

La deuxième limite est liée à la nature de l'échantillon à analyser. Tout d'abord, ce protocole est complètement invasif puisqu'il nécessite la destruction totale par dissolution de l'échantillon prélevé. Pour être mis en place convenablement, ce protocole chimique nécessite en outre des quantités de matière importantes, tout particulièrement pour des matériaux présentant de faibles teneurs en radioéléments comme cela est normalement le cas pour les biominéraux actuels. Ces quantités de matériel sont de l'ordre d'au moins plusieurs dizaines, voire centaines de milligrammes de matière. Ainsi, ce protocole exclut l'étude de petits échantillons archéologiques, à l'instar de petits fragments de coquilles d'œufs d'autruches ou de coquilles d'escargot, ou alors il nécessiterait de regrouper les coquilles de différents individus issus du même contexte archéologique, tout en faisant l'hypothèse que ces individus ont effectivement le même âge et ont potentiellement connu des diagenèses similaires.

Comme nous avons pu l'évoquer, les échantillons archéologiques et tout particulièrement les biominéraux sont connus pour être des systèmes ouverts, à la diagenèse complexe. Ils présentent dès lors de très hauts risques de contamination par des radioéléments exogènes, ou des risques de lessivage. Ainsi, la datation potentielle de ces matériaux implique une localisation ou une modélisation des éventuelles mobilisations tardives des radioéléments. Néanmoins, puisque ce protocole chimique implique une première étape de digestion de l'échantillon, aucune distinction au sein de l'échantillon n'est en fait possible. Ces échantillons sont donc traités comme des entités homogènes. La digestion étant totale, alors qu'il est fort probable que les points de pollution ou de lessivage soient eux localisés, un biais important apparaît à ce stade de la préparation de l'échantillon.

Enfin, une correction de la part détritique contenue dans ce type de matériaux nécessiterait une multiplication de l'échantillonnage, augmentant de fait davantage encore la quantité de matière nécessaire et le temps nécessaire à sa préparation.

## **b. Développements récents de l'échantillonnage : analyse directe**

### ***1) Développement de l'ablation laser***

Les voies d'échantillonnages classiques, passant par l'approche chimique précédemment décrite, sont majoritairement utilisées aujourd'hui puisqu'elles permettent la mesure précise des rapports isotopiques présents dans l'équation d'âge (2). Néanmoins, les

limites évoquées plus haut, mais aussi l'identification d'échantillons problématiques (présentant des signes de lessivage ou de pollution), ont poussé les chercheurs à entrevoir de nouvelles approches d'échantillonnage. Ainsi, le couplage dans les années 2000 de l'ablation laser à un MC-ICP-MS a constitué une avancée considérable puisqu'il permet un échantillonnage et une mesure quasi simultanée (Grün *et al.*, 2014 ; Stirling *et al.*, 2000). Le lecteur pourra se reporter au chapitre 3 pour une description complète de la technique LA-ICP-MS.

Un premier argument derrière le développement de telles stratégies est le gain de temps. En effet, le couplage LA-ICP-MS permet dans de nombreux cas une analyse préalable, rapide, et qui ne nécessite pas de préparation chimique de l'échantillon (Martin *et al.*, in press.). Ainsi, ces mesures peuvent donner une première indication de l'état de conservation d'un échantillon et fournir des indices trahissant l'ouverture du système (Spooner *et al.*, 2016) ; ceci permet ainsi d'effectuer un tri des échantillons les plus susceptibles de pouvoir être datés, préalable à la mise en œuvre du protocole chimique classique.

L'ablation laser demeure également un moyen d'échantillonnage très peu invasif. Cet argument central permet dès lors d'entrevoir de nombreuses applications. En effet, si l'ablation laser est aujourd'hui utilisée sur des échantillons géologiques, elle a été particulièrement développée sur des échantillons archéologiques précieux, notamment des ossements ou des dents, mais aussi des fossiles humains majeurs (Aubert *et al.*, 2012 ; Grün *et al.*, 2008, 2006, 2005 ; Mijares *et al.*, 2010 ; Raynal *et al.*, 2010 ; Smith *et al.*, 2007 ; Storm *et al.*, 2013).

Ainsi, même si le couplage LA-ICP-MS permet de grandes avancées en termes d'applicabilité, un certain nombre de points restent encore limitants. Le protocole étant peu invasif, une quantité très faible d'échantillon est introduite dans le plasma pour l'analyse, mais ne peut donc pas être préconcentrée. Ainsi, les échantillons couramment étudiés par LA-ICP-MS selon les protocoles répertoriés dans la littérature doivent présenter des teneurs relativement élevées, de plusieurs dizaines à centaines de ppm en uranium. Ce protocole engendre de fait, systématiquement, des incertitudes plus larges sur les rapports isotopiques mesurés qu'avec le protocole chimique. Spooner en 2016 fait ainsi état des précisions publiées pour la datation de coraux, riches en uranium, représentant environ 7 % pour un âge avoisinant les 100 ka, et allant jusqu'à 33 % pour des spécimens datés de moins de 1 ka (Eggins *et al.*, 2005 ; McGregor *et al.*, 2011 ; Potter *et al.*, 2005 ; Spooner *et al.*, 2016). La précision externe reste donc très limitée puisque celle-ci est dépendante de la statistique de comptage, de l'hétérogénéité de l'échantillon, et du standard utilisé (Spooner *et al.*, 2016). L'ablation laser reste donc bien

souvent l'affaire de compromis. Celle-ci offre à la fois une rapidité d'analyse et ceci de manière peu invasive, mais nécessite de multiplier ces analyses dans le but d'obtenir un résultat plus précis au détriment du temps passé (généralement quelques minutes, sauf en cas d'imagerie laser) et de la quantité totale de matière ablatée (généralement de l'ordre de quelques microgrammes).

## 2) *Stratégies d'échantillonnage par ablation laser*

Différentes stratégies d'échantillonnage par ablation laser ont été mises en place dans la littérature, grandement dépendantes de la nature des échantillons et des spécificités instrumentales.

L'ablation laser a pour but principal de mettre en exergue les variations isotopiques au sein d'un échantillon. Aussi, trois approches différentes peuvent être développées quant à la manière de collecter les données, à savoir une collecte le long de pistes continues, au travers de spots distants physiquement les uns des autres, ou par forage en profondeur dans l'échantillon (Grün *et al.*, 2014).

La première approche consiste à déplacer le laser de manière continue à la surface de l'échantillon suivant un transect pour accéder à un profil de distribution des isotopes. Si cette approche reste la plus complète puisqu'elle permet d'appréhender l'intégralité de la surface de l'échantillon présenté sous le laser, un certain nombre de complications peuvent freiner son utilisation. En effet, Grün souligne des différences allant jusqu'à 3 % du rapport  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  au sein de l'échantillon du fait uniquement du sens de déplacement du laser (Grün *et al.*, 2014, 2008). Bien que l'auteur associe ces variations à un problème d'inhomogénéité du standard ou de l'échantillon, celui-ci souligne les risques de perte en résolution spatiale d'une telle approche notamment quant à un déplacement de l'échantillon au sein de la cellule d'ablation. Ces problèmes peuvent également être mis en lien avec la nature de la cellule d'ablation alors utilisée. Cette approche par ablation continue est souvent réservée à la mesure des isotopes les plus abondants à l'instar du  $^{238}\text{U}$  ou  $^{232}\text{Th}$ . Finalement, cet auteur recommande une approche par spots discontinus le long de ces transects afin de se passer de tout mouvement de l'échantillon.

Cette approche par *spots* discontinus présente aussi l'avantage d'ablater de plus grandes quantités de matière sur des zones particulières en creusant plus profondément, notamment des zones peu concentrées en uranium, là où une ablation continue ne permet de faire qu'un échantillonnage de surface tout le long du transect de la trajectoire. Ceci est particulièrement

intéressant pour des instruments comme les MC-ICP-MS du fait de leurs limites de détection, ce qui est un avantage notamment pour le comptage des isotopes les moins abondants comme  $^{230}\text{Th}$  et  $^{234}\text{U}$ . Généralement, les *spots* mesurent 100 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre, même si ce diamètre est parfois abaissé à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Ils sont donc relativement gros et lorsqu'ils sont multipliés à la surface d'un échantillon, ils ne fournissent qu'une vision lacunaire de la répartition des isotopes. Enfin, un dernier avantage de l'approche par *spots* distincts est la possibilité de rincer le système entre deux ablations ce qui est indispensable en cas de cellules d'ablation ne présentant pas une bonne efficacité de rinçage (voir chapitre 3).

La dernière approche par « forage » de l'échantillon consiste en une ablation continue et plus longue localisée sur un seul spot, de sorte que le laser creuse jusqu'aux couches sous-jacentes, livrant ainsi un profil en profondeur de la répartition isotopique. Le principal avantage d'une telle approche est son invasivité particulièrement limitée puisque, visuellement, le prélèvement se limitera à un unique cratère de quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Néanmoins, soulignons d'abord que, soit de par la nature gaussienne du faisceau laser, soit par la défocalisation naturelle du faisceau avec la profondeur, l'ablation est plus profonde au centre du cratère que sur ses bords. De cette constatation résulte un forage conique, beaucoup plus large au sommet du cratère (donc à la surface de l'échantillon) qu'en profondeur. Soulignons aussi un autre problème d'une telle approche, à savoir l'évacuation non homogène des particules ablatées en fonction de la profondeur. En effet, il semble évident que les particules ablatées sur les couches les plus superficielles seront plus facilement mobilisées par le gaz vecteur que les particules ablatées plus en profondeur. De là, un biais important peut apparaître en fonction de la profondeur. Un autre biais a aussi été souligné par ces auteurs (Grün *et al.*, 2014) du fait de la durée de l'ablation en un point donné, la chauffe du matériau pouvant créer des dommages sur celui-ci (renforcés notamment lorsque le faisceau laser délivre des impulsions nanoseconde).

Aujourd'hui, malgré les difficultés évoquées précédemment, c'est l'approche par *spots* qui est privilégiée, car elle permet d'augmenter la quantité de matière introduite dans le plasma, ce qui privilégie la mesure d'isotopes peu abondants. Par ailleurs, du fait des dimensions en volume des spots, cette approche est qualifiée de globale (ou *bulk* en anglais).

### 3) *Incorporations et modélisation*

Le couplage ablation laser – ICP-MS est un outil particulièrement intéressant pour comprendre l'incorporation d'uranium et identifier les pollutions présentes dans l'échantillon. Cette technique permet de procéder a posteriori à des modélisations et à des corrections précises, ou encore de différencier les couches composant un échantillon (par exemple, les couches de croissance des spéléothèmes) (Drysdale *et al.*, 2012).

Même si l'utilisation de l'ablation laser reste affaire de compromis entre sensibilité et incertitudes, elle permet en effet de mieux appréhender la complexité de la répartition de l'uranium au sein de tissus complexes, à l'instar des ossements et des dents ou d'autres biomatériaux. Ainsi a-t-elle permis de tester les modèles de diffusion de l'uranium au sein de certains tissus, ce qui aurait été impossible en appliquant le protocole chimique classique suivi de mesures par spectrométrie alpha. Et même si l'utilisation de la TIMS et la miniaturisation des échantillons traités ont déjà constitué une avancée dans ce domaine, c'est bien l'ablation laser et sa rapidité de mise en œuvre qui ont permis le développement de modèles de diffusion de l'uranium réellement basés sur l'expérience (Grün *et al.*, 2014). Cette avancée est importante, car aujourd'hui, grâce à l'ablation laser, les modèles peuvent être adaptés aux spécificités des différents matériaux et les paramètres d'un modèle donné peuvent être ajustés à l'échantillon étudié.

Récemment, Sharp a ainsi tiré parti de cette approche afin de caractériser la distribution de l'uranium, et du thorium détritique, au sein d'échantillons de coquilles d'œufs d'autruches. Cette étape lui a ainsi permis non seulement de présélectionner les échantillons les plus aptes à la datation par les séries de l'uranium, mais aussi de quantifier les différents paramètres intervenant dans le modèle de diffusion d'uranium qu'il utilisa. Grâce à cela, il a pu proposer des corrections fiables aux données obtenues par l'application du protocole chimique (Sharp *et al.*, 2019). Dans ce cas précis, l'ablation laser a donc été utilisée comme un outil analytique, complémentaire à l'approche classique, mais elle n'a pas fourni les données qui ont servi au calcul des âges en elles même.

#### 4) *Vers l'imagerie isotopique*

Si le but de l'ablation laser est d'accéder à l'hétérogénéité de l'échantillon, son évolution va dans le sens de l'obtention de cartographies des isotopes d'intérêt. Effectivement, considérant une surface donnée, l'imagerie est l'outil le plus complet permettant d'accéder à la distribution des radioéléments, offrant une information bien plus riche que celle accessible au moyen de *spots* discontinus.

Comme nous avons pu l'évoquer avec les stratégies d'ablation actuellement mises en œuvre, l'ablation en continu selon des transects (qui cumulés peuvent donner lieu à une véritable cartographie comme nous le verrons chapitre 3) présente différentes complications. La principale reste la faible quantité de matière ablatée par unité de temps. La conséquence directe est alors de maintenir à des niveaux acceptables les incertitudes liées à la mesure d'isotopes particulièrement peu abondants, comme le  $^{230}\text{Th}$  et le  $^{234}\text{U}$ , ou même le  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  lorsqu'ils sont présents en faibles quantités dans l'échantillon (< 1 ppm).

Aussi, très peu de cartographies sont disponibles à l'heure actuelle. Les rares que nous pouvons trouver dans la littérature, et qui proviennent d'études réalisées ces dernières années sur des échantillons archéologiques, correspondent aux isotopes les plus abondants, à savoir  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Souvent, l'objectif est d'étudier la variation des concentrations relatives de ces isotopes le long de profils. De tels travaux ont été principalement réalisés sur des dents (Duval *et al.*, 2011), des ossements (Grün *et al.*, 2010), et plus récemment sur des coquilles d'œufs d'autruches (Sharp *et al.*, 2019). Ces cartographies sont alors utilisées à des fins exploratoires et indicatives : elles servent de guide à la réalisation de microprélèvements dont l'analyse aboutira aux rapports isotopiques nécessaires au calcul de l'âge.

Le développement de cette imagerie isotopique semble malgré tout présenter un très haut potentiel pour la datation directe par les séries de l'uranium de matériaux complexes. Ces dernières années, l'amélioration de leur résolution, mais aussi l'utilisation d'instruments de mesure de plus en plus sensibles, a permis d'envisager par exemple la datation de carbonates par la méthode U-Pb, en se passant ainsi de toute préparation chimique (ex Drost *et al.* (2018), Hoareau *et al.* (2021)). A l'heure actuelle, aucune étude comparable n'a été publiée à notre connaissance concernant des datations U-Th.



### III. Définition du problème et approche méthodologique

---

Les spécificités des matériaux sélectionnés dans le cadre de notre étude montrent les limites des approches actuellement utilisées (même celles impliquant l'ablation laser) pour obtenir des informations sur les isotopes des séries de l'uranium. L'objectif de ce travail est donc de dépasser ces limites et d'essayer de lever les barrières technologiques qui freinent encore l'utilisation de l'ablation laser, en proposant une nouvelle approche prenant en compte les spécificités de ces matériaux.

#### a. Spécificités des matériaux étudiés

Différents types de matériaux ont été prélevés dans les sites paléolithiques que nous étudions. Ceux-ci ont tous en commun leur nature calcitique, et la possibilité théorique qu'ils soient datés par les séries de l'uranium. Chacun d'eux présente aussi ses propres spécificités qui conditionneront la manière dont ils seront traités.

##### 1) *Spéléothèmes*

Différents spéléothèmes de tailles variées ont été prélevés par nos soins, notamment sur le site de Skhul. Les spéléothèmes sont des concrétions calcaires naturelles, formées par la précipitation du calcium dissous dans les eaux naturelles. Concernant nos échantillons, il apparaît que leur précipitation s'est faite en présence d'argile puisqu'il s'agit de planchers stalagmitiques formés à la surface de couches sédimentaires.

Ainsi, ces matériaux peuvent renfermer des parts de thorium détritique non négligeables. Ces pollutions, probablement inégalement réparties, devront nécessairement être prises en compte. La méthodologie développée devra donc permettre l'identification de zones plus ou moins affectées par ces pollutions de sorte à pouvoir, par exemple, réaliser des isochrones. Mais obligatoirement, chaque zone représentera un sous-échantillonnage de très faible volume, conduisant inévitablement à des quantités de matière à analyser extrêmement faibles.

##### 2) *Dents et ossements*

Les dents et ossements ont en commun leur composition à base d'hydroxyapatite (phosphate de calcium -  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) et de matière organique. Les proportions de ces

composants varient selon les tissus considérés, qui présentent alors une minéralisation plus ou moins élevée, à l'instar de l'émail dentaire, tissu très fortement minéralisé et constitué d'environ 97 % d'hydroxyapatite. Après leur enfouissement, la fossilisation de ces matériaux entraîne la désintégration de la matière organique qui engendre une grande porosité, à l'exception de l'émail dentaire puisque celle-ci ne contient naturellement qu'une très faible part de matière organique. Cette porosité favorise alors l'entrée de radioéléments exogènes, tout particulièrement l'uranium, qui est fixé plus ou moins vite par les différents tissus.

Ainsi, la datation de ces tissus est particulièrement complexe, puisqu'ils vont à l'encontre des hypothèses de base de la méthode U-Th postulant que l'uranium doit être présent dès la formation de l'échantillon, et que le système doit rester fermé. Le seul moyen d'envisager la datation de ces tissus est donc de comprendre comment l'uranium a été incorporé afin d'en réaliser une modélisation. Ce phénomène doit être étudié et appréhendé avec la résolution spatiale la plus fine possible, mais aussi au sein des différents tissus. Notamment, dans le cas de dents qui présentent des tissus ayant des comportements d'absorption distincts, il s'agit d'étudier la répartition de l'uranium dans chacun d'eux, même les plus pauvres. En outre, s'il a été prouvé que les dents, et la dentine en particulier, adsorbent une grande quantité d'uranium après l'enfouissement, nous pouvons nous demander s'il en est de même pour l'émail dentaire, beaucoup plus dense, et dont les teneurs après fossilisation sont plus faibles (quelques dizaines voire centaines de ppb), ou si des parties de ce tissu peuvent avoir été préservées de toute incorporation post-mortem.

Déjà beaucoup d'études se sont penchées sur la question de la datation par les séries de l'uranium de ces échantillons bio-inorganiques. Il s'agira ici d'affiner notre compréhension des incorporations en radioéléments dans ces matériaux.

### 3) *Coquilles*

Les derniers matériaux que nous étudions sont des biominéraux, puisqu'il s'agit de calcite formée par un organisme vivant. Nous regroupons ici tant les coquilles d'œufs que les coquilles de gastéropodes.

En raison de leur aspect biominéralisé, composé à la fois de biopolymères et de cristaux, ces matériaux sont semblables en de nombreux points aux ossements, cartilages, émaux, dentines, et autres matrices bio-inorganiques calcifiées présentes chez les êtres vivants, et souvent omniprésentes parmi les vestiges archéologiques.

Les coquilles d'œuf, par exemple, sont composées de 96 % de carbonate de calcium minéralisé sous forme de calcite<sup>8</sup>, 2 % sont associés à de la matrice organique, et 2 % de plus à de faibles teneurs en magnésium, phosphates et éléments traces, dont l'uranium piégé au sein de la matrice calcitique (Hincke, 2012). Il en va de même pour les coquilles de gastéropodes, secrétées par l'animal au cours de sa vie, composées principalement de carbonates de calcium (calcite ou aragonite) (Checa, 2018 ; Marin, 2012 ; Pigati *et al.*, 2010) auxquels sont associés des éléments traces, marqueurs de leur environnement et de leur alimentation (Amini-Yekta *et al.*, 2019; Foster and Chacko, 1995).

Ces matériaux ubiquistes sont donc eux aussi théoriquement datables par les séries de l'uranium. Leurs caractéristiques principales sont alors leur taille et leurs très faibles teneurs en radioéléments. En effet, des tests préalables réalisés à l'IPREM sur une coquille d'œuf d'autruche moderne ont montré que celle-ci ne contient qu'environ 1 ppb (ng/g) d'uranium. Aussi, si le système a été préservé intact (c'est-à-dire s'il n'a pas échangé de radioéléments avec son environnement proche), ce ne sont qu'une dizaine de ppq (fg/g) de <sup>230</sup>Th qui seront détectables pour un échantillon d'environ 100 ka. Détecter d'aussi faibles niveaux constitue une problématique réelle qui est de plus accrue par la très petite taille de ce type d'échantillons (quelques mm<sup>3</sup> tout au plus).

Par ailleurs, comme nous le verrons dans le chapitre 4, ces échantillons semblent souvent présenter des pollutions en thorium détritique, notamment au niveau des pores de la coquille qui peuvent servir de canal préférentiel à l'incorporation de particules de sédiment, mais ces échantillons semblent aussi être le siège d'une incorporation secondaire d'uranium (Sharp *et al.*, 2019). Cependant, l'étude réalisée par Sharp *et al.* est actuellement la seule qui renseigne sur la répartition de l'uranium dans des coquilles d'œufs trouvées en contexte archéologique. Comparativement, aucune étude sur la répartition de l'uranium n'est aujourd'hui disponible pour des coquilles d'escargots terrestres. Ces matériaux constituent donc un vrai défi : il conviendra d'évaluer la répartition de l'uranium en leur sein afin de cerner les dynamiques d'incorporation des radioéléments.

Enfin, s'il est fort probable que ces échantillons bio-inorganiques présentent des zones comprenant du matériel détritique et/ou affectées par de l'incorporation secondaire, la question est de savoir si de microvolumes pourraient avoir été préservés dans leur état originel, offrant alors les conditions idéales pour une datation U-Th.

---

<sup>8</sup> La calcite est préférentiellement formée puisque ce minéral est le polymorphe thermodynamiquement le plus stable à la température du corps, et à pression ambiante (Feng *et al.*, 2001 ; Heredia *et al.*, 2005 ; Hincke, 2012 ; Richards *et al.*, 2000)

### b. Limites actuelles

Comme nous l'avons dit précédemment, les protocoles actuels employés pour les datations par les séries de l'uranium conduisent à des précisions analytiques meilleures que celles atteignables par une approche directe par ablation laser, tout en allant toujours vers une diminution de la masse d'échantillon nécessaire. Néanmoins, encore aujourd'hui, ces protocoles doivent faire face à différents verrous technologiques qui limitent leurs applications potentielles. En particulier, les matériaux mentionnés précédemment rassemblent, chacun à leur manière, différents aspects de ces limites, mais ils montrent également la voie du développement analytique à emprunter pour ce type d'échantillons.

La première limite est la quantité de matériel nécessaire pour mettre en place de telles approches, tout particulièrement le protocole par voie chimique. En effet, plusieurs dizaines de mg, voire plusieurs centaines de mg dans le cas d'échantillons ayant de faibles teneurs en U (<1 ppm), sont nécessaires à sa mise en place, ainsi qu'une totale destruction par dissolution de ces derniers. Malheureusement de telles quantités ne sont pas envisageables pour des échantillons de faible taille, à l'instar des coquilles. De plus, les matériaux archéologiques, parfois particulièrement précieux et uniques, ne peuvent se confronter à une méthodologie aussi invasive.

Le second point est la prise en considération de l'état de conservation des matériaux. En effet, dans le cadre d'une datation, il est nécessaire de localiser et modéliser au mieux les incorporations et lessivages potentiels tardifs qui ont pu affecter l'échantillon. Une approche globale, comme l'approche par voie liquide, ne permet pas cette appréhension spatiale puisque l'échantillon est dissous dans son intégralité, sans ségrégation possible entre des zones polluées ou d'autres, plus saines. L'approche par ablation laser, telle que présentée dans la littérature pour la datation U/Th aujourd'hui, est un premier pas dans cette direction, mais la résolution spatiale atteinte reste trop limitée.

Aujourd'hui, cette approche se heurte donc finalement à un dernier verrou technologique, peut-être le plus important, à savoir la mesure de très faibles quantités de radioéléments. Un certain nombre de facteurs limitent actuellement la précision analytique : le fond de l'instrument (dû au bruit électronique, à d'éventuelles interférences spectrales, à des effets mémoires sur toute la chaîne d'analyse), l'efficacité d'ionisation et de transmission d'un élément, en lien avec la géométrie instrumentale guidant le faisceau d'ions, ou encore la sensibilité même des détecteurs (« Uranium-series geochronology, » 2018). Cet enjeu instrumental est particulièrement important puisqu'il s'agit de mesurer des isotopes présentant

des différences très importantes quant à leur abondance. De plus, les masses mesurées étant voisines, il convient de s'assurer que les isotopes les plus abondants (le  $^{232}\text{Th}$  par exemple) ne se superposent pas à des masses moins abondantes ( $^{230}\text{Th}$ ) dont la détermination est pourtant essentielle à l'obtention d'un âge fiable (Grün *et al.*, 2014).

c. Datation directe et imagerie

Le but de ce travail de thèse est de pallier ces différents problèmes évoqués précédemment et de lever certains verrous technologiques. Notre objectif est donc de développer une méthodologie dépassant les limites analytiques actuelles, en mettant à profit une instrumentation originale s'appuyant sur un échantillonnage par ablation laser femtoseconde couplée à une spectrométrie à plasma induit à très haute sensibilité. Ce couplage doit permettre de dépasser les limites de détection les plus basses actuellement et atteindre l'attogramme ( $10^{-18}\text{g}$ ) (Donard *et al.*, 2015).

La spécificité de l'approche résidera en la production de cartographies isotopiques des échantillons archéologiques sur de grandes surfaces (et non plus seulement sur un transect) tout en essayant d'affiner la résolution spatiale à une dizaine de  $\mu\text{m}$ . Cette approche est particulièrement innovante, car les cartographies permettent d'identifier les zones potentiellement altérées (ayant subi des phénomènes post-dispositionnels susceptibles d'avoir conduit à l'ouverture du système) et au final, de calculer des âges uniquement dans les zones préservées (si elles existent) ou de tirer parti de niveaux différents de contamination pour permettre le calcul d'un âge isochrone.

#### IV. Bilan du chapitre :

---

Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la méthode de datation par les séries de l'uranium est depuis longtemps utilisée en archéologie. Différentes approches sont employées aujourd'hui, la plus classique étant l'approche par voie chimique, avec de récents développements impliquant l'ablation laser comme source de caractérisation de l'échantillon, mais pas de quantification. L'ablation laser présente pourtant différents avantages notamment un gain de temps considérable, la possibilité d'une approche spatiale de la répartition des radioéléments au sein d'un échantillon, et surtout, elle permet de s'affranchir de toute préparation chimique, étape souvent longue et fastidieuse et potentiellement source de contaminations. Néanmoins, de par la nature des lasers et ICP-MS utilisés aujourd'hui, cette approche est confrontée à différents verrous technologiques. Dans notre travail, nous proposerons donc une nouvelle approche pour les contourner, en s'appuyant sur des instrumentations inédites dans le cadre de la datation par les séries de l'uranium. Le but ultime est la réalisation de cartographies pour appréhender différemment les échantillons que nous avons sélectionnés. Ce travail passera nécessairement par une étude approfondie du couplage original FsLA SF-ICP-MS (chapitre 3), afin de définir les conditions de mesure optimales pour les isotopes les moins abondants.

## Références bibliographiques

---

- Amini-Yekta, F., Shokri, M.-R., Maghsoudlou, A., Rajabi-Maham, H., 2019. Shell morphology of marine gastropod *Cerithium caeruleum* is influenced by variation in environmental condition across the northern Persian Gulf and the Gulf of Oman. *Regional Studies in Marine Science* 25, 100478. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2018.100478>
- Aubert, M., 2009. La datation par les séries de l'uranium en archéologie : nouvelles applications à la datation de l'art rupestre et des fossiles humains. (PhD Thesis). Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique.
- Aubert, M., Brumm, A., Ramli, M., Sutikna, T., Saptomo, E.W., Hakim, B., Morwood, M.J., van den Bergh, G.D., Kinsley, L., Dosseto, A., 2014. Pleistocene cave art from Sulawesi, Indonesia. *Nature* 514, 223–227. <https://doi.org/10.1038/nature13422>
- Aubert, M., Pike, A.W.G., Stringer, C., Bartsiokas, A., Kinsley, L., Eggins, S., Day, M., Grün, R., 2012. Confirmation of a late middle Pleistocene age for the Omo Kibish 1 cranium by direct uranium-series dating. *Journal of Human Evolution* 63, 704–710. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2012.07.006>
- Bahain, J.-J., Falguères, C., Shao, Q., Tombret, O., Duval, M., Dolo, J.-M., 2015. La datation ESR/U-Th de restes paléontologiques, un outil pour estimer le possible remaniement des niveaux archéologiques ? *Quaternaire* 213–225. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.7387>
- Barnes, J.W., Lang, E.J., Potratz, H.A., 1956. Ratio of Ionium to Uranium in Coral Limestone. *Science* 124, 175–176. <https://doi.org/10.1126/science.124.3213.175-a>
- Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A., 1991. U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 543–554.
- Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J., 1981. Uranium Series Dating of Human Skeletal Remains from the Del Mar and Sunnyvale Sites, California. *Science* 213, 1003–1005. <https://doi.org/10.1126/science.213.4511.1003>
- Bourdon, B., 2003. Introduction to U-series Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52, 1–21. <https://doi.org/10.2113/0520001>
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., 2003. Introduction to U-series geochemistry.
- Checa, A.G., 2018. Physical and Biological Determinants of the Fabrication of Molluscan Shell Microstructures. *Frontiers in Marine Science* 5, 353.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Murrell, M.T., Benjamin, T.M., 1998. Uranium-thorium-protactinium dating systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 3437–3452. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00255-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00255-5)
- Cheng, H., Lawrence Edwards, R., Shen, C.-C., Polyak, V.J., Asmerom, Y., Woodhead, J., Hellstrom, J., Wang, Y., Kong, X., Spötl, C., Wang, X., Calvin Alexander, E., 2013. Improvements in  $^{230}\text{Th}$  dating,  $^{230}\text{Th}$  and  $^{234}\text{U}$  half-life values, and U–Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters* 371–372, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.04.006>
- Donard, A., Pottin, A.-C., Pointurier, F., Pécheyran, C., 2015. Determination of relative rare earth element distributions in very small quantities of uranium ore concentrates using femtosecond UV laser ablation – SF-ICP-MS coupling. *J. Anal. At. Spectrom.* 30, 2420–2428. <https://doi.org/10.1039/C5JA00309A>
- Dorale, J.A., Edwards, R.L., Alexander, E.C., Shen, C.-C., Richards, D.A., Cheng, H., 2004. Uranium-Series Dating of Speleothems: Current Techniques, Limits, & Applications,

- in: Sasowsky, I.D., Mylroie, J. (Eds.), *Studies of Cave Sediments*. Springer US, Boston, MA, pp. 177–197. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9118-8\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9118-8_10)
- Douville, E., Sallé, E., Frank, N., Eisele, M., Pons-Branchu, E., Ayrault, S., 2010. Rapid and accurate U–Th dating of ancient carbonates using inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry. *Chemical Geology* 272, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.01.007>
- Drost, K., Chew, D., Petrus, J.A., Scholze, F., Woodhead, J.D., Schneider, J.W., Harper, D.A.T., 2018. An Image Mapping Approach to U–Pb LA-ICP-MS Carbonate Dating and Applications to Direct Dating of Carbonate Sedimentation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 4631–4648. <https://doi.org/10.1029/2018GC007850>
- Drysdale, R.N., Paul, B.T., Hellstrom, J.C., Couchoud, I., Greig, A., Bajo, P., Zanchetta, G., Isola, I., Spötl, C., Baneschi, I., Regattieri, E., Woodhead, J.D., 2012. Precise microsampling of poorly laminated speleothems for U-series dating. *Quaternary Geochronology* 14, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.06.009>
- Duval, M., Aubert, M., Hellstrom, J., Grün, R., 2011. High resolution LA-ICP-MS mapping of U and Th isotopes in an early Pleistocene equid tooth from Fuente Nueva-3 (Orce, Andalusia, Spain). *Quaternary Geochronology* 6, 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2011.04.002>
- Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1987.  $^{238}\text{U}$ / $^{234}\text{U}$ / $^{230}\text{Th}$ / $^{232}\text{Th}$  systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81, 175–192.
- Eggins, S.M., Grün, R., McCulloch, M.T., Pike, A.W.G., Chappell, J., Kinsley, L., Mortimer, G., Shelley, M., Murray-Wallace, C.V., Spötl, C., Taylor, L., 2005. In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: new prospects for Quaternary geochronology. *Quaternary Science Reviews* 24, 2523–2538.
- Feng, Q.L., Zhu, X., Li, H.D., Kim, T.N., 2001. Crystal orientation regulation in ostrich eggshells. *Journal of Crystal Growth* 233, 548–554. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01611-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01611-6)
- Foster, P., Chacko, J., 1995. Minor and Trace Elements in the Shell of *Patek vulgata* (L.). *Marine Environmental Research* 40, 55–76.
- Goldstein, S.J., Murrell, M.T., Janecky, D.R., 1989. Th and U isotopic systematics of basalts from the Juan de Fuca and Gorda Ridges by mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters* 96, 134–146. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90128-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90128-3)
- Grün, R., 2006. Direct dating of human fossils. *American Journal of Physical Anthropology* 131, 2–48.
- Grün, R., Aubert, M., Hellstrom, J., Duval, M., 2010. The challenge of direct dating old human fossils. *Quaternary International, Oldest Human Expansions in Eurasia: Favouring and Limiting Factors* 223–224, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2009.10.005>
- Grün, R., Aubert, M., Joannes-Boyau, R., Moncel, M.-H., 2008. High resolution analysis of uranium and thorium concentration as well as U-series isotope distributions in a Neanderthal tooth from Payre (Ardèche, France) using laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 5278–5290. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.08.007>
- Grün, R., Eggins, S., Kinsley, L., Moseley, H., Sambridge, M., 2014. Laser ablation U-series analysis of fossil bones and teeth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 416, 150–167. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.023>
- Grün, R., Eggins, S., Wells, R.T., Rhodes, E., Bestland, E., Spooner, N., Ayling, M., Forbes, M., McCulloch, M., 2006. A cautionary tale from down under: Dating the BlackCreek Swamp megafauna site on Kangaroo Island, South Australia. *Quaternary Geochronology* 1, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2006.05.029>



- Grün, R., Schwarcz, H.P., Chadam, J., 1988. ESR dating of tooth enamel: Coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 14, 237–241. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(88\)90071-4](https://doi.org/10.1016/1359-0189(88)90071-4)
- Grün, R., Stringer, C., McDermott, F., Nathan, R., Porat, N., Robertson, S., Taylor, L., Mortimer, G., Eggins, S., McCulloch, M., 2005. U-series and ESR analyses of bones and teeth relating to the human burials from Skhul. *Journal of Human Evolution* 49, 316–334. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2005.04.006>
- Hellstrom, J., 2006. U–Th dating of speleothems with high initial  $^{230}\text{Th}$  using stratigraphical constraint. *Quaternary Geochronology* 1, 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2007.01.004>
- Heredia, A., Rodríguez-Hernández, A.G., Lozano, L.F., Peña-Rico, M.A., Velázquez, R., Basiuk, V.A., Bucio, L., 2005. Microstructure and thermal change of texture of calcite crystals in ostrich eggshell *Struthio camelus*. *Materials Science and Engineering: C* 25, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.07.001>
- Hincke, M., T., 2012. The eggshell: structure, composition and mineralization. *Front Biosci* 17, 1266. <https://doi.org/10.2741/3985>
- Hoareau, G., Claverie, F., Pecheyran, C., Paroissin, C., Grignard, P.-A., Motte, G., Chailan, O., Girard, J.-P., 2021. Direct U–Pb dating of carbonates from micron-scale femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry images using robust regression. *Geochronology* 3, 67–87. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-67-2021>
- Hoffmann, D.L., 2008.  $^{230}\text{Th}$  isotope measurements of femtogram quantities for U-series dating using multi ion counting (MIC) MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 275, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.05.033>
- Hoffmann, D.L., Pike, A.W.G., García-Diez, M., Pettitt, P.B., Zilhão, J., 2016. Methods for U-series dating of  $\text{CaCO}_3$  crusts associated with Palaeolithic cave art and application to Iberian sites. *Quaternary Geochronology* 36, 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.07.004>
- Hoffmann, D.L., Prytulak, J., Richards, D.A., Elliott, T., Coath, C.D., Smart, P.L., Scholz, D., 2007. Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 264, 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.03.020>
- Ikeya, M., 1982. A Model of Linear Uranium Accumulation for ESR Age of Heidelberg (Mauer) and Tautavel Bones. *Jpn. J. Appl. Phys.* 21.
- Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), 1992. Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences, 2nd ed. ed. Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : Oxford ; New York.
- Kaufman, A., 1993. An evaluation of several methods for determining  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  ages in impure carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2303–2317. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90571-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90571-D)
- Kohn, M.J., 2008. Models of diffusion-limited uptake of trace elements in fossils and rates of fossilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3758–3770. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.045>
- Ku, T.-L., Liang, Z.-C., 1984. The dating of impure carbonates with decay-series isotopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, 563–571. [https://doi.org/10.1016/0167-5087\(84\)90710-5](https://doi.org/10.1016/0167-5087(84)90710-5)
- Lalou, C., 2002. Application des déséquilibres radioactifs dans les familles de l'uranium et du thorium à quelques problèmes de géochronologie et de géochimie, in: Miskovsky, J.-C. (Ed.), *Géologie de La Préhistoire: Méthodes, Techniques, Applications*.

- Association pour l'étude de l'environnement géologique de la préhistoire, Paris, pp. 1231–1257.
- Ludwig, K.R., Titterton, D.M., 1994. Calculation of  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  isochrons, ages, and errors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5031–5042. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90229-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90229-1)
- Marin, F., 2012. The formation and mineralization of mollusk shell. *Front Biosci* S4, 1099–1125. <https://doi.org/10.2741/s321>
- Martin, L., Galy, A., Barbotin, G., Claverie, F., Pons-Branchu, E., Tribolo, C., Mercier, N., Pecheyran, C., in press. Isotopic Imaging using fs-LA HR-ICPMS for direct U/Th dating of small archaeological carbonates. *Analytical Chemistry*.
- McGregor, H.V., Hellstrom, J., Fink, D., Hua, Q., Woodroffe, C.D., 2011. Rapid U-series dating of young fossil corals by laser ablation MC-ICPMS. *Quaternary Geochronology* 6, 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.10.002>
- Mijares, A.S., Détroit, F., Piper, P., Grün, R., Bellwood, P., Aubert, M., Champion, G., Cuevas, N., De Leon, A., Dizon, E., 2010. New evidence for a 67,000-year-old human presence at Callao Cave, Luzon, Philippines. *Journal of Human Evolution* 59, 123–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2010.04.008>
- Millard, A.R., Hedges, R.E.M., 1996. A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2139–2152. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00050-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00050-6)
- Miskovsky, J.-C. (Ed.), 2002. *Géologie de la préhistoire : méthodes, techniques, applications*. Association pour l'étude de l'environnement géologique de la préhistoire, Paris.
- Niu, H., Houk, R.S., 1996. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 51, 779–815. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01506-6](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01506-6)
- Pigati, J.S., Rech, J.A., Nekola, J.C., 2010. Radiocarbon dating of small terrestrial gastropod shells in North America. *Quaternary Geochronology* 5, 519–532. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.01.001>
- Pike, A.W.G., Hedges, R.E.M., Van calsteren, P., 2002. U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4273–4286. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00997-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00997-3)
- Pike, A.W.G., Hoffmann, D.L., Garcia-Diez, M., Pettitt, P.B., Alcolea, J., De Balbin, R., Gonzalez-Sainz, C., de las Heras, C., Lasheras, J.A., Montes, R., Zilhao, J., 2012. U-Series Dating of Paleolithic Art in 11 Caves in Spain. *Science* 336, 1409–1413.
- Potter, E.-K., Stirling, C.H., Wiechert, U.H., Halliday, A.N., Spötl, C., 2005. Uranium-series dating of corals in situ using laser-ablation MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* 240, 27–35.
- Raynal, J.-P., Sbihi-Alaoui, F.-Z., Mohib, A., El Graoui, M., Lefèvre, D., Texier, J.-P., Geraads, D., Hublin, J.-J., Smith, T., Tafforeau, P., Zouak, M., Grün, R., Rhodes, E.J., Eggins, S., Daujeard, C., Fernandes, P., Gallotti, R., Hossini, S., Queffelec, A., 2010. Hominid Cave at Thomas Quarry I (Casablanca, Morocco): Recent findings and their context. *Quaternary International* 223–224, 369–382. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.03.011>
- Richards, P.D.G., Richards, P.A., Lee, M.E., 2000. Ultrastructural characteristics of ostrich eggshell: outer shell membrane and the calcified layers. *Journal of the South African Veterinary Association* 71. <https://doi.org/10.4102/jsava.v71i2.687>
- Roy-Barman, M., Pons-Branchu, E., 2016. Improved U–Th dating of carbonates with high initial  $^{230}\text{Th}$  using stratigraphical and coevality constraints. *Quaternary Geochronology* 32, 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.12.002>

- Sambridge, M., Grün, R., Eggins, S., 2012. U-series dating of bone in an open system: The diffusion-adsorption-decay model. *Quaternary Geochronology* 9, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.02.010>
- Shao, Q., Bahain, J.-J., Falguères, C., Dolo, J.-M., Garcia, T., 2012. A new U-uptake model for combined ESR/U-series dating of tooth enamel. *Quaternary Geochronology, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating – LED 2011 Dedicated to J. Prescott and G. Berger* 10, 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.02.009>
- Sharp, W.D., Tryon, C.A., Niespolo, E.M., Fylstra, N.D., Tripathy-Lang, A., Faith, J.T., 2019.  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  burial dating of ostrich eggshell. *Quaternary Science Reviews* 219, 263–276. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.06.037>
- Simpson, J.J., Grün, R., 1998. Non-destructive gamma spectrometric U-series dating. *Quaternary Science Reviews* 17, 1009–1022. [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(97\)00088-7](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(97)00088-7)
- Smith, T.M., Tafforeau, P., Reid, D.J., Grün, R., Eggins, S., Boutakiout, M., Hublin, J.-J., 2007. Earliest evidence of modern human life history in North African early Homo sapiens. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 6128–6133. <https://doi.org/10.1073/pnas.0700747104>
- Spooner, P.T., Chen, T., Robinson, L.F., Coath, C.D., 2016. Rapid uranium-series age screening of carbonates by laser ablation mass spectrometry. *Quaternary Geochronology* 31, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.10.004>
- Stirling, C.H., Lee, D.-C., Christensen, J.N., Halliday, A.N., 2000. High-precision in situ  $^{238}\text{U}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{230}\text{Th}$  isotopic analysis using laser ablation multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3737–3750.
- Storm, P., Wood, R., Stringer, C., Bartsiokas, A., de Vos, J., Aubert, M., Kinsley, L., Grün, R., 2013. U-series and radiocarbon analyses of human and faunal remains from Wajak, Indonesia. *Journal of Human Evolution* 64, 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2012.11.002>
- Tandon, L., Iyengar, G.V., Parr, R.M., 1998. A review of radiologically important trace elements in human bones. *Appl Radiat Isot* 49, 903–910. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(97\)10102-6](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(97)10102-6)
- Uranium-series geochronology, 2018. , in: *Geochronology and Thermochronology*. Wiley, Hoboken, pp. 365–393.
- Yokoyama, Y., Falguères, C., Lumley, M.A., 1997. Direct dating of a Qafzeh proto-cro magnon skull by non destructive gamma-ray spectrometry; Datation directe d'un crane proto-cro-magnon de Qafzeh par la spectrometrie gamma non destructive. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie 2, Sciences de la Terre et des Planetes*.
- Yokoyama, Y., Nguyen, H.-V., 1981. Direct dating of Tavel man by non-destructive gamma-ray spectrometry of fossil human skull Arago XXI. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences Serie 2* 292, 927–930.

# Chapitre III : Couplage fsLA SF-ICP-MS et application à l'imagerie isotopique

Nous avons vu qu'aujourd'hui, les datations par les séries de l'uranium réalisées sur les matériaux archéologiques font face à un ensemble de limites et de verrous technologiques. Aussi, les matériaux que nous étudions, de par leurs spécificités, nous poussent à entrevoir une nouvelle approche permettant leur datation directe par imagerie isotopique.

L'objectif de ce chapitre est de présenter dans un premier temps le couplage de l'ablation laser femtoseconde à un ICP-MS à double focalisation utilisé dans ce travail puis les optimisations qui ont été faites en vue de l'appliquer à la datation U/Th par imagerie isotopique. L'intérêt de ce chapitre est à la fois de mettre en avant les spécificités et l'originalité du couplage et de reporter les performances analytiques que nous pouvons atteindre avec un tel équipement. Le schéma général du couplage, et les caractéristiques des appareils utilisés seront présentés dans un premier temps. Dans un second temps, la stratégie d'échantillonnage mise en œuvre, puis les développements analytiques réalisés pour la détection d'isotopes à l'état d'ultra-traces (jusqu'au niveau du ppq) seront développés. Un intérêt particulier aux différents biais de mesure auxquels nous pourrions être confrontés sera porté, ainsi que les réponses apportées. Finalement, les caractéristiques principales de ce couplage avec une autre instrumentation récemment acquise à l'IPREM, un ICP-MS/MS en version « semiconducteur » dont les performances en termes de sensibilité et de sélectivité pourraient *a priori* être adaptées à la datation U/Th par imagerie isotopique, seront comparées.

## I. Présentation du couplage fsLA-ICP-MS

---

Le couplage ablation laser - ICP-MS est une technique développée depuis les années 1980 en chimie analytique (Gray, 1985). Cette technique a déjà été mise en œuvre pour des datations par les séries de l'uranium en contexte archéologique (Grün *et al.*, 2014; Spooner *et al.*, 2016) (voir chapitre 2), principalement à l'aide de lasers nanoseconde couplés à des ICP-MS à multicollection. Aujourd'hui, les avancées dans les technologies laser notamment dans le

domaine des impulsions brèves (femtosecondes) offrent des performances analytiques supérieures.

a. Principe général du couplage LA-ICP-MS

Le principe général repose sur un échantillonnage stœchiométrique d'un matériau à l'aide d'un faisceau laser produisant l'éjection de fines particules transportées jusqu'à l'ICP-MS qui en mesure la composition atomique. Pour ce faire, l'échantillon est placé dans une cellule d'ablation hermétique, parcourue par un flux de gaz constant (Ar ou He). Le faisceau laser est focalisé à surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif optique, de caméra de visualisation et de platine XYZ. Une fenêtre laser constituée d'un matériau transparent à la longueur d'onde du laser est utilisée pour laisser passer le rayonnement laser tout en isolant l'échantillon de l'atmosphère extérieure. Lorsque la fluence du faisceau au point d'impact (énergie rapportée à la surface du faisceau) est supérieure au seuil d'ablation du matériau considéré (propre à chaque matrice), une interaction laser/matière se produit, résultant en l'ablation d'une petite quantité de matériau solide sous forme d'un aérosol. Cette interaction laser/ matière est très complexe et certains détails de celle-ci restent encore mal cernés puisqu'elle dépend tant de la nature du faisceau laser utilisé (fluence, durée et fréquence des impulsions, longueur d'onde...) que de celle du matériau ablaté (propriétés thermiques, optiques et mécaniques principalement).

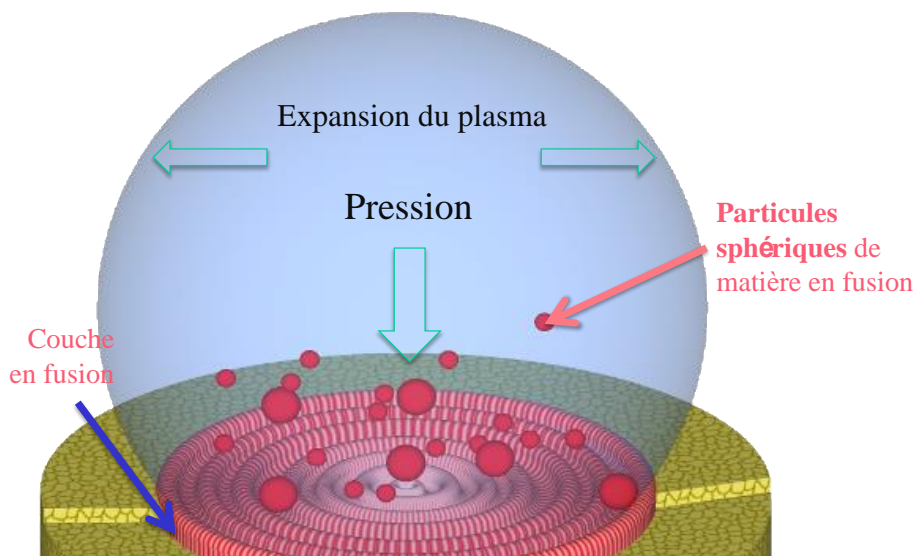


Figure III-1: Illustration (schéma d'artiste) de la formation de particules denses résultant de la pulvérisation hydrodynamique (courtoisie C. Pécheyran, cours M2 SAVE UPPA)

De manière schématique, il y a deux mécanismes principaux qui conduisent à la formation des particules : la pulvérisation hydrodynamique et la condensation de phase vapeur. La pulvérisation hydrodynamique résulte de processus physiques complexes : l'interaction laser/matière conduit à la formation d'une couche de fusion à la surface de l'échantillon qui, lorsque le micro plasma formé quelques nanosecondes après le début de l'impulsion entre en expansion, provoque des instabilités (instabilités de Kelvin Helmholtz) se traduisant par la formation de vaguelettes microscopiques. Ces dernières conduisent à l'éjection de gouttes de matière fondue (voir figure III-1). En se refroidissant elles forment des particules sphériques denses de quelques centaines de nanomètres à quelques microns, selon le matériau et la durée d'impulsion (voir figure III-2). Ces particules sont véritablement problématiques car le plasma de l'ICP-MS n'est pas en capacité de les atomiser totalement : elles sont ainsi source de biais analytique (fractionnement élémentaire ou isotopique) et d'instabilité du signal.

Il est à noter que l'épaisseur de la couche de fusion dépend de la durée d'impulsion et de la longueur d'onde du laser. En régime femtoseconde celle-ci est très faible si bien que la formation de ces particules sphériques est minimale, ce qui n'est pas le cas en régime impulsionnel plus long, notamment nanoseconde. Dans le même ordre d'idée, plus la longueur d'onde du rayonnement est courte moins il pénètre profondément dans la matière réduisant ainsi l'épaisseur de cette couche de fusion. On trouvera là des explications importantes à l'amélioration des performances analytiques du couplage LA-ICP-MS utilisant des lasers femtosecondes par rapport à des lasers nanosecondes d'une part et des longueurs d'ondes UV lointain (193 nm) par rapport à des longueurs d'ondes du proche UV (213 nm, 266 nm) ou du proche infrarouge (1064 nm) d'autre part.

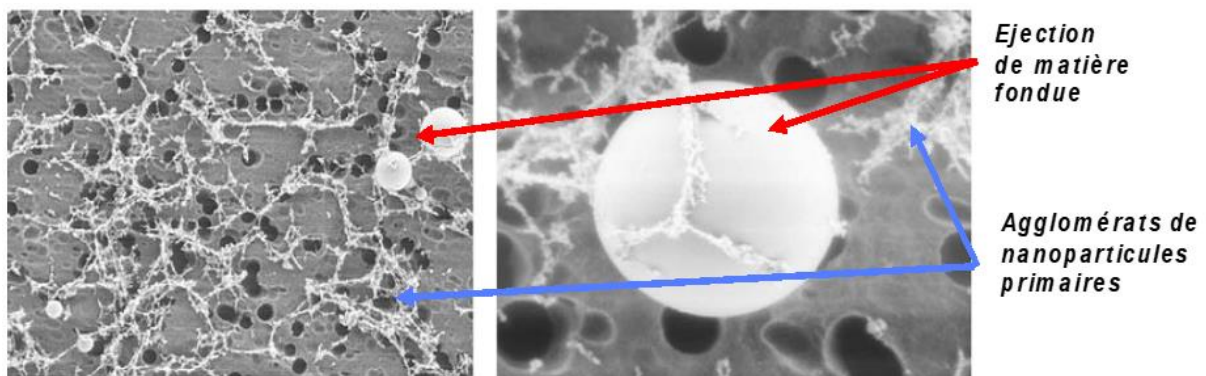


Figure III-2: Exemple de nanoparticules primaires et de particules de matière fondue récupérées sur un filtre polycarbonate après ablation laser nanoseconde 266 nm d'un verre NIST 610 - D'après Kuhn and Günther (2005)

Au cours de l'ablation, une partie de la matière est vaporisée. En se refroidissant dans le gaz vecteur, cette phase vapeur se condense pour former des particules primaires inférieures à 100 nm dont la taille est fonction de la pression et de la nature du gaz entourant le site d'ablation. Ces particules s'agglomèrent généralement pour former des fragments de forme indéfinie maintenus par des forces électrostatiques de type van der Waals. C'est le second processus de formation des particules entrant en jeu au cours de l'ablation. Ces particules et agglomérats sont facilement atomisés dans un plasma ICP-MS (Dewalle *et al.*, 2011; Horn and Günther, 2003; Ronzani, 2019; Russo, 2002).

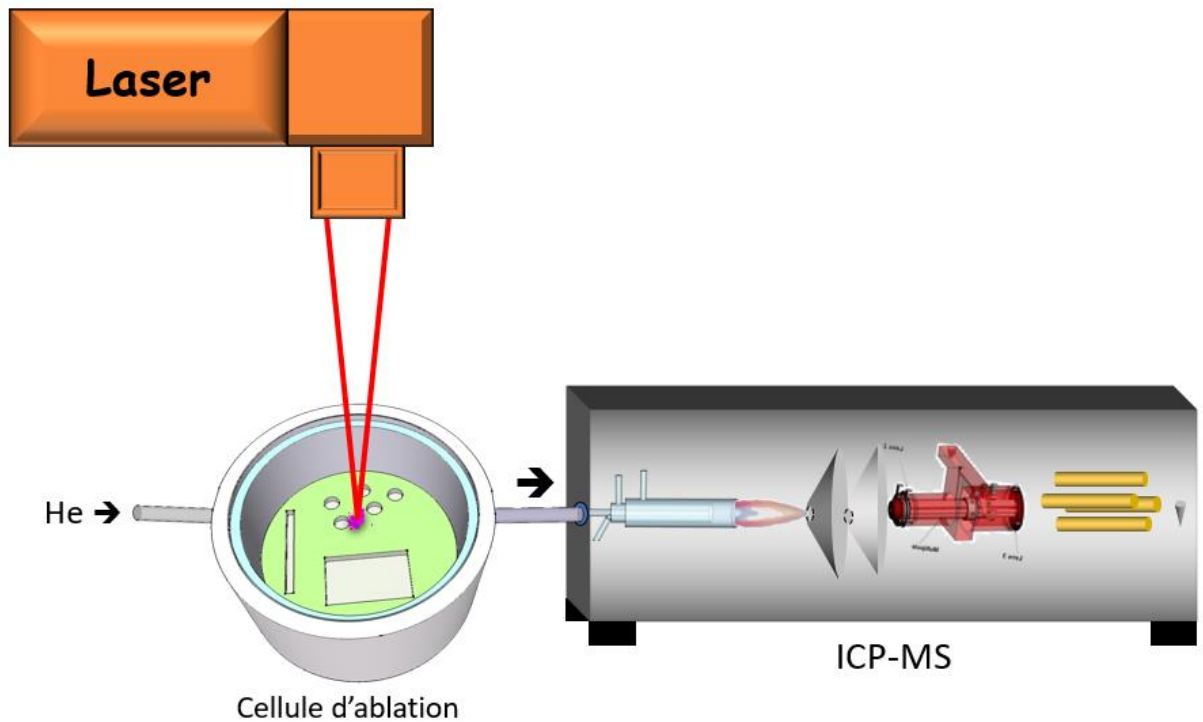


Figure III-3: Schéma du couplage ablation laser et spectrométrie de masse à plasma induit (courtoisie C. Pécheyran)

L'aérosol ainsi formé est alors transporté par le flux du gaz vecteur vers l'ICP-MS (figure III-3). Lors de son passage dans la torche de l'ICP-MS, le plasma d'argon ( $T=7500$  K environ) atomise les particules, et ionise les atomes qui en résultent. Les ions atomiques positifs ainsi produits à pression atmosphérique sont alors transférés dans le spectromètre de masse. Cependant, ce dernier ne peut fonctionner que dans des conditions de vide poussé (de l'ordre  $10^{-7}$  mbar) afin d'éviter que les ions soient stoppés par des molécules résiduelles au cours de leur trajet et ainsi favoriser leur transmission jusqu'au(x) détecteur(s). L'introduction des ions dans le spectromètre est ainsi assurée par une interface maintenue dans des conditions de vide primaire (quelques millibars) et constituée de deux cônes coaxiaux percés au sommet ( $D=1$  mm

environ). Cette interface permet d'aspirer le canal central du plasma à l'endroit où la densité ionique est maximale et de transférer ces ions dans le spectromètre de masse.

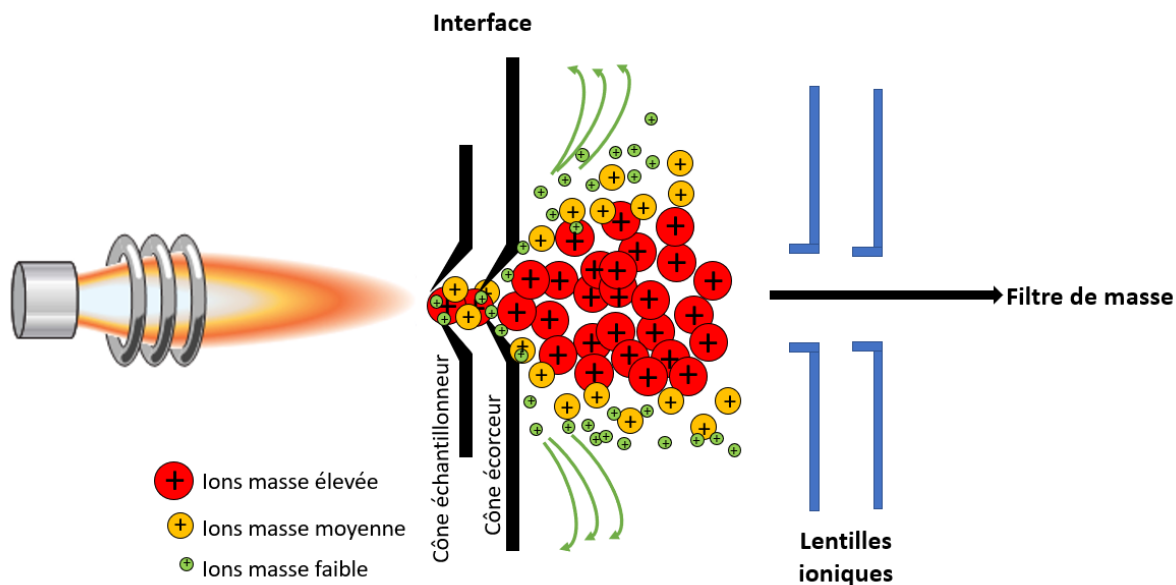


Figure III-4: Illustration de l'effet de charge d'espace

L'interface est d'une importance capitale, car elle conditionne directement l'efficacité de transmission des ions qui diffère en fonction de leur masse. En effet, le faisceau d'ions positifs, essentiellement constitué d'ions  $\text{Ar}^+$ , mais également des ions de la matrice (par exemple  $\text{O}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  dans le cas de carbonates) et bien entendu des analytes, est extrait du plasma à une vitesse identique pour tous les ions. Ainsi l'énergie cinétique de ces ions diffère en fonction de leur masse. Or ces ions positifs exercent entre eux une force répulsive qui conduit à la dispersion des ions hors de l'axe d'extraction. Les ions légers disposant d'une énergie cinétique moindre sont donc plus affectés par ce phénomène que les ions lourds qui sont généralement mieux transmis dans le spectromètre de masse (Tanner, 1992). Ce phénomène qualifié d'effet de charge d'espace est illustré au travers de la figure III-4.

Cette dispersion des ions hors axe en sortie de l'interface est en partie compensée par un arrangement de lentilles ioniques contrôlées par un potentiel électrique qui permet de refocaliser le faisceau ionique et ainsi limiter les pertes d'ions avant l'entrée dans le filtre de masse. Cependant, ces lentilles ne compensent pas totalement la répulsion des ions sur l'ensemble du trajet ionique et les masses lourdes sont toujours mieux transmises jusqu'au(x) détecteur(s). Si cet effet est relativement marqué entre les extrêmes du spectre de masse



atomique (entre  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^{238}\text{U}$  le facteur de transmission peut différer jusqu'à un facteur 2.5 avec un ICP-MS/MS par exemple), il est toujours présent, si minime soit-il, pour des masses voisines. Ainsi les isotopes d'un élément donnés (par exemple  ${}^{234}\text{U}$ ,  ${}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{238}\text{U}$ ) seront également transmis avec une efficacité légèrement différente qu'il conviendra de corriger comme nous le verrons plus tard lorsqu'il s'agira de faire des mesures isotopiques de précision.

Les ions passent finalement par un filtre de masse dans le but de les discriminer selon leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). A ce jour plusieurs technologies sont utilisées dans les ICP-MS commerciaux afin de répondre aux différents besoins des utilisateurs : les filtres de masse quadripolaires (les plus répandus), les filtres de masse à temps de vol, les filtres de masse à double focalisation (un secteur magnétique combiné à secteur électrique) en configuration mono-collection (technologie utilisée dans ce travail qui sera décrite plus loin) ou en configuration multicollection. La plupart de ces dispositifs font une sélection en masse de manière séquentielle, c'est-à-dire ne laissant passer qu'une masse donnée à un instant  $t$  (allant pour certains de quelques microsecondes à quelques secondes). Seule la technologie à multicollection permet un réel comptage des ions de masse différentes simultanément. Il n'est pas question ici de faire une description exhaustive de ces différentes technologies aussi le lecteur pourra se référer à la figure III-5 situant leurs principales caractéristiques. A noter que la totalité des ICP-MS quadripolaires du marché présente une cellule de réaction/collision en amont du quadripôle permettant de résoudre une partie des interférences polyatomiques.

Une fois le filtre de masse passé, les ions sont détectés de manière séquentielle, par des compteurs d'ions pour la plupart des instruments. Ils sont généralement constitués d'une cascade de dynodes soumises à un potentiel et qui émettent des électrons sous l'effet de l'impact d'un ion ou d'un électron. Cette cascade d'électrons génère ainsi un courant électrique qui est amplifié et proportionnel au nombre d'ions reçu. Les ICP-MS à multicollection utilisent cependant de préférence des cages de faraday qui apportent une excellente stabilité nécessaire à la précision des rapport isotopiques au détriment de la sensibilité.

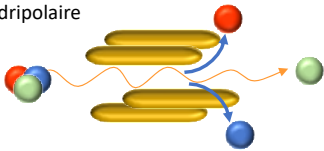
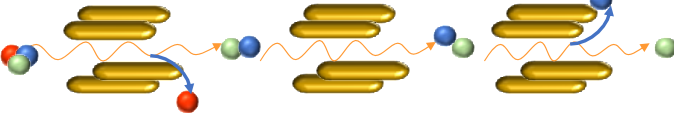
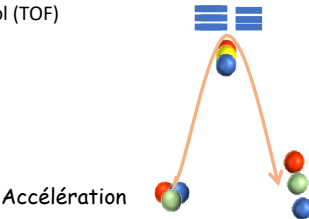
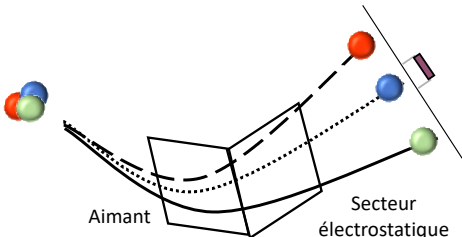
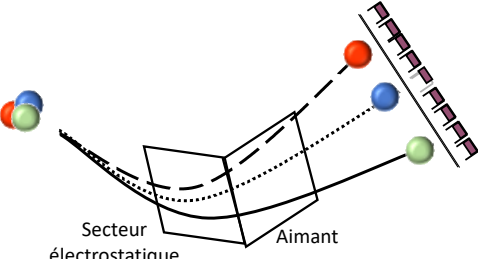
Type de spectromètre de masse	Principe de séparation m/z	Détection, sensibilité et LOD	Sélectivité ou résolution spectrale	Précision isotopique
Filtre de masse quadripolaire 	Séparation par un potentiel électrique appliqué sur un quadripôle	Détection séquentielle par compteur d'ions. Bonne sensibilité	Moyenne – Bonne si associée avec une cellule de réaction / collision	Faible
Triple quadripôle (MS/MS) 	Séparation par deux quadripôles intercalés avec une cellule de réaction/pressurisée avec un gaz de réaction /collision.	Détection séquentielle par compteur d'ions. Très bonne sensibilité.	Excellente – Système le plus performant en terme de résolution d'interférence.	Moyenne
Temps de Vol (TOF)  <p>Accélération</p>	Les ions parcourent une distance donnée en un temps dépendant de leur masse (énergie cinétique constante).	Détection séquentielle à grande vitesse d'acquisition (30000 spectres de masse 6-238 uma par seconde). Sensibilité médiocre.	Moyenne – Légèrement meilleure que celle d'un quadripôle (dépend de la distance de vol).	Faible
Secteur magnétique et électrostatique mono collection  <p>Aimant      Secteur électrostatique</p>	Séparation par un aimant suivie d'une refocalisation en énergie par secteur électrostatique.	Détection par compteur d'ions.  Excellente sensibilité en basse résolution.  Sensibilité réduite en mode moyenne résolution ou haute résolution.	Excellente en mode haute résolution et moyenne résolution (dépend des analytes). Identique à celle d'un filtre de masse quadripolaire en mode basse résolution	Moyenne
Secteur magnétique et électrostatique multicollection  <p>Secteur électrostatique      Aimant</p>	Séparation par un secteur électrostatique combiné à un aimant.	Détection <b>simultanée</b> des ions d'intérêt : Détection par cage de Faraday (configuration usuelle) : sensibilité faible, excellente stabilité.  Détection par compteurs d'ions: sensibilité excellente, bonne stabilité. Nombre limité de compteurs d'ion (généralement 2-3) avec une gamme dynamique réduite.	Moyenne en mode basse résolution (identique à celle d'un quadripôle).  Bonne en mode pseudo haute résolution.	Excellente

Figure III-5: Synthèse des caractéristiques principales des spectromètres de masse utilisés en ICP-MS – C. Pécheyran cours M2 SAVE

b. Système d'ablation laser femtoseconde

Le concept des sources laser femtosecondes actuels utilisant une technologie d'amplification à dérive de fréquence (Chirped Pulse Amplification) a été découvert par Gérard Mourou, prix nobel de physique 2018, dans les années 80 (Strickland and Mourou, 1985). L'utilisation d'un laser femtoseconde présente de nombreux avantages par rapport à un laser nanoseconde en raison de ses impulsions beaucoup plus courtes (Lord *et al.*, 2011) (de l'ordre de quelques centaine de femtoseconde dans notre cas). En effet, nous l'avons vu plus haut, les impulsions brèves réduisent considérablement les effets thermiques dont une illustration sur l'échantillon est présentée dans la figure III-6.

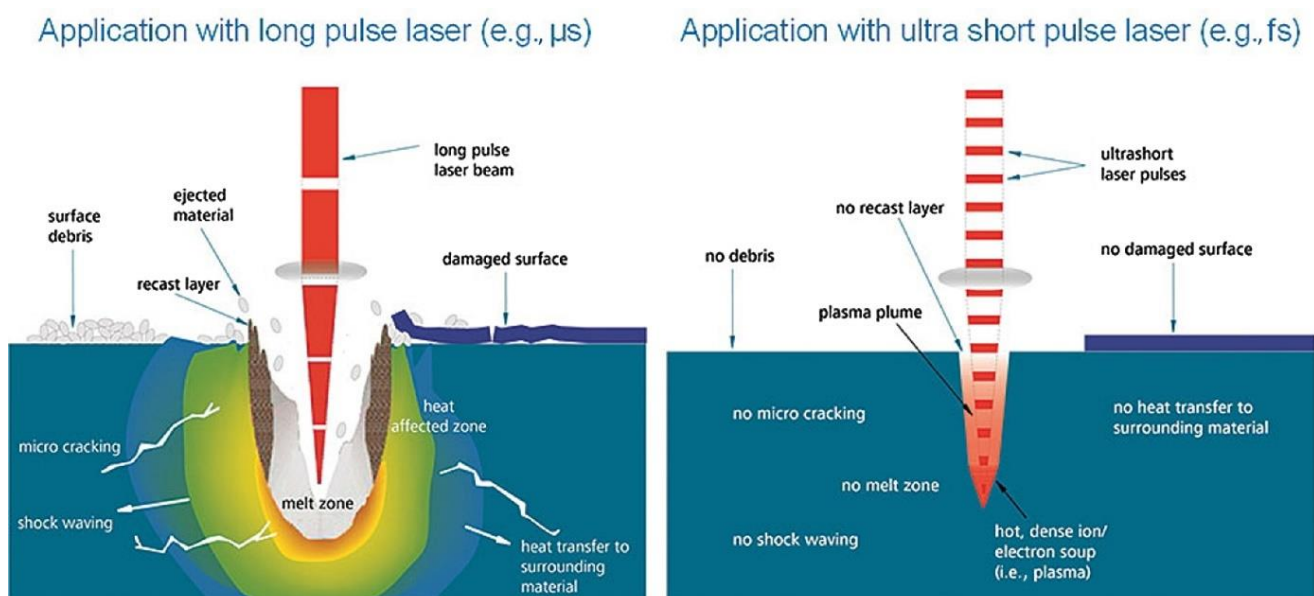


Figure III-6: Interactions laser-matière en nanoseconde ou en femtoseconde. Source: (Donnet *et al.*, 2019), d'après le schéma original de Clark-MXR, Inc (1999). – Notons qu'il s'agit d'une représentation schématique qui ne représente pas l'ordre d'apparition des différents processus.

Cette réduction des effets thermiques se traduit par une meilleure qualité d'ablation (cratères mieux définis, meilleure résolution spatiale), et une distribution de particules plus petites, favorables à une analyse dans l'ICP-MS. En effet, quelles que soit les matrices analysées, les particules éjectées lors de l'ablation sont plus fines (allant de quelques dizaines de nanomètres à 200 nanomètres), et donc plus facilement transportées et atomisées que celle produite par un laser nanoseconde (Gonzalez *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2004; Možná *et al.*, 2006). Une diminution significative du fractionnement élémentaire est également observée (Claverie *et al.*, 2009; Donard, 2015), ainsi qu'une diminution des effets de matrice, offrant une

quantification plus juste et plus précise, et ce même pour des matrices différentes que celle de l'échantillon.

Le fractionnement élémentaire est principalement lié à l'ablation laser et traduit une non-représentativité de l'aérosol créé par rapport à l'échantillon original (échantillon non stoechiométrique). Différents phénomènes peuvent être à l'origine d'un tel fractionnement :

- Sous l'effet d'une impulsion laser trop prolongée, la chauffe du matériau peut induire une évaporation préférentielle des éléments volatils.
- La production de particules trop grosses et/ou non-homogènes peut entraîner une atomisation incomplète des éléments présentant une forte enthalpie de vaporisation, comme présenté en figure III-7.
- Le transport lui-même des particules par le gaz vecteur favorise les particules les plus légères (dans le cas de la production par l'ablation de particules de tailles variables).

Différentes études ont montré l'influence de la longueur d'onde du laser (Günther and Hattendorf, 2005), de la durée des impulsions (González *et al.*, 2006; Poitrasson *et al.*, 2003; Wälle *et al.*, 2009), mais aussi du choix du gaz vecteur (Koch *et al.*, 2008) sur ce fractionnement élémentaire.

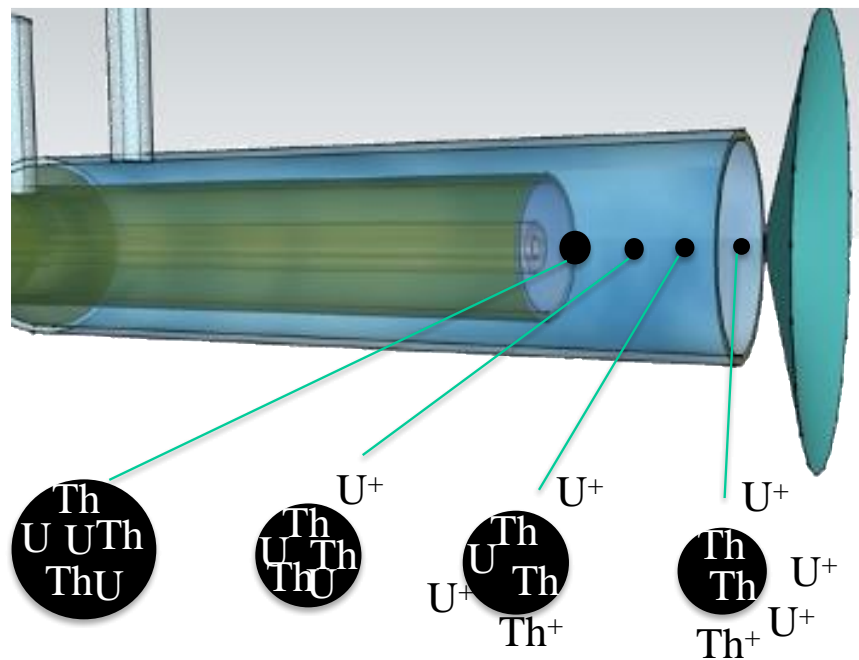


Figure III-7 : Schéma du fractionnement élémentaire produit lors de l'atomisation incomplète de particules trop grosses et/ou non-homogènes. (courtoisie C. Pécheyran)

Nombre de publications ont ainsi comparé les performances analytiques de ces deux types de faisceaux (nano- et femto- seconde) couplés à un ICP-MS (Gonzalez *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2004; Poitrasson *et al.*, 2003; Poitrasson and d'Abzac, 2017). Le régime femtoseconde semble systématiquement offrir une meilleure sensibilité et reproductibilité, résolution spatiale, précision et justesse. Les travaux de Gonzales *et al.* (2007) ont par exemple montré un gain de sensibilité considérable pour la mesure du Zn lors de l'ablation d'un standard certifié de zinc (NIST 627) et d'une poudre de zinc pure, d'un facteur 23 à 50 respectivement (figure III-8). Ces travaux mettent également en avant une réduction considérable du bruitage des signaux (Gonzalez *et al.*, 2007).

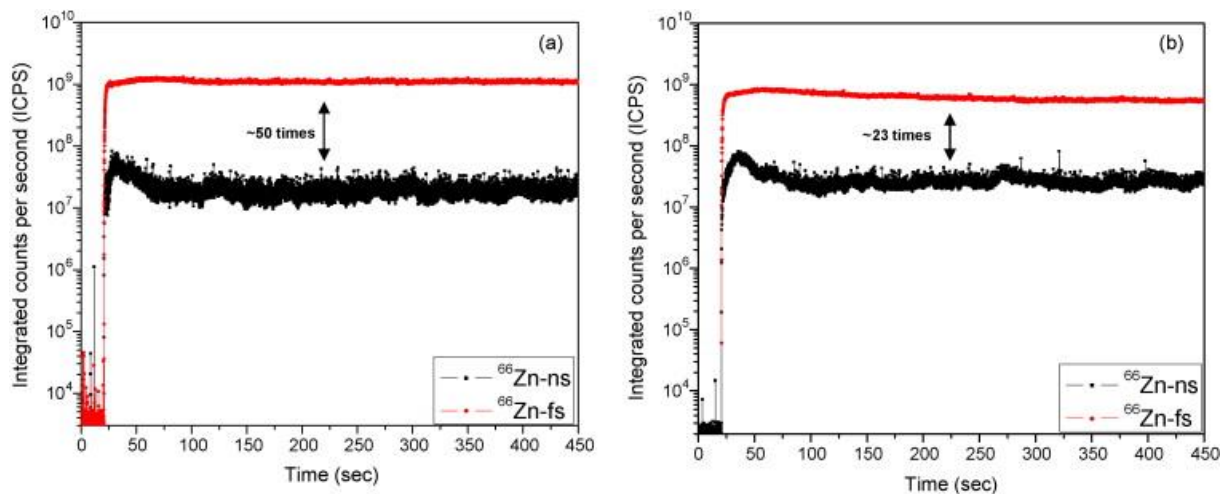


Figure III-8: : Stabilités et gains en sensibilité des signaux ICP-MS par ablation nanoseconde (courbe noire) et femtoseconde (courbe rouge), avec des fluences équivalentes. (a) ablation de poudre de Zn pure; (b) ablation du NIST 627. Source (Gonzalez *et al.*, 2007)

La machine d'ablation laser utilisée lors de notre étude résulte d'un partenariat IPREM/Nexeya/Amplitude Systèmes. Elle intègre une source laser femtoseconde HP2 développée par Amplitude Système (Pessac, France) et une station Lambda 3 développée par Nexeya (Mérignac, France) en collaboration avec l'IPREM. Ce prototype est opérationnel depuis 2012 en routine au sein de la Plateforme d'Analyse des Métaux traces par Ablation Laser (PAMAL, IPREM, UPPA, France). La source femtoseconde intègre un oscillateur fibré produisant des impulsions femtosecondes de faible énergie (quelques nanojoules) amplifiées dans un second étage, l'amplificateur, pour produire des impulsions d'environ 400 à 500 femtosecondes beaucoup plus énergétiques, jusqu'à 1,5 mJ dans le proche infrarouge (1030 nm) à une fréquence de 1KHz. Ces impulsions femtosecondes à 1030 nm (longueur d'onde que

l'on appelle « le fondamental » pour ce laser) sont produites à partir de cristaux KGW dopés à l'ytterbium.

Par rapport à la plupart des sources laser intégrées dans les machines d'ablation laser pour ICP-MS qui fonctionnent à des cadences de tir de l'ordre de 20 à 100 tirs par secondes (en régime nanoseconde ou femtoseconde), une des caractéristiques de la source HP2 est de délivrer des impulsions femtosecondes à haute cadence, ajustable de 1 tir par seconde à 300000 tirs par secondes. L'énergie délivrée par cette source dépend de la fréquence de tir, allant de 1,5 mJ pour des fréquences inférieures à 1 kHz à 0,019 mJ à 300 kHz. Le rayonnement infrarouge à 1030 nm ainsi produit est traité par un module générateur d'harmoniques, constitué de cristaux doubleurs permettant d'obtenir la 2<sup>ème</sup> harmonique ( $1030/2=515$  nm) puis la 4<sup>ème</sup> harmonique ( $515/2=257$  nm).

La quatrième harmonique à 257 nm a été sélectionnée pour sa capacité à produire des particules de taille encore plus petite, et à limiter les effets de chauffe au sein du matériau. Ceci notamment pour des matériaux transparents (Donard, 2015), réputés plus difficile à analyser. A noter que l'effet de la longueur d'onde d'ablation est nettement moins marqué en régime femtoseconde qu'en régime nanoseconde. Pour obtenir cette quatrième harmonique, la perte d'énergie lors de la conversion est importante (environ 90%) par rapport à l'énergie délivrée dans le fondamental. Cependant, pour différentes raisons liées à la qualité du faisceau qui dépend de l'énergie du fondamental arrivant sur les cristaux doubleurs (une énergie excessive dégradant la distribution énergétique spatiale) et à la tenue au flux des composants (miroirs, scanners, objectifs), seules des énergies de quelques microjoules (typiquement 7  $\mu$ J) à cette longueur d'onde sont utilisées pour impacter les échantillons. Ceci laisse ainsi une marge confortable à cette source en termes de puissance. En revanche, cette faible énergie se traduit par une taille de faisceau réduite, avec un diamètre de l'ordre, voire inférieur à 10  $\mu$ m. En conséquence, la quantité de matière éjectée par une impulsion est forcément plus limitée qu'avec un faisceau qui aurait une taille plus importante à la même fluence (la fluence étant le rapport de l'énergie délivrée sur la surface du faisceau au plan focal).

Si l'utilisation d'un faisceau de faible dimension est intéressante pour améliorer la résolution spatiale des analyses, elle s'accompagne d'une réduction du signal détecté par l'ICP-MS, mais également, dans le cadre d'une approche par imagerie, d'une augmentation significative du temps d'analyse. Afin d'augmenter virtuellement la taille du faisceau, un scanner 2D, constitué de deux miroirs galvanométriques permettant un déplacement rapide du faisceau à la surface de échantillons (jusqu'à 2 m/s), avec une précision de positionnement

inférieure au micron, équipe la station Lambda3. En combinant la haute cadence de tir avec ce mouvement rapide du faisceau, il est possible de créer des ablations complexes très rapidement, qui, à l'échelle de détection d'un ICP-MS conventionnel (quelques dizaines de millisecondes) peuvent apparaître comme une forme de faisceau différentes d'un simple disque et modifiable à volonté (voir figure III-9). Cette approche de mise en forme virtuelle du faisceau est tout à fait originale dans des machines laser dédiés au couplage avec un ICP-MS, elle ne se rencontre que dans les prototypes de machine laser pour ICP-MS de l'IPREM (Lambda 3 et ALFAMET), bien qu'elle soit largement utilisée dans le monde de l'usinage industriel.

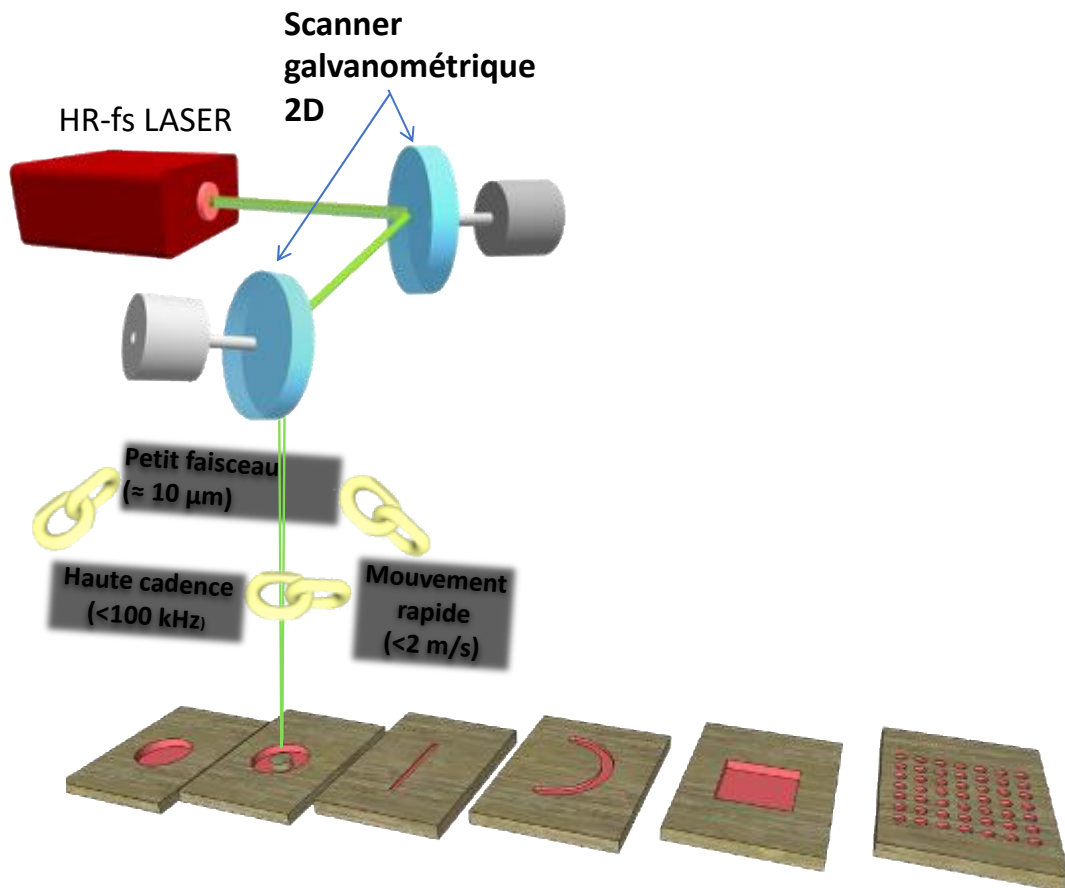


Figure III-9: Illustration de la mise en forme virtuelle du faisceau sur la machine laser LAMBDA3

Pour cette étude, nous avons pris le parti de cartographier la répartition des isotopes de l'uranium et du thorium au sein de tranches d'échantillons archéologiques de plusieurs millimètres (voir plus loin). Ceci implique un balayage de l'échantillon selon des lignes

parallèles à l'axe x, et régulièrement espacés selon l'axe y. Afin de diminuer le temps d'analyse, tout en conservant une résolution spatiale de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ , le faisceau laser a été déplacé selon un mouvement d'aller-retour perpétuel, pendant l'avancement de l'échantillon par la platine XYZ.

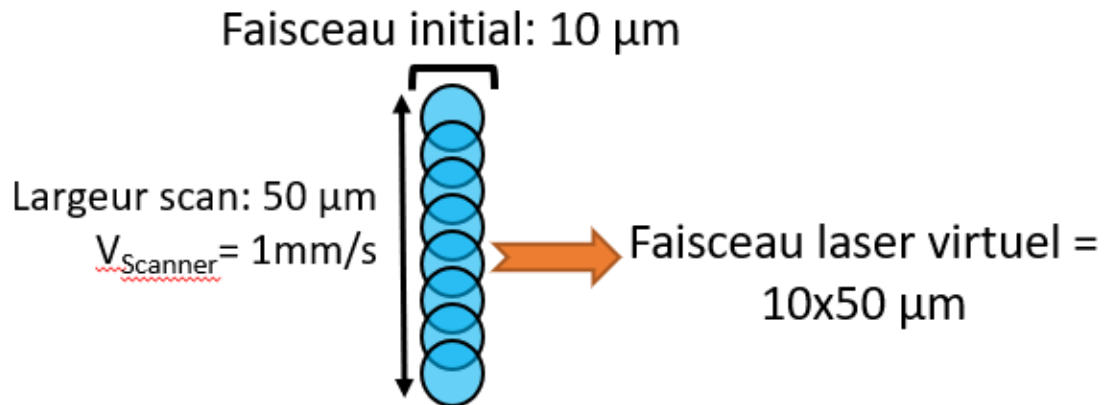


Figure III-10: Mise en forme virtuel du faisceau. A partir d'un faisceau initial circulaire de diamètre 10 $\mu\text{m}$ , le scan de celui-ci à haute vitesse (1mm.sec-1) sur une largeur de 50  $\mu\text{m}$  permet de former virtuellement un faisceau de 10x50 $\mu\text{m}$ .

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-10 illustrant ce principe, l'utilisation des impulsions brèves du laser femtoseconde permet de balayer rapidement (ici à une vitesse de 1 mm/s) une bande plus large (ici 50  $\mu\text{m}$ ) à partir d'un faisceau gaussien initial de 10 $\mu\text{m}$  de diamètre.

Bien que cet exemple soit limité à une mise en forme du faisceau grâce à un balayage adapté (utilisé pour notre étude), la flexibilité de mise en forme virtuelle permet d'envisager la production de formes beaucoup plus complexes. En effet, la rotation des miroirs galvanométriques permet un déplacement du faisceau selon l'axe des x et des y. En ajoutant à cela le déplacement de la platine portant l'échantillon, des formes complexes peuvent être créées, tout en gardant le même rendement d'ablation (volume ablaté par unité de temps). L'ablation et sa qualité sont alors suivies par l'opérateur grâce à une caméra située au-dessus de la fenêtre d'ablation de l'échantillon.



L'utilisation de laser femtoseconde permet de pallier la majorité des limites imposées par l'ablation laser nanoseconde, et conduit à une amélioration significative des performances analytiques. Néanmoins, ses applications, notamment en couplage FsLA-ICP-MS, restent encore très limitées, principalement à cause du coût élevé et de la maintenance de ces appareils complexes.

c. L'instrument SF-ICP-MS *Element XR*

L'ICP-MS utilisé lors de notre étude est un *Element XR Jet Interface* (Thermo Fisher Scientific, Brême, Allemagne). Ce spectromètre de masse monocollection à champ sectoriel (SF-ICP-MS : *Sector Field* ICP-MS) présente la spécificité d'une double focalisation des ions, d'abord par un secteur magnétique, puis par un secteur électrostatique, suivant une géométrie Nier Johnson inversée. (Figure III-11)

Sa première spécificité réside dans son interface « Jet », caractérisée par une pompe à grande capacité, permettant de générer un vide primaire dans l'interface entre les deux cônes dont la géométrie a été modifiée pour extraire le maximum d'ion dans ces conditions d'aspiration (n°3 figure III-11). Les ions, qui passent d'une pression atmosphérique à un vide poussé ( $10^{-7}$  bar), sont ainsi accélérés quand ils passent cette interface, puis focalisés par un système de lentilles ioniques (n°4 figure III-11). Cette configuration permet d'augmenter considérablement la sensibilité de l'appareil (jusqu'à  $1,5 \cdot 10^8$  coups/seconde par  $\mu\text{g.L}^{-1}$  d'indium avec un désolvateur de type APEX ) grâce à une meilleure accélération et focalisation des ions (Donard, 2015). Entre cette interface et le système de focalisation suivant, se trouve la *Skimmer Valve*, permettant lorsqu'elle est fermée d'isoler totalement le spectromètre de masse du plasma et de l'interface, notamment quand le plasma est éteint.

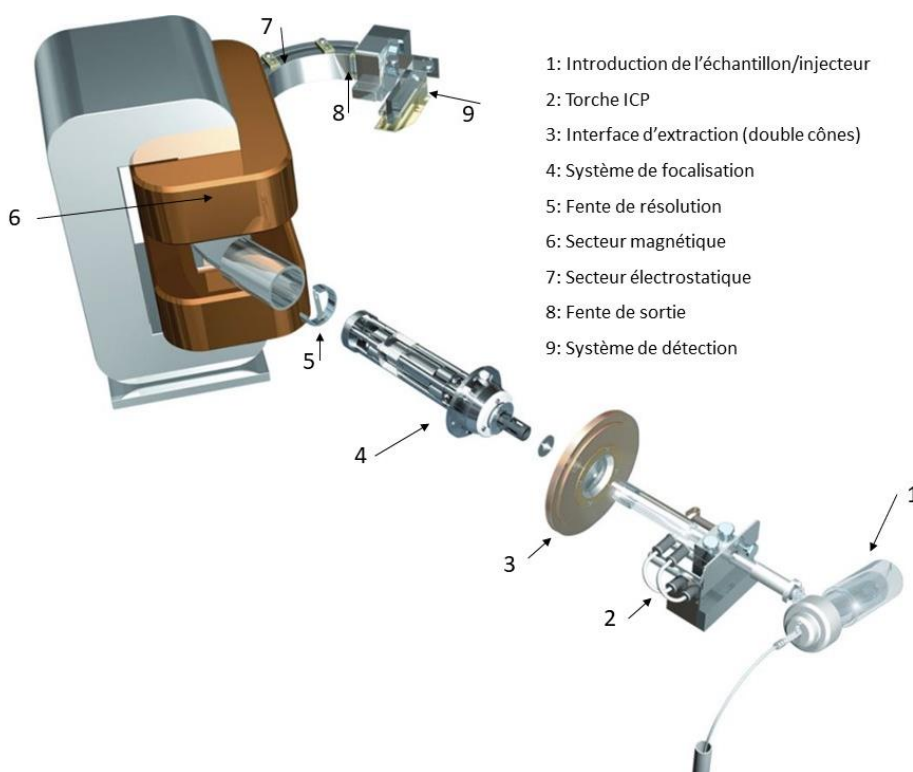


Figure III-11 : Elements constituant le SF-ICP-MS Element XR. Image : Thermo Fisher Scientific.

Les fentes de résolution se trouvant à la sortie du système de focalisation permettent de sélectionner le pouvoir de résolution en masse de l'instrument par une modification de la largeur du faisceau (n°5 figure III-11). En augmentant la résolution, il est possible de supprimer une grande partie des interférences spectrales polyatomiques.

La double focalisation qui suit est l'élément le plus atypique de cet ICP-MS, offrant une haute résolution en masse. La dispersion en masse du faisceau ionique est tout d'abord réalisée grâce à un secteur magnétique (n°6 figure III-11). Celui-ci consiste en un électroaimant au travers duquel passe le faisceau : les ions suivent alors une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure est fonction de leur rapport  $m/z$ . Ainsi, en ajustant le champ magnétique créé, les ions ne présentant pas le rapport  $m/z$  que l'on souhaite analyser, sont écartés de la trajectoire permettant d'atteindre le détecteur. Le secteur électrostatique qui suit filtre finalement les ions selon leur énergie cinétique.

Finalement, les ions sont détectés sur un monocollecteur constitué d'un multiplicateur d'électrons et d'une cage de Faraday (n°9 figure III-11). Ce système de détection offre une linéarité ainsi qu'une gamme dynamique exceptionnelles (figure III-12). Cette dernière est rendue possible grâce au multiplicateur d'électrons qui offre un mode en comptage d'impulsions ou Pulse counting (pour des signaux jusqu'à  $5.10^6$  cps), mais aussi un mode

analogique (de 50 000 à  $10^9$  cps) ). L'unité cps correspond à des coups par secondes détectés par le multiplicateur d'électrons. A noter que la conversion du signal produit par ce type de détecteur se traduit par des valeurs discrètes qui sont des multiples du signal produit par la détection d'un ion unique. Pour chaque masse nominale  $m/z$  donnée, la valeur de ce signal dépend de la durée de comptage sélectionnée par l'opérateur pour définir un point d'acquisition. Ainsi, si pour chaque point d'acquisition le signal d'un isotope donné est compté durant 10 ms, alors la détection d'un seul ion durant cet intervalle de temps donnera un signal de 100 cps, la détection de deux ions durant cet intervalle de temps donnera un signal de 200 cps, trois ions donneront 300 cps, etc. Nous verrons dans le chapitre 4 que cette notion est importante à considérer dans le cas de cartographie à très faible niveau de signal. La cage de Faraday est quant à elle adaptée aux signaux particulièrement élevés, de  $5 \cdot 10^7$  à  $10^{12}$  cps.

Bien que ce modèle soit plus coûteux et beaucoup plus volumineux que les modèles ICP-MS classiques, celui-ci est nettement plus performant. Cet appareil a donc été choisi pour notre étude en raison de sa haute sensibilité et ses limites de détection particulièrement basses (allant jusqu'au femtogramme.gramme<sup>-1</sup>), mais également pour son bruit de fond qui est environ 10 fois inférieur à celui des modèles quadripolaires classiques, couramment utilisés. Différentes expérimentations ont également montré que ce type d'équipement aboutit à des mesures plus justes et reproductibles des rapports isotopiques (Douthitt, 2008). Ainsi, l'alliance de cet instrument à l'ablation laser femtoseconde permet de tirer avantage des deux pans de ce couplage.

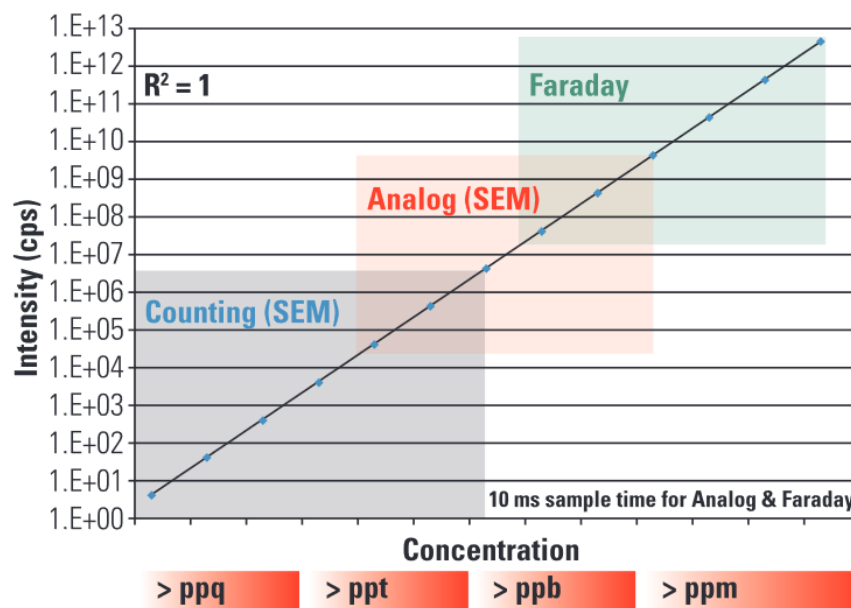


Figure III-12 : Linéarité et gamme dynamique de l'alliance du multiplicateur d'électron (SEM) et de la cage de Faraday de l'Element XR (ThermoScientific)

Le couplage du SF-ICP-MS à un laser femtoseconde à haute cadence de tirs est unique au monde. Aussi, n'existe-t-il qu'une bibliographie restreinte et partielle. Les travaux de Donard et al (2015), Claverie et Al (2016), portant sur la détermination des rapports isotopiques de l'uranium de particules micrométriques d'uranium, rendent compte des performances de ce couplage. Cette étude a mené à la mesure des rapports isotopiques avec une précision et une justesse remarquable, et ce sur des particules d'un volume de  $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$ . (tableau III-1)

	$^{235}/^{238}\text{U}$	$^{234}/^{238}\text{U}$	$^{236}/^{238}\text{U}$
<i>Écart à la valeur vraie %</i>	<b>1 %</b>	<b>3 %</b>	<b>4 %</b>
<i>Précision interne (RSD)</i>	<b>1 %</b>	<b>2 %</b>	<b>1 %</b>
<i>Précision externe (RSD)</i>	<b>5 %</b>	<b>13 %</b>	<b>12 %</b>

Tableau III-1 : Précision et justesses de mesure de rapports isotopiques par LA-Fs-SF-ICP-MS (d'après Donard *et al.*, 2015)

De plus, les limites de détection (tableau III-2) atteignables pour une large gamme d'éléments ont pu être déterminées. Notons toutefois que l'hypothèse d'une loi de Poisson (et non l'hypothèse d'une distribution normale) a dû être faite en raison des très faibles quantités de matière analysée : dans des volumes représentant seulement quelques nanogrammes, des attogrammes (soit  $10^{-21} \text{ g}$ ) de matière ont ainsi pu être détectés conduisant à des signaux dont l'intensité était un peu plus faible que 70 cps (Donard *et al.*, 2015).

<i>Isotope</i>	$^{139}\text{La}$	$^{140}\text{Ce}$	$^{141}\text{Pr}$	$^{153}\text{Eu}$	$^{159}\text{Tb}$	$^{163}\text{Dy}$	$^{165}\text{Ho}$	$^{169}\text{Tm}$	$^{175}\text{Lu}$
<i>Limite de détection</i>	<b>34 ag</b>	<b>35 ag</b>	<b>31 ag</b>	<b>173 ag</b>	<b>43 ag</b>	<b>183 ag</b>	<b>48 ag</b>	<b>50 ag</b>	<b>61 ag</b>

Tableau III-2 : Limites de détections mesurées par LA-Fs-SF-ICP-MS pour différents isotopes (d'après Donard *et al.*, 2015).

Au vu de la bibliographie disponible, le couplage mis à notre disposition nous permet théoriquement d'entreprendre la mesure de très faibles teneurs en uranium et thorium (quelques femtogramme. $\text{g}^{-1}$ ), c'est-à-dire d'analyser quelques attogrammes de matière seulement. Nous nous trouverons cependant en limite des performances analytiques de ce couplage. Aussi, ces mesures ne pourront se faire que par la maîtrise et l'optimisation totale de la chaîne analytique, seules susceptibles de conduire à des conditions d'analyse optimums.

## II. Étude et optimisation de l'échantillonnage par ablation laser

---

Le couplage de l'ablation laser à un ICP-MS peut demeurer complexe à mettre en place puisque de nombreux paramètres, notamment relatifs à l'ablation, sont à prendre en compte pour le rendre performant. Dans cette partie, nous développerons l'étude de l'influence de ces paramètres, notamment la stratégie d'ablation, le taux d'ablation, le choix du gaz vecteur, de la morphologie de la cellule d'ablation. L'optimisation de ces facteurs nous permettra d'aboutir à une meilleure efficacité d'ablation, mais également de réduire les biais liés à l'ablation et/ou au transport des particules.

### a. Préparation des échantillons

Afin de consolider les échantillons, ceux-ci ont été immergés dans de la résine époxy Araldite 2020 (araldite DBF CH Escil, Chassieu, France). Cette résine est utilisée depuis plus de 15 ans au laboratoire pour l'inclusion d'échantillons très divers souvent hors du champ de l'archéométrie, en raison de sa pureté vis-à-vis des métaux traces. Le séchage a été effectué sous une cloche à vide afin de faciliter l'incorporation de la résine dans les pores des échantillons. Ils ont ensuite été découpés en tranches à l'aide d'une scie diamantée (Proxxon), à sec, afin d'éviter toute mobilisation de radioéléments. Finalement, afin d'offrir la surface la plus plane à l'ablation laser, les échantillons ont été polis à sec à l'aide de disques abrasifs de carbure de silicium de grain croissant (de 120 à 1200). Ainsi, la planéité acquise permet une ablation régulière et homogène puisque la focalisation du faisceau laser reste constante sur toute la surface de l'échantillon analysé.

Finalement, afin d'éliminer toute pollution potentiellement acquise lors de la préparation, ou avant l'analyse, chaque face de l'échantillon a été pré-ablatée. Ces pré-ablations rapides (dont les paramètres sont exposés dans le tableau résumé III-4), sont rendues possibles grâce aux performances singulières de la machine laser Lambda3. Dans ces conditions, le taux d'ablation, qui peut se traduire par la matière éjectée sous forme de particules par unité de temps, est très important, et ne pourrait être toléré par l'ICP-MS. Aussi, une cellule d'ablation dédiée, non connectée à l'ICP-MS a été utilisée. Les particules ainsi produites ont été récupérées sur un filtre en fibre de quartz connecté à une pompe afin d'éviter toute contamination de l'environnement analytique. Cette étape préliminaire à l'analyse proprement dite permet de décaper la surface de l'échantillon d'environ 10 à 20  $\mu\text{m}$ , éliminant toute pollution potentielle.

### b. Stratégie d'ablation

Le parti pris lors de cette étude est de réaliser des cartographies isotopiques de la surface de l'échantillon. Pour ce faire, la stratégie d'ablation passe par la réalisation de lignes d'ablation subparallèles et jointives. Ceci implique donc une ablation continue le long de ces lignes. Pour ce faire, l'échantillon est placé sous le faisceau laser, dans la cellule d'ablation, et celle-ci se déplace de manière régulière le long de l'axe x. À la fin du premier transect, la cellule revient à sa position x de départ, en incrémentant en y de la largeur du faisceau défini.

À ces mouvements se superpose le scanner du laser (induit par les miroirs galvanométriques) utilisé pour la mise en forme virtuelle du faisceau. En effet, le faisceau laser utilisé mesure typiquement 10  $\mu\text{m}$  de diamètre en sortie. Ici, et comme nous l'avons vu plus haut (figure III-10), nous avons fait le choix de faire une mise en forme virtuelle d'un faisceau plus large grâce au débattement rapide du faisceau initial selon l'axe, dessinant alors un trait centré (même débattement en positif qu'en négatif selon axe y). Comme vu plus haut, en ajustant ce débattement, un compromis peut ainsi être trouvé entre d'une part la résolution de l'image nécessaire à l'étude, et d'autre part le temps passé à la réalisation de chaque image. En effet, il faut 25 fois plus de temps pour réaliser une image multisotopique avec une résolution de 10  $\mu\text{m}$  qu'une image de même dimension avec une résolution de 50  $\mu\text{m}$ .

### c. Profils d'ablation

Deux enjeux principaux se dessinent : prélever assez de matière pour un comptage significatif des ions et obtenir le meilleur rapport entre l'intensité mesurée et le fond spectral. De plus, la taille et le nombre de particules produites par ablation jouent un rôle majeur dans la stabilité du plasma où elles se trouvent injectées. Si elles sont trop volumineuses, celles-ci ne sont pas complètement atomisées dans le plasma (entraînant donc des risques de fractionnement élémentaire comme décrit plus haut), réduisant la transmission ionique et privilégiant la détection des éléments à plus faible enthalpie de vaporisation : dans ces conditions, l'uranium ( $H_{\text{vaporisation}} = 417 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) serait mieux détecté que le thorium ( $H_{\text{vaporisation}} = 514 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Si elles sont trop nombreuses, l'efficacité d'atomisation pourra également être amoindrie par abaissement de la température du plasma et la transmission ionique pourra être fortement affectée par le dépôt de sels au niveau de l'orifice des cônes (voir plus loin).

Ces différents paramètres ont été étudiés afin d'obtenir les conditions d'ablation optimums de l'échantillon, alliant sensibilité, stabilité et vitesse d'analyse.

Notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur les paramètres de mise en forme virtuelle du faisceau, et de leur impact sur la quantité de matière ablatée. Une attention particulière a aussi été portée à l'aspect de l'ablation, notamment sa profondeur, déterminante quant à l'éjection des particules, et qui définit la résolution dans la troisième dimension des analyses.

Différentes trajectoires laser ont ainsi été réalisées sur une matrice calcitique, un fragment de spéléothème nommé Yaax A2 (figure III-13), sélectionné pour son homogénéité (calcite claire, translucide). Les paramètres pris en compte pour ces tests étaient l'ouverture du diaphragme (permettant de modifier la taille du faisceau en entrée du scanner), la largeur du mouvement du faisceau laser dans la direction perpendiculaire au mouvement (appelé taille de scan par la suite), la vitesse de celui-ci (vitesse de scan), et finalement la fréquence de tirs. Les paramètres laser utilisés lors de ces essais sont donnés dans le tableau III-3.

Pour une meilleure appréhension des volumes ablatés, un profilomètre confocal a été employé afin de caractériser la rugosité et surtout, la profondeur des ablations effectuées. Le système MICROMESURE STIL disponible à l'École des Mines d'Alès de Pau a été utilisé. La mesure consiste en un balayage de la surface de l'échantillon à l'aide d'un stylo optique. Celui-ci calcule alors les différences d'altitude entre une référence et chaque point de la surface, et ce sans contact. Le stylo 285  $\mu\text{m}$  a été utilisé : il possède un spot de 8  $\mu\text{m}$  de diamètre, pour une résolution spatiale de 10 nm. La figure III-14 présente un exemple de résultats pour les profils d'ablation 1 à 9.

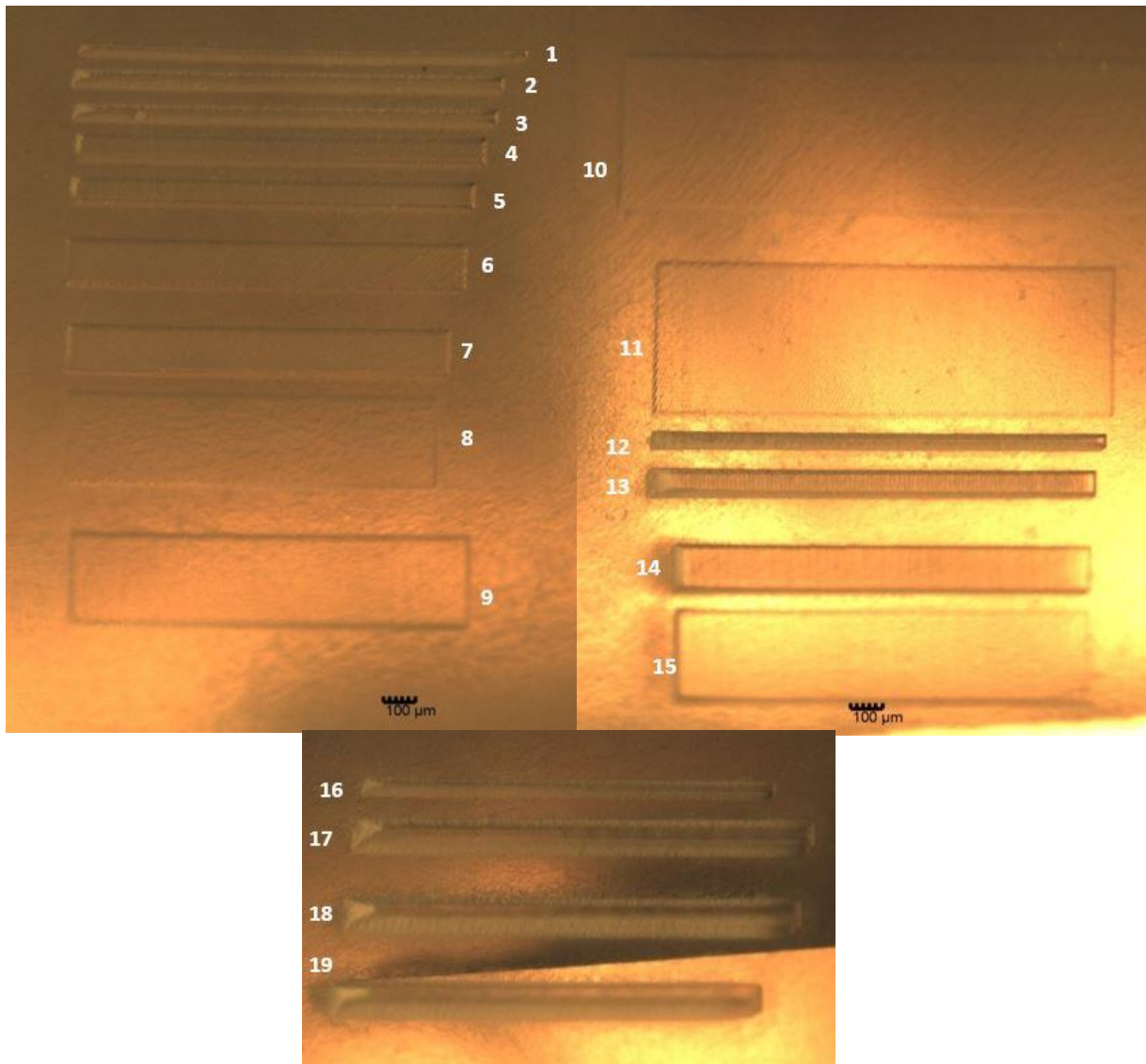


Figure III-13 : Photographies au microscope des ablations réalisées sur l'échantillon Yaax A2, agrandissement  $\times 40$  (barre d'échelle  $100 \mu\text{m}$ ).

Pour les correspondances des numéros d'ablation, se reporter à la table 3-3.

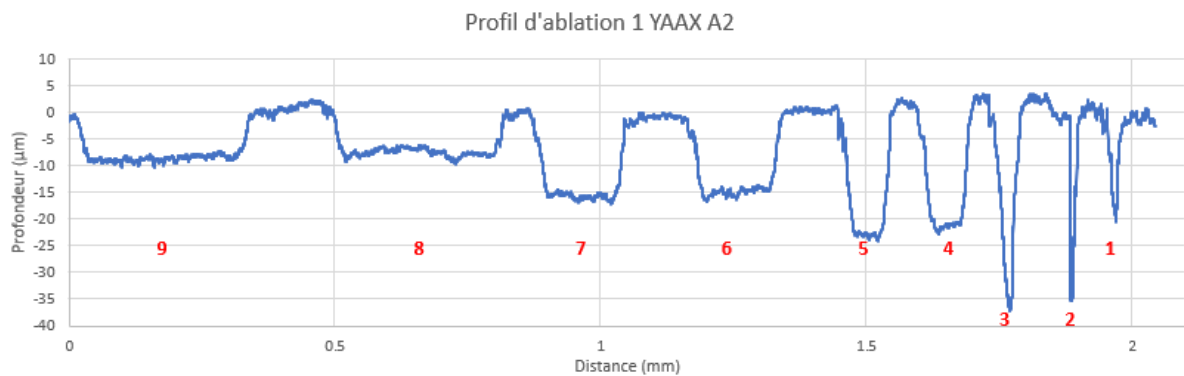


Figure III-14 : Profils d'ablations n° 1 Yaax A2. Pour les correspondances des numéros d'ablation, se reporter à la table 3-3.



Le premier paramètre étudié a été la vitesse de scan. Nous avons fait varier cette vitesse pour différentes tailles de scan. En comparant entre elles les ablations deux à deux à partir de l'ablation 2 (2 et 3 ; 4 et 5 ; 6 et 7 ; 8 et 9) (voir figure III-14), nous avons constaté que ce paramètre n'impacte quasiment pas la profondeur de l'ablation sur la plage de vitesse considérée.

<b>N° ablation</b>	<b>Diaphragme (mm)</b>	<b>Fréquence de tir (kHz)</b>	<b>Taille de scan (µm)</b>	<b>Vitesse de scan (m.sec<sup>-1</sup>)</b>	<b>Variation du signal <sup>38</sup>Ar (%)</b>	<b>Intensité <sup>43</sup>Ca (coup.sec<sup>-1</sup>)</b>	<b>Taux d'ablation (ng.sec<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	2,5	1	20	1	1,9	77 962	72
<b>2</b>	2,5	1	40	1	-3,6	135 436	183
<b>3</b>	2,5	1	40	2	-5,6	133 003	193
<b>4</b>	2,5	1	80	1	-7,7	170 063	148
<b>5</b>	2,5	1	80	2	-4,4	172 240	176
<b>6</b>	2,5	1	150	1	-7,2	197 654	236
<b>7</b>	2,5	1	150	5	-6,7	210 605	237
<b>8</b>	2,5	1	300	5	-9,3	227 668	185
<b>9</b>	2,5	1	300	10	-5,8	236 548	240
<b>10</b>	2,5	1	500	10	-6,6	224 196	135
<b>11</b>	2,5	1	500	30	-7,2	215 529	102
<b>12</b>	2,5	3	40	1	-0,4	94 930	110
<b>13</b>	2,5	3	80	2	-2,1	145 844	158
<b>14</b>	2,5	3	150	5	-3,8	181 399	243
<b>15</b>	2,5	3	300	10	-10,3	227 685	260
<b>16</b>	2,5	1	40	1	-2,4	129 861	101
<b>17</b>	5	1	80	1	-22	325 160	731
<b>18</b>	8	1	80	1	-32,5	379 303	1130
<b>19</b>	10	1	80	1	-40,7	413 023	1578

Tableau III-3: Paramètres d'ablation testés.

Le deuxième paramètre étudié a été la taille du scan, correspondant au débattement du laser. Nous constatons que, pour une fréquence donnée, plus le scan est large (de 20 µm pour l'ablation 1 jusqu'à 500 µm pour les ablations 10 et 11), plus l'ablation est superficielle. Ceci s'explique par le fait qu'une même quantité de tirs laser est répartie sur une surface plus grande, réduisant alors le nombre de fois où le laser tire au même endroit : l'ablation demeure donc beaucoup plus superficielle. Or, il a été prouvé que les particules provenant de la surface sont généralement plus larges que les particules venant de niveaux d'ablation plus profonds

(Guillong and Günther, 2002). Une ablation trop superficielle peut alors entraîner un fractionnement élémentaire relatif à la taille des particules si le plasma n'est pas dans des conditions robustes, c'est-à-dire en capacité d'atomiser toutes les particules qui y pénètrent (Claverie *et al.*, 2009).

Ici, soulignons le cas de l'ablation 1 qui, malgré le faible débattement (20  $\mu\text{m}$ ), présente une profondeur très limitée par rapport aux autres (figure III-14). Trois raisons peuvent expliquer cette observation. La première peut être un biais de représentation lié à la résolution limitée du profilomètre utilisé, qui pourrait être insuffisante pour sonder des cratères particulièrement fins aux bords très abrupts. La seconde raison pourrait être liée au fait que les particules ablatées sont moins efficacement extraites d'un cratère dont le diamètre est très petit. Enfin, la troisième raison, la plus probable, est liée à l'interaction du faisceau sur les bords du cratère qui atténue la fluence au centre du cratère, limitant ainsi la quantité de matière ablatée au fond du cratère.

Les autres paramètres sur lesquels nous pouvons agir sont l'ouverture du diaphragme (celle-ci impactant le diamètre du faisceau laser) ainsi que la fréquence de tirs. Nous avons fait varier ces deux paramètres de manière croissante dans le but d'augmenter le taux d'ablation. Une augmentation de la fréquence laser peut avoir un impact sur les effets thermiques infligés au matériau : plus la fréquence augmente, moins la chaleur induite par chaque tir a le temps de se dissiper. La couleur plus foncée des ablations 12 et 13 de la figure III-13 est un indice de cette chauffe lors de l'ablation.

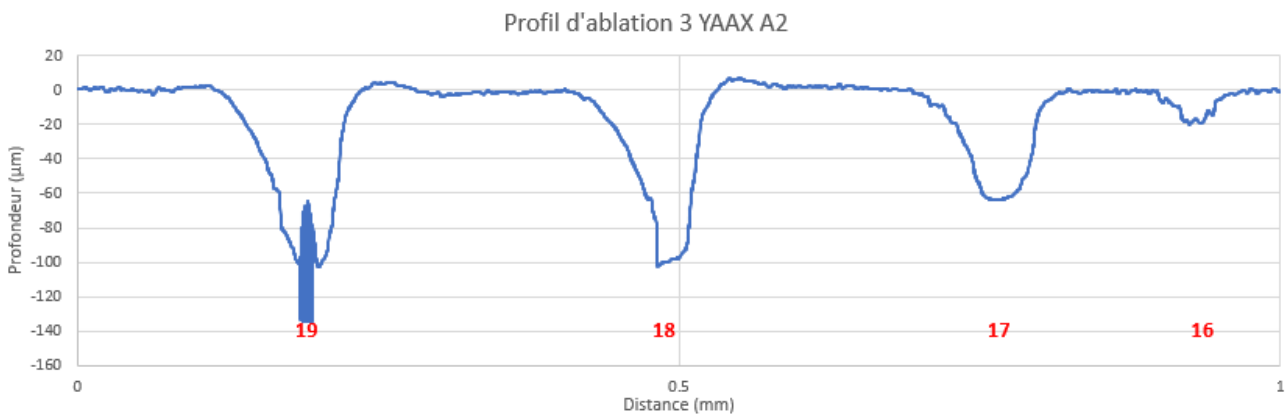


Figure III-15 : Profils d'ablations n° 3 Yaax A2. Pour les correspondances des numéros d'ablation, se reporter à la table 3-3.

Enfin, les profils d'ablation des tests 16 à 19 présentés en figure III-15 montrent qu'un diaphragme plus large permet de creuser beaucoup plus largement et profondément, entraînant une perte en résolution spatiale.

d. Évaluation de l'impact du taux d'ablation sur la stabilité du plasma

Lors des expérimentations décrites précédemment, différentes conditions laser ont été combinées et testées. Pour chaque condition, le volume de calcite ablaté a été mesuré et le taux d'ablation estimé ( $\text{ng}\cdot\text{sec}^{-1}$ ), en considérant une densité de 2,9 (voir table III-3). Simultanément, la sensibilité du spectromètre de masse a été contrôlée par la mesure du calcium ( $^{43}\text{Ca}$ ) puisque la distribution de celui-ci est considérée homogène dans le carbonate ablaté. Les perturbations du plasma liées à la charge de masse ont été évaluées à partir du signal de  $^{38}\text{Ar}$  mesuré avant et pendant l'ablation. Une baisse d'efficacité d'atomisation, d'ionisation ou de transmission ionique se répercute immédiatement sur le signal des isotopes de l'argon constitutif du plasma et dont la concentration est stable dans le plasma. L'isotope  $^{38}\text{Ar}$  a été choisi pour sa faible abondance isotopique (0,063 %) permettant d'éviter une saturation du détecteur. La figure III-16 montre une augmentation non linéaire de l'intensité du signal du calcium, accompagnée d'une chute progressive du signal de l'argon. Cette chute traduit une réduction significative de l'efficacité d'atomisation, d'ionisation ou de transmission ionique atteignant jusqu'à 40 % pour un taux d'ablation élevé de  $1578 \text{ ng}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Nous avons par ailleurs constaté que les taux d'ablation particulièrement élevés ont systématiquement induit l'accumulation de dépôts blancs à l'extrémité de la paire des cônes de l'ICP-MS (Figure III-17), entraînant une diminution progressive de la transmission ionique dans l'interface au cours des longues sessions d'analyse (plusieurs heures) nécessaires pour réaliser des cartographies. Bien que leur composition chimique n'ait pas été analysée, il est très probable que ces dépôts résultent de la décarbonatation du carbonate de calcium qui s'opère au-delà de  $800^\circ\text{C}$  pour former de l'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ).

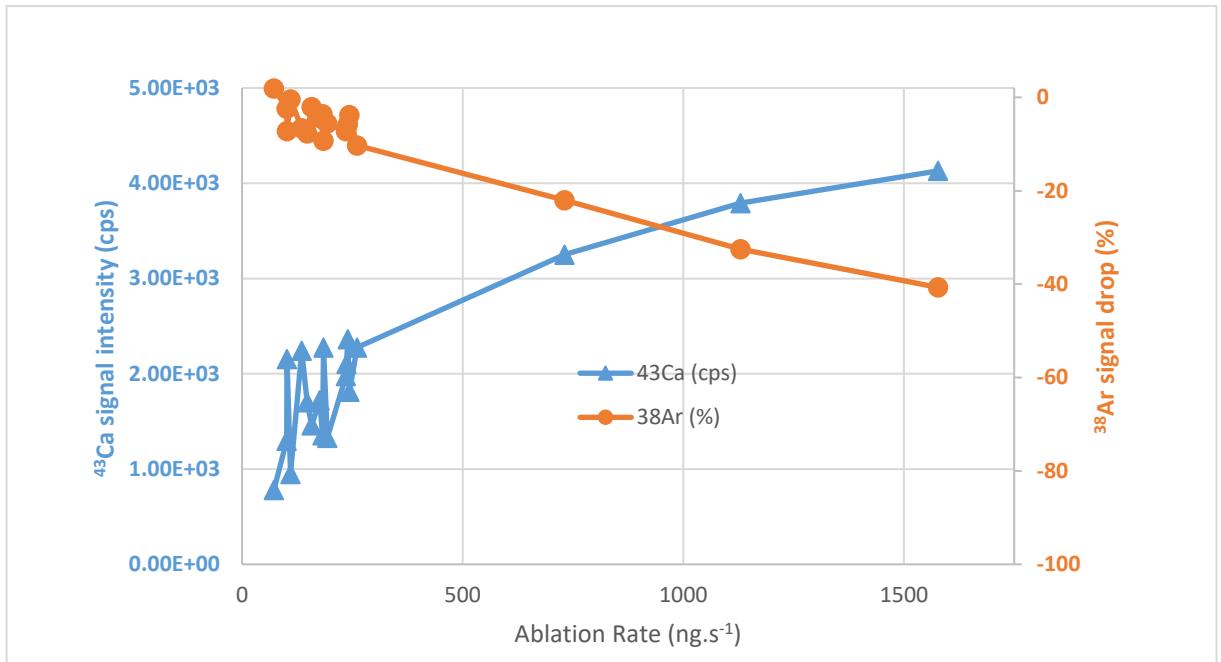


Figure III-16 : Évolution du signal et des effets de charge du plasma en fonction du taux d'ablation.

En conséquence de ces observations, des conditions d'échantillonnage laser offrant un taux d'ablation modéré induisant une chute du signal de l'<sup>38</sup>Ar inférieure à 5 % ont été préférées pour notre étude, afin de minimiser les perturbations du plasma et limiter les risques de chute du signal en raison de l'obstruction des cônes au cours du temps (voir tableau III-4).

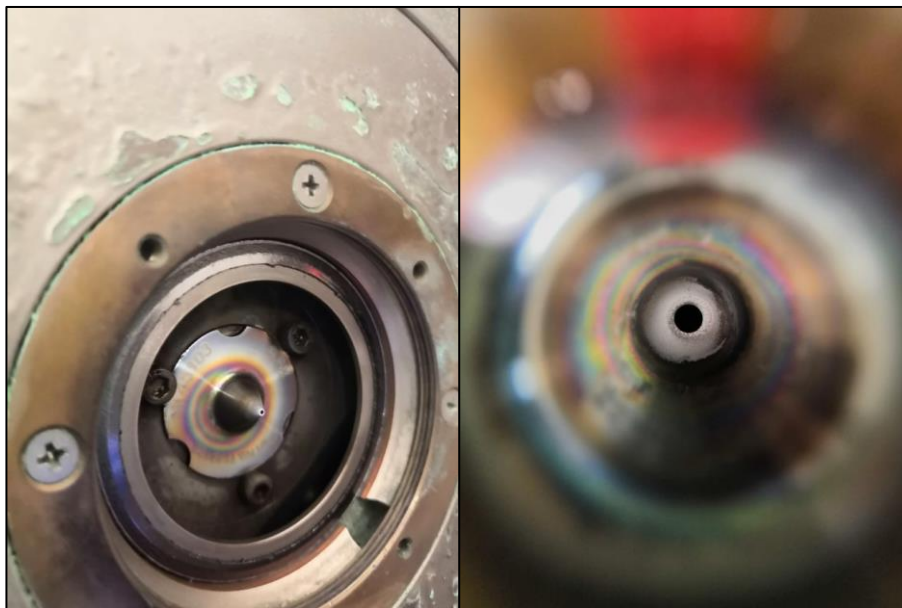


Figure III-17 : Dépôts blancs à l'extrémité du cône écreteur suite à l'ablation d'un carbonate.

e. Choix du gaz vecteur

Le choix du gaz vecteur constitue un élément particulièrement important puisqu'il conditionne l'efficacité de transport des particules et des conditions d'ionisation du plasma. Dans la majorité des études, deux gaz vecteurs sont généralement utilisés : l'hélium (Eggins *et al.*, 1998) et l'argon (Gray, 1985; Guillong and Günther, 2002). Dans la littérature, et particulièrement pour les lasers nanoseconde, l'hélium montre généralement de meilleures performances.

Tout d'abord, comme l'hélium possède une conductivité thermique plus élevée que l'argon, son utilisation permettrait d'évacuer plus rapidement l'énergie thermique du plasma créé en surface de l'échantillon lors de l'ablation (Horn and Günther, 2003). De ce fait, les processus de condensation sont plus courts conduisant à la production de particules plus petites : des particules plus fines, plus aisément mobilisables, sont donc transportées vers l'ICP-MS où elles sont mieux atomisées, ce qui favorise la sensibilité (Fietzke and Frische, 2015). De plus, comme le soulignent Eggins *et al.* (1998), en raison de sa densité plus faible que l'argon, l'hélium permet de diminuer significativement la quantité de particules qui se redéposent à la surface de l'échantillon (Eggins *et al.*, 1998).

Lors de nos expérimentations, les avantages de l'hélium par rapport à l'argon ont été exploités avec, notamment, des gains d'environ 30 % en sensibilité pour l'uranium et le thorium, lors de l'optimisation réalisée avec le verre NIST 612. Ces résultats sont en excellent accord ceux de Luo *et al.* (2017) reportant l'influence du gaz vecteur en ablation femtoseconde à 257 nm. Cette étude reporte en effet des valeurs de l'ordre de 15 à 30 % respectivement pour Th et U, éléments d'intérêt dans ce travail de thèse<sup>9</sup>.

Par ailleurs, la nature du gaz vecteur influence considérablement la vitesse de rinçage de la cellule d'ablation, ce qui est un paramètre capital lorsqu'une approche par imagerie est mise en place afin d'éviter le floutage d'une image comme nous le verrons ci-dessous. Van Malderen *et al.* (2016) montrent en effet que le temps de rinçage n'est pas seulement dépendant du volume de la cellule d'ablation, mais également de la viscosité du gaz vecteur utilisé. L'hélium permet ainsi d'améliorer significativement le temps de rinçage de la cellule par rapport à l'argon. Dans nos conditions expérimentales, nous avons pu mesurer une amélioration d'un facteur 4, ce qui nous a définitivement guidé notre choix pour l'hélium comme gaz vecteur.

---

<sup>9</sup> L'auteur reporte également une amélioration jusqu'à un facteur 3 pour des éléments volatiles (Cd, Zn par exemple), mais cela dépasse le contexte de cette thèse. (Luo *et al.*, 2017)

#### f. Volume de la cellule d'ablation et temps de rinçage

L'ablation laser est plébiscitée pour la micro-analyse d'échantillons solides dans différents domaines depuis de nombreuses années. Si elle permet un échantillonnage rapide et nécessitant peu de préparation préalable, elle est malgré tout bien souvent limitée à la taille des échantillons qui peuvent être analysés, puisque ceux-ci doivent être placés dans une cellule hermétique. Depuis les années 1980 et le développement des analyses par LA-ICP-MS, le design de ces cellules d'ablation a évolué dans le but d'améliorer le couplage ablation laser – ICP-MS, mais aussi d'autoriser l'analyse d'échantillons de morphologies variées. La cellule joue aussi un rôle primordial dans l'efficacité du transport des particules vers la torche à plasma, tant en termes de quantité de particules transportées qu'en termes de temps de transport (Grijalba Marijuan, 2017). Ainsi, le temps de rinçage est défini comme le temps nécessaire au transport d'un aérosol depuis sa création par ablation jusqu'à son entrée dans l'ICP-MS. Il s'évalue de plusieurs manières, comme par exemple la largeur (en temps) du signal mesuré par l'ICP-MS après un seul tir, avec comme critère une ligne de base à 1 % voire 0,01 % du sommet du pic (figure III-18).

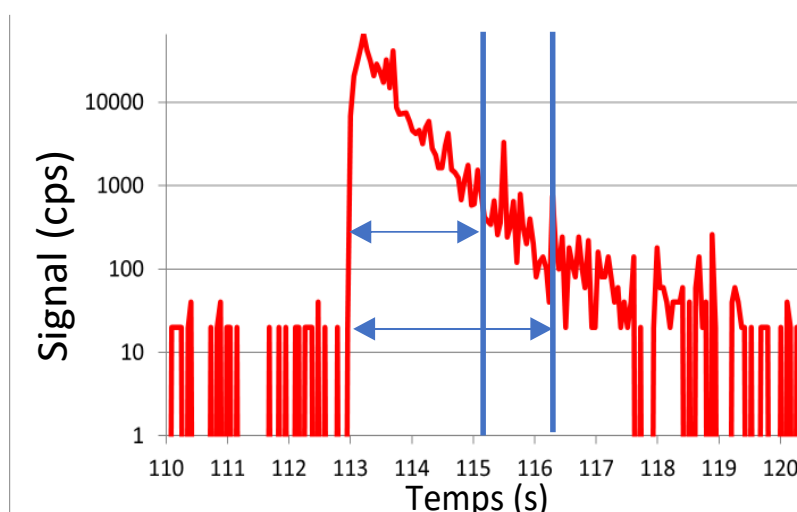


Figure III-18 : Illustration de la mesure du temps de rinçage d'une cellule d'ablation après 1 tir laser, ici dans de l'argon. Le critère à 1 % donne un temps de rinçage à 2s, le critère à 0,01 % donne un temps de rinçage à 2s 3,2 s.

Un transport rapide offre une dispersion moindre du signal et limite le temps durant lequel un aérosol reste dans la cellule avant d'être évacué, ce qui réduit le risque de réactions entre particules ou entre celles-ci et les parois de la cellule.

Ce temps de rinçage joue un rôle particulièrement important en imagerie par LA-ICP-MS et plus généralement, pour les analyses laser continues. Le principal risque induit par un

temps de rinçage trop long est le mélange de particules émises en début d'ablation, et qui ne seraient pas évacuées immédiatement, et de particules ablatées un peu après. De tels phénomènes se traduiraient nécessairement par une perte en résolution spatiale de l'image résultante (figure III-19), voire la production d'une image floue, si la vitesse d'avancement de l'échantillon au cours de la cartographie est trop rapide. Ainsi, en mode imagerie, une cellule d'ablation présentant un temps de rinçage rapide permet de réaliser des cartographies plus rapidement.

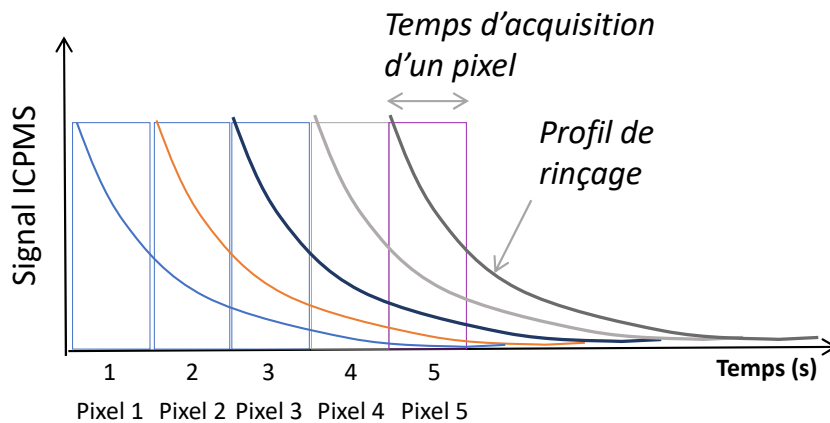


Figure III-19 : illustration de l'effet du temps de rinçage de l'aérosol par rapport à l'acquisition des pixels d'une image. Courtoisie C. Pécheyan, Cours Imagerie M2 SAVE

Ce temps de rinçage est en grande partie lié au volume de la cellule d'ablation : plus celui-ci est important, plus le temps de rinçage sera long et plus les particules produites passeront de temps dans la cellule. Pour nos expérimentations, une cellule d'ablation à deux volumes a été utilisée. Ce type de cellule montre l'avantage de pouvoir accueillir des échantillons relativement volumineux dans le volume principal ( $35 \text{ cm}^3$  pour la cellule utilisée lors de nos études). Une mini-cellule placée à la surface de l'échantillon permet quant à elle de contenir et de concentrer les particules issues de l'ablation qui est réalisée au centre de ce volume plus restreint ( $0.25 \text{ cm}^3$ ). Les particules sont alors extraites directement au niveau de cette mini-cellule. Ainsi, l'introduction d'échantillons relativement volumineux est possible tout en maintenant un temps de rinçage particulièrement petit grâce à l'utilisation de cette mini-cellule interne. La figure III-20 présente un schéma simplifié en coupe du type de cellule utilisé. Ainsi, alors que les temps de rinçages avoisinent les 10 à 15 secondes sans mini-cellule avec l'hélium comme gaz vecteur, ceux-ci ont été abaissés à environ 500 ms grâce à l'ajout de cette mini-cellule.

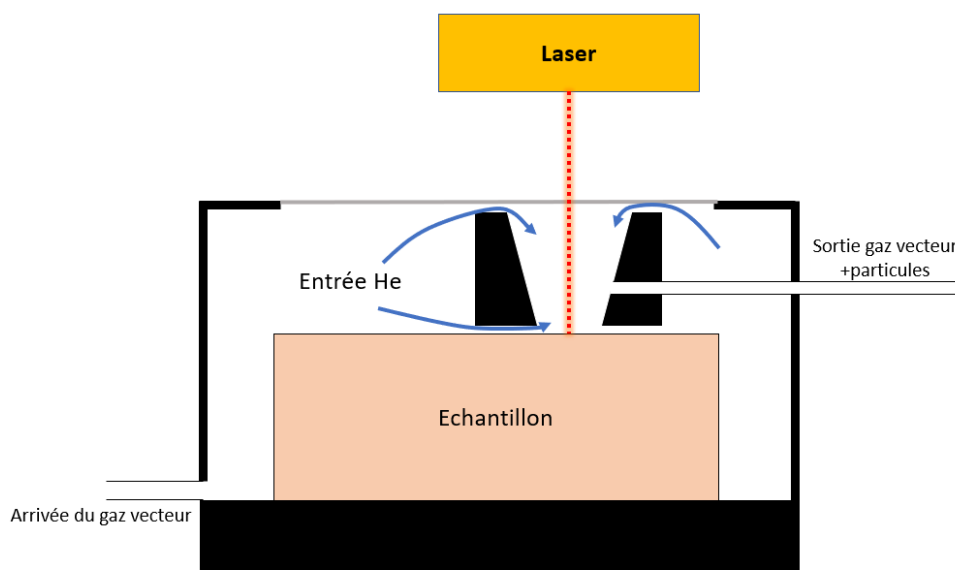


Figure III-20 : Schéma en coupe transversale d'une cellule d'ablation à deux volumes. Adaptée de Müller et al., 2009

**g. Résumé des paramètres d'ablation**

Les paramètres utilisés pour réaliser les images par ablation laser avec la station Lambda 3 lors de nos expérimentations sont synthétisés dans le tableau III-4.

<b>Laser ablation : Lambda 3 (Nexeya)</b>	
<b>Longueur d'onde, durée de l'impulsion, énergie</b>	257 nm, 360 fs, 7 $\mu$ J
<b>Fréquence, diamètre du faisceau laser</b>	500 Hz, 10 $\mu$ m
<b>Débattement du scan laser</b>	30 $\mu$ m avec une vitesse 5mm.s <sup>-1</sup>
<b>Vitesse de déplacement de l'échantillon</b>	30 $\mu$ m.s <sup>-1</sup>
<b>Stratégie d'échantillonnage</b>	Lignes successives espacées de 30 $\mu$ m (centre à centre)
<b>Gaz vecteur</b>	He, 500 ml.min <sup>-1</sup>
<b>Pré-ablation</b>	Fréquence : 10 kHz, rectangle scanné ligne par ligne, 10 $\mu$ m entre les lignes, Vitesse de scan : 600 mm.s <sup>-1</sup> , 10 répétitions

Tableau III-4 : Résumé des paramètres d'ablation utilisés pour les expérimentations présentées par la suite.



### III. Mesure du rapport d'isotopes ultra-traces par SF-ICP-MS

---

#### a. Étude du fond

Au-delà de la sensibilité même d'un appareil, la détermination et la soustraction du blanc, pour une masse donnée, ont un rôle primordial pour les mesures isotopiques, et plus particulièrement les isotopes mineurs, ici  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  et surtout  $^{230}\text{Th}$ . La détection de ce dernier dans des échantillons archéologiques qui contiennent peu d'uranium, à l'instar des coquilles d'œufs d'autruche, relève d'un vrai défi analytique. Une sur- ou sous-évaluation du fond pour ces masses particulièrement peu abondantes mènerait à un biais conséquent sur les rapports isotopiques (Ronzani, 2019).

En ablation laser, un véritable blanc est très difficile à obtenir et utiliser à partir de solides. En effet dans notre cas un véritable blanc serait le signal mesuré lors de l'ablation d'un carbonate extrêmement pur en uranium et thorium à des niveaux inférieurs à l'attogramme par milligramme, ce qui est introuvable à notre connaissance. Tout au long de ce manuscrit, le terme de « fond » désignera le signal mesuré par l'ICP-MS en absence d'ablation, le gaz vecteur en provenance de la cellule d'ablation pénétrant dans le plasma. Il englobera le fond spectral provenant de la détection d'ions (interférants ou non), d'éventuels photons ou entités neutres et le bruit électronique, comme nous le verrons plus loin. Il sera considéré, en première approximation comme le blanc.

D'un point de vue pratique, il est indispensable de déterminer le fond lors de chaque analyse afin de prendre en compte d'éventuelles fluctuations de celui-ci qui pourrait survenir d'une session d'analyse à l'autre. Dans le cas d'analyses longues (ce qui est souvent le cas lorsque l'on fait de l'imagerie) et notamment lorsque le fond est très bas, il est nécessaire d'adapter le temps de mesure du fond afin que celui-ci soit représentatif. En effet, le fond sur un isotope particulièrement peu abondant et peu interféré peut être nul durant quelques secondes (voire dizaines de secondes), puis devenir non nul suite au comptage d'un événement par le détecteur.

Le fond pour chaque image a été mesuré de la manière suivante : mesure et intégration du signal du fond pendant 30 minutes avant l'ablation, puis 30 minutes après la fin de l'ablation. Ainsi, de potentielles dérives du fond sur la durée de l'ablation sont prises en compte (il est toutefois fait l'hypothèse que le fond n'est pas affecté par des variations rapides qui surviendraient durant l'analyse de l'échantillon). Le signal mesuré lors de ces « blancs »

constitue donc une partie intégrante de l'image, à savoir la bande supérieure de l'image (blanc avant l'ablation), et la bande inférieure (blanc après l'ablation).

Au-delà de la caractérisation du fond, il apparaît essentiel de réduire celui-ci autant que possible, et accroître ainsi le rapport signal/fond pour une meilleure évaluation des rapports isotopiques nécessaires aux datations par les séries de l'uranium.

### 1) *Effet de la « filter lens »*

Plusieurs phénomènes peuvent être la cause d'une augmentation du fond. Parmi eux, la dispersion des ions extraits du plasma le long du faisceau ionique peut avoir un impact. Au cours de cette étude, nous avons constaté qu'une tension appliquée à la lentille filtrante (*Filter Lens*), placée juste avant le système de détection (voir 9 figure III-11), affectait de manière significative les valeurs du fond, tout particulièrement pour le  $^{230}\text{Th}$  et  $^{234}\text{U}$ .

Pour cette lentille, une valeur de 0V correspond à des conditions d'utilisation standard. Une augmentation de cette tension permet de réduire significativement le signal du fond pour tous les isotopes. Cette réduction est particulièrement significative à partir de 14 à 15 V. Au-delà, et jusqu'aux 19 V maximum qu'il est possible d'appliquer, il n'y a plus de diminution significative du signal du fond. Pour une valeur de 14-15V, le fond est ainsi réduit de deux ordres de grandeur, en particulier pour le  $^{230}\text{Th}$ , passant de 1,43 à 0,04 cps (figure III-21); ce réglage permet également une diminution de ce bruit pour les masses plus abondantes (tableau III-5).

Si cette tension permet de diminuer le fond, notons néanmoins que ces conditions d'analyse induisent aussi une baisse de sensibilité du signal. Mesuré à partir de l'ablation du verre de référence NIST 612 (contenant 37,4  $\mu\text{g/g}$  d'uranium et 37,8  $\mu\text{g/g}$  de thorium), le signal est atténué d'environ 40 % pour une tension de 14 V sur les masses de l'uranium et du thorium. Malgré ceci, nous notons une amélioration du rapport signal/bruit de fond d'un facteur 20 pour le  $^{230}\text{Th}$  et 3 pour le  $^{238}\text{U}$ .

Soulignons ici que, au fil des expérimentations, nous avons constaté une diminution de l'efficacité de ce réglage (tension appliquée à la *Filter Lens*), se traduisant par une augmentation du bruit de fond, mais également une perte de sensibilité qui restait toutefois moins importante

qu'entre 0V et 14V. Ainsi, le réglage de la tension de la *Filter Lens* a été régulièrement réoptimisé afin de conserver un rapport signal/ bruit de fond équivalent.

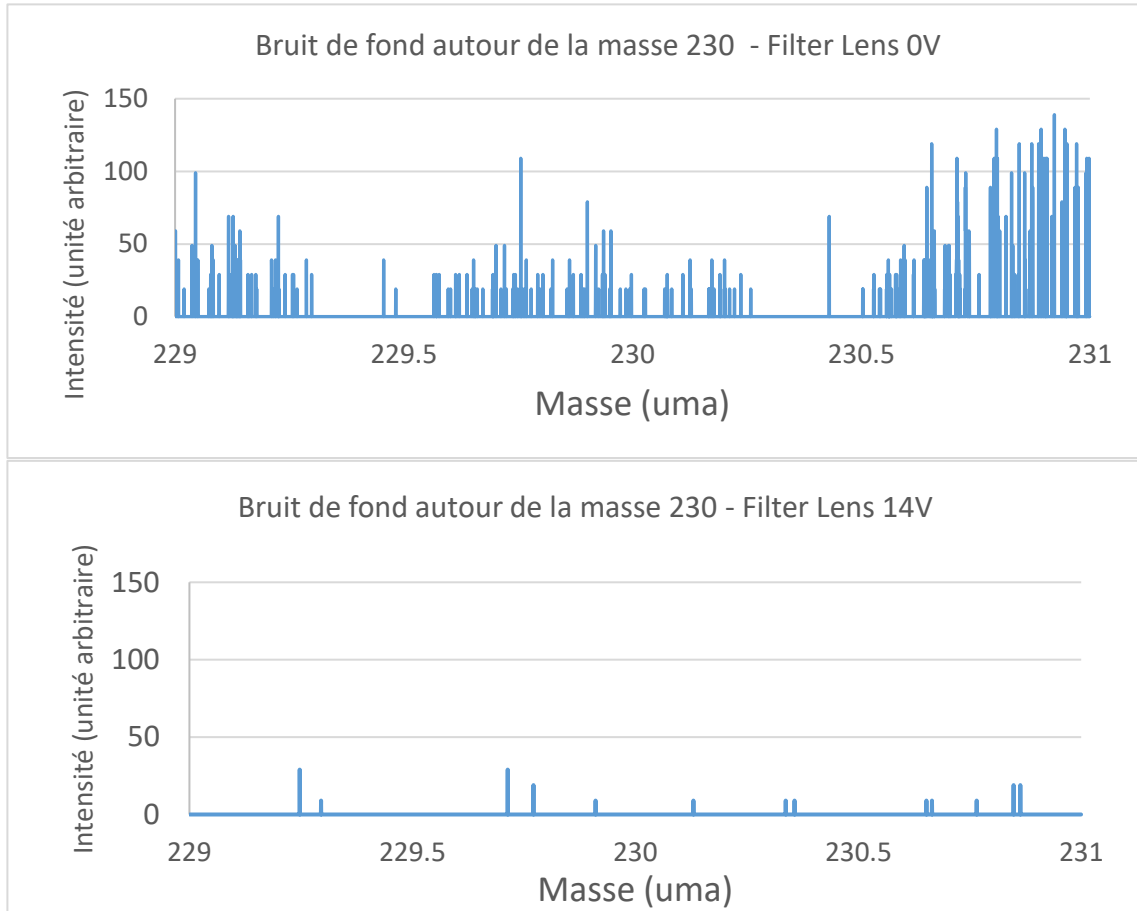


Figure III-21 : Fond enregistré autour de la masse 230 (mode scan) avec ou sans utilisation de la *Filter Lens*.

<b>Masse (m/z)</b>	<b>Valeurs moyennes du fond – <i>Filter Lens</i> 0V (cps)</b>	<b>Valeurs moyennes du fond – <i>Filter Lens</i> 14V (cps)</b>
<b>230</b>	1.43	0.04
<b>232</b>	324	14
<b>234</b>	1.39	0.06
<b>235</b>	2.27	0.15
<b>238</b>	32.2	9.4

Tableau III-5 : Bruit de fond moyen enregistré avec ou sans potentiel appliqué à la *Filter Lens*.

## 2) *Comparaison plasma sec/plasma humide*

Le couplage entre la station d'ablation laser et l'ICP-MS peut être réalisé de différentes manières, tout particulièrement en ce qui concerne l'introduction des particules ablatées. Nous pouvons distinguer :

- Un couplage en « plasma sec » : les particules produites par l'ablation sont envoyées directement dans le plasma par un tuyau relié à l'entrée de l'injecteur de la torche ICP (Gray, 1985).
- Un couplage en « plasma humide » : en parallèle de l'introduction des particules dans le plasma, un solvant est nébulisé en continu et ainsi mélangé à l'aérosol sec provenant de l'ablation laser avant l'injection dans le plasma (O'Connor *et al.*, 2006).

Ces deux modes d'introduction influent tout particulièrement sur la robustesse et la stabilité des plasmas comme ont pu le montrer différentes études (Claverie *et al.*, 2016 ; Novotny *et al.*, 1996 ; O'Connor *et al.*, 2006). Le mode « plasma humide » s'est ainsi révélé plus tolérant aux effets de charge (Claverie *et al.*, 2016 ; Hubert *et al.*, 2014 ; O'Connor *et al.*, 2006), car, recevant en continu une charge, il est moins sensible que le plasma sec à l'arrivée des particules issues de l'ablation. Par ailleurs l'ajout d'un aérosol d'eau augmente la température du plasma de plus de 700K (Claverie *et al.*, 2009).

Les effets affectant la robustesse du plasma sont généralement dus à une trop grande introduction de particules dans le plasma en un temps très court. Le plasma alors perturbé perd non seulement en stabilité, mais également en efficacité d'atomisation ou d'ionisation. Ce phénomène entraîne de fait le plus souvent une baisse en sensibilité (comme nous avons pu le voir précédemment avec de forts taux d'ablation), mais également des fractionnements isotopiques plus marqués (Fietzke and Frische, 2015). Néanmoins, ces observations restent grandement liées aux paramètres fonctionnels des plasmas étudiés (mode d'injection de l'aérosol, puissance du plasma, débits, etc.).

Si la configuration en plasma humide montre un certain nombre d'avantages, certaines limites sont apparues lors de nos tests, particulièrement concernant le fond spectral. En effet, l'ajout d'un solvant (dans notre cas, HNO<sub>3</sub> 2 % + eau mQ) augmente les risques de contamination par la présence d'impuretés dans les solutions. Ainsi, les blancs réalisés en plasma humide se sont révélés très aléatoires (pour le <sup>238</sup>U ces blancs ont pu varier de moins de 1 cps à plus d'une centaine de cps selon les sessions), dépendant non seulement de la vaisselle utilisée, de la qualité des acides et de l'eau, mais aussi, ils se sont avérés très dépendants de l'utilisateur.

Afin de limiter les risques de contaminations, et donc d'augmentation du fond, nous avons ici fait le choix de garder une configuration en plasma sec, tout en limitant la quantité de particules introduites dans le plasma afin d'éviter les effets de charge.

### 3) *Origine du fond*

Tout au long des expérimentations, une importance toute particulière a été apportée au contrôle du fond et à son évolution. Ainsi, de longues sessions de comptage du fond ont été organisées en début de chaque session d'analyses, chacune représentant plusieurs dizaines d'heures.

Afin de cerner l'origine du fond, des comparaisons ont été effectuées pour différentes configurations des paramètres. Pour évaluer l'origine électronique du fond, les tests présentés dans cette partie ont été faits sans connexion au laser. Plusieurs sources de bruit électronique ont été explorées, à savoir : une fuite de radiofréquence (depuis le plasma), la haute tension et la tension appliquée au SEM. Tous les blancs ont été mesurés en configuration « plasma sec », avec de l'argon (0.780L/min) et de l'azote (0.010L/min). Les valeurs données ci-dessous (tableau III-6) sont les valeurs moyennes obtenues lors des acquisitions, exprimées en cps (1 ion équivalant à 18cps)<sup>10</sup>.

Les valeurs acquises avec les « paramètres de référence » ont été obtenues dans les conditions suivantes :

- Skimmer valve ouverte
- Filter Lens 15V
- Plasma allumé
- Haute tension allumée
- Tension SEM 1750V

---

<sup>10</sup> Attention, il est à noter que les valeurs présentées dans le tableau III-6 pour les « Paramètres de référence » diffèrent de celles présentées dans le tableau III-5 avec la Filter Lens à 14 V. Bien que les paramètres utilisés soient les mêmes, cette différence est liée à des sessions différentes de mesures (espacées de plusieurs mois) entre le tableau III-5 et III-6. Toutes les valeurs présentées dans le tableau III-6 ont été acquises lors de la même session.

<b>Conditions</b>	<b><sup>229</sup>Th</b>	<b><sup>230</sup>Th</b>	<b><sup>232</sup>Th</b>	<b><sup>234</sup>U</b>	<b><sup>235</sup>U</b>	<b><sup>238</sup>U</b>	<b>Temps (h)</b>
<i>Paramètres de référence</i>	0.0484	0.0350	0.0484	0.0417	0.0150	0.1034	1,5
<i>Plasma éteint, Skimmer valve fermée</i>	-	0.049	0.048	0.048	0.046	0.045	61
<i>Paramètres de référence – Haute tension off</i>	0.0175	0.0025	0.0125	0.0075	0.0225	0.005	1
<i>Paramètres de référence – Tension SEM 0V</i>	0.0225	0	0.005	0	0	0	1
<i>Paramètres de référence – Tension SEM 1150V</i>	0.0025	0	0	0.0025	0	0	1
<i>Paramètres de référence – Tension SEM 1350V</i>	0.0563	0.0038	0	0.0075	0	0.0075	1
<i>Paramètres de référence – Tension SEM 1550V</i>	0.0676	0.0375	0.0639	0.0619	0.0226	0.0922	1
<i>Paramètres de référence – Tension SEM 1650V</i>	0.0807	0.0469	0.0976	0.0695	0.0339	0.0882	1

Tableau III-6 : mesure du fond (en coup/s) selon différentes configurations de l'ICP-MS. Ce tableau donne une indication des valeurs obtenues. Cependant la variabilité de la mesure n'a pas été mesurée, les analyses ayant été faites en une seule réplique.

Le premier point à souligner est que les valeurs des blancs de référence, pour les différentes masses mesurées, ne reflètent pas l'abondance des isotopes qui y sont associés. Ainsi, nous en déduisons que les ions mesurés par l'appareil sont finalement le résultat d'artéfacts créés au sein de l'instrument, mais ne représentent pas une réelle contamination en uranium ou thorium.

Comme nous pouvons le constater au travers des données présentées dans le tableau III-6, il n'y a pas d'amélioration significative entre les blancs réalisés avec les paramètres de référence, à savoir plasma allumé et *Skimmer valve* ouverte, et ceux réalisés en isolant totalement toute l'électronique de l'appareil, avec le plasma éteint et la *Skimmer Valve* fermée. Cette première constatation prouve que dans nos conditions opératoires, le fond est majoritairement un signal lié au bruit électronique de l'appareil, après l'interface.

En coupant la haute tension de l'appareil, nous observons en outre une amélioration significative des blancs pour tous les isotopes. Ainsi, une partie du bruit électronique est liée à la haute tension de l'appareil. Malheureusement, nous ne pouvons pas nous affranchir de cette part.

Finalement, la tension appliquée au multiplicateur d'électrons (SEM) semble elle aussi jouer un rôle important sur le fond électronique. En effet, si l'intensité du signal d'un ICP-MS

est une fonction (non linéaire) de la tension appliquée au détecteur, cette tension augmente ici significativement le fond.

Au travers de nos expérimentations, nous avons pu développer une méthodologie d'analyse écartant au maximum les sources de contaminations externes. Côté équipement, nous avons également pu montrer que le fond est principalement lié au bruit électronique, qui n'est contrôlable qu'en partie. Le fond résultant des ajustements que nous avons réalisés se place en deçà des spécifications du constructeur (0.2 cps pour la masse 230 selon ThermoScientific). Les conditions d'analyse ainsi définies offrent donc des performances qui repoussent les limites attendues pour cet appareil, mais elles restent susceptibles de varier dans le temps. La réalisation très régulière de longs blancs reste donc aujourd'hui le seul moyen d'avoir un contrôle et une vision claire des performances de l'appareil au moment d'une session d'analyse.

Indépendamment du bruit électronique, l'origine du bruit de fond reste encore mal comprise. Différentes sources potentielles ont été étudiées. À titre d'exemple, des interférences polyatomiques significatives résultant de la présence de matière organique (de 1 à 10 cps pour les masses 229 à 237) ont été rapportées lors de l'analyse d'échantillons carbonatés mis en solution et contenant une grande quantité de matière organique (Shen *et al.*, 2002). Nous ne pouvons dès lors exclure la possibilité d'un effet mémoire provenant de précédentes analyses d'échantillons organiques. De plus, lors d'une opération de maintenance, des traces d'huile ont été observées à la sortie de la pompe à vide (Duo6, Pfeiffer) située en aval de la pompe turbomoléculaire, et ce jusqu'à l'entrée même de cette pompe turbomoléculaire. Bien que cette pompe ait été remplacée par une pompe sèche (ACP15, Pfeiffer), il est malgré tout possible que des traces résiduelles de vapeur d'huile soient partiellement ionisées en aval du plasma, par l'interaction avec le faisceau d'ions transmis.

Bien que ce bruit de fond soit encore aujourd'hui légèrement variable (de 0.08 à 0.01 cps environ pour le  $^{230}\text{Th}$ ), ces conditions d'analyse permettent d'atteindre des niveaux de fond très bas, favorables à la détection de niveaux ultra-faibles de  $^{230}\text{Th}$ .

#### b. Ajout de di-azote dans le plasma

Différentes études ont démontré l'efficacité de l'ajout de différents gaz à l'argon de l'ICP pour aider à abaisser les limites de détection des appareils, en décuplant leur sensibilité (Sesi *et al.*, 1994). L'ajout d'azote ( $\text{N}_2$ ) est notamment décrit par de nombreux auteurs comme étant particulièrement efficace pour augmenter la sensibilité (A. Crowe *et al.*, 2003; Aramendía

*et al.*, 2010; Donard *et al.*, 2015; Durrant, 1994; Hirata and Nesbitt, 1995), tout en diminuant le taux d'oxydes formés dans le plasma pour les métaux (Durrant, 1994). Par ailleurs, le constructeur (ThermoScientific) recommande l'utilisation d'azote en mode plasma sec, notamment avec la mise en œuvre d'un désolvateur (Apex ou Aridus).

Un flux de 10 ml/min d'azote (qualité 99,999 %) a donc été ajouté au gaz vecteur à l'entrée de la torche grâce à une connexion en Y. Dans notre cas, l'interface Jet utilisée dans ces conditions, offre alors un gain de sensibilité d'un facteur 2 à 3. Pour autant, aucune augmentation significative du fond n'a été notée.

### c. Calibration des détecteurs et temps mort

Trois phénomènes principaux, liés au fonctionnement des détecteurs, pourraient entraîner des biais de mesure, en particulier sur les rapports isotopiques. Il s'agit d'abord de la calibration des détecteurs entre eux, de leur temps mort propre, mais aussi de la nature séquentielle du comptage par SF-ICP-MS.

#### 1) *Détection séquentielle des isotopes*

L'ICP-MS *Element XR* présente une détection réalisée à l'aide d'un mono-collecteur. Cet aspect implique une mesure séquentielle des signaux isotopiques, les uns après les autres, avec ce seul et même détecteur. Comme nous avons pu le souligner précédemment (*Chapitre 3 – I.b*) le système de détection de cet ICP-MS comprend non seulement un multiplicateur d'électrons (SEM), mais également une cage de Faraday afin d'élargir la gamme de comptage offerte par cet instrument. Ainsi, pour les signaux de faible intensité, le flux d'ions est dirigé vers le SEM. Si ce flux vient à augmenter de manière considérable, il est alors automatiquement envoyé vers la cage de Faraday. Une calibration journalière est donc nécessaire afin de prendre en compte ce basculement d'un détecteur à l'autre et d'assurer la linéarité des signaux enregistrés (figure III-12). Cet étalonnage croisé des détecteurs selon les modes de comptage (SEM en comptage d'impulsions (PC), en analogique (ANA), et finalement la cage de Faraday (F)) est réalisé sur une base journalière, à partir d'un signal couvrant toute la gamme de comptage et donc les trois modes de détection. Lors de nos expérimentations, nous nous sommes appuyés sur la mesure de l'isotope  $^{36}\text{Ar}$  contenu dans le gaz plasmagène et donnant un signal d'environ  $5.10^8$  cps.



Malgré la linéarité des détecteurs et la large gamme de détection proposée, la mesure séquentielle des signaux isotopiques reste généralement le point faible des ICP-MS mono-collection en raison de la reproductibilité limitée des rapports isotopiques. En effet, sur de très courtes échelles de temps (quelques ms), l'atomisation, l'ionisation des atomes dans le plasma ainsi que le transfert des ions qui en résultent vers les optiques ioniques, sont sujets à des fluctuations (Donard, 2015). S'ajoute à cela la question de l'échantillonnage simultané par ablation laser. En effet, alors que l'ICP-MS met un temps  $\Delta t$  à passer d'une masse à l'autre, pendant ce même laps de temps, le laser s'est déplacé à la surface de l'échantillon. Si ce dernier est hétérogène, un biais peut apparaître. Les ICP-MS multicollecteurs (MC-ICP-MS) offrent, quant à eux, la capacité d'un comptage simultané des différents isotopes, permettant ainsi de restreindre les incertitudes associées aux rapports isotopiques. Les MC-ICP-MS sont donc généralement préférés pour les datations par les séries de l'uranium.

Néanmoins, pour nos expérimentations, notre choix s'est porté sur l'*Element XR* en raison de ses limites de détection particulièrement basses qui nous offraient la possibilité de détecter des ultra-traces, là où les MC-ICP-MS à notre disposition à l'IPREM n'auraient pu égaler une telle sensibilité.

Afin de limiter au mieux les biais induits par la mesure séquentielle sur l'*Element XR*, nous avons tout d'abord fait le choix de limiter la mesure seulement aux isotopes classiquement nécessaires à la résolution de l'équation d'âge des datations U-Th, à savoir  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ . Le  $^{235}\text{U}$  a également été ajouté à la séquence de comptage afin de prendre en compte d'éventuels biais de masse (voir *Chapitre 3 – IV*). Pour cela, une configuration EScan a été définie : le secteur magnétique a été fixé sur la première masse à compter au cours de la séquence, à savoir la masse 230. Le potentiel appliqué au secteur électrostatique évolue ensuite pour sélectionner les masses suivantes : 232, 234, 235 et 238. Cette configuration permet un balayage des masses plus rapide que le mode BScan, qui lui, au contraire, fixe le secteur électrostatique, mais fait varier le secteur magnétique. Le secteur électrostatique peut amplement couvrir cette gamme de masses (9 unités de masse atomique) sans avoir recours à un changement de paramètre de l'électroaimant. Par ailleurs en mode EScan, le temps de saut et de stabilisation d'une masse à l'autre (*Settling time*) est lui aussi particulièrement limité (1 ms) ce qui permet de maximiser le comptage des ions, paramètre important avec des signaux transitoires.

Au cours de nos expérimentations, dans les conditions décrites précédemment, nous avons constaté une augmentation du fond, mais uniquement associé à la masse 230, soit la

première masse scannée. Ce phénomène semble associé, d'après l'ingénieur de maintenance du constructeur, à une charge parasite du secteur électrostatique venant se libérer lors de retour du secteur électrostatique en son état initial (M230). Ainsi, afin de pallier ce problème, la masse 229 a été ajoutée au début de la séquence de mesure comme masse tampon, afin de décharger les potentielles charges résiduelles potentiellement acquises lors du balayage.

Enfin, pour évaluer au mieux l'hétérogénéité des matériaux échantillonnés, et en déduire les variations des rapports isotopiques, le taux d'acquisition a été fixé dans nos expérimentations à 2 points/seconde (i.e. 1 séquence de mesure de tous les isotopes toutes les 0,5 secondes) pour les échantillons relativement concentrés en uranium (>500 ppb : dent, spéléothèmes), et à 1 point/seconde (1 séquence de mesure de tous les isotopes toutes les secondes) pour les échantillons plus pauvres (coquilles d'œufs d'autruche, coquilles d'escargots...). Pendant cette seconde de comptage, le laser se déplace uniquement de 30 µm à la surface de l'échantillon. Comme la mesure de l'ICP-MS est séquentielle, nous devons donc faire l'hypothèse que l'échantillon est homogène au niveau isotopique sur la durée d'une séquence de comptage (soit 1 seconde), ce qui correspond environ à un volume de  $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$ .

## 2) *Détermination et correction du temps mort*

Le temps mort est la durée nécessaire à la cascade d'électrons déclenchée par l'impact d'un ion pour traverser tout le détecteur et être comptée. Il représente donc le temps pendant lequel le détecteur est aveugle après la réception d'un ion. Cela signifie que si un autre ion, voire plusieurs, impacte la première dynode, ils ne seront pas comptés. Une simple équation permet de corriger cette perte dans le taux de comptage :

$$I_{\text{vraie}} = I_{\text{comptée}} / (1 - I_{\text{comptée}} T)$$

où  $I_{\text{vraie}}$  est le vrai taux de comptage,  $I_{\text{comptée}}$  est le taux de comptage mesuré, et T le temps mort.

Ainsi, les isotopes les plus abondants ont une probabilité plus importante d'arriver simultanément sur la première dynode et seront donc plus affectés par une mauvaise correction du temps mort. On voit alors que cette évaluation et correction du temps mort sont particulièrement importantes pour la mesure de rapports isotopiques.

Afin de déterminer le temps mort des détecteurs, des essais empiriques ont été réalisés à l'aide de cinq solutions contenant du plomb certifié (solution Perkins) de concentrations

croissantes (50 ppt, 500 ppt et 1 ppb) et pour différentes valeurs de temps mort prédéfinies. Le rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (plus abondant/moins abondant) a ainsi été systématiquement calculé. Comme nous pouvons le voir sur la figure III-22a, qui est un exemple d'optimisation, ce rapport a tendance à diminuer avec l'augmentation de la concentration, conduisant à une pente négative. À l'inverse, sur la figure III-22 b, le rapport augmente avec la concentration lorsque le temps mort est prédéfini à 10 ns, d'où une pente positive. Il s'agit ici de procéder par tâtonnement jusqu'à ce que le rapport isotopique soit constant, et la pente nulle. La figure III-23 résume les données obtenues. La pente est nulle pour un temps mort de 7 ns avec des barres d'erreur minimales. Une fois le temps mort défini, celui-ci est directement corrigé par l'*Element XR*.

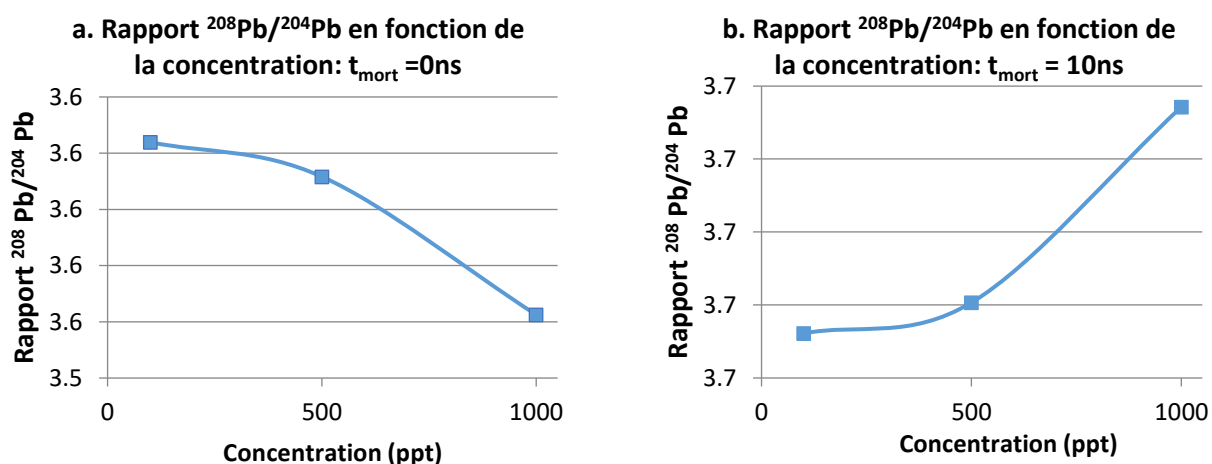


Figure III-22 : Courbe du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de différents temps morts. a : Temps mort de 0 ns ; b : Temps mort de 10 ns.

Il est à noter que cette optimisation est à refaire non seulement à chaque changement de détecteur (environ tous les ans), mais également dès que la tension du détecteur est augmentée pour compenser un processus naturel d'usure du détecteur. Ainsi, le temps mort a été vérifié et au besoin réajusté avant chaque session d'analyse s'étendant généralement sur une à plusieurs semaines.

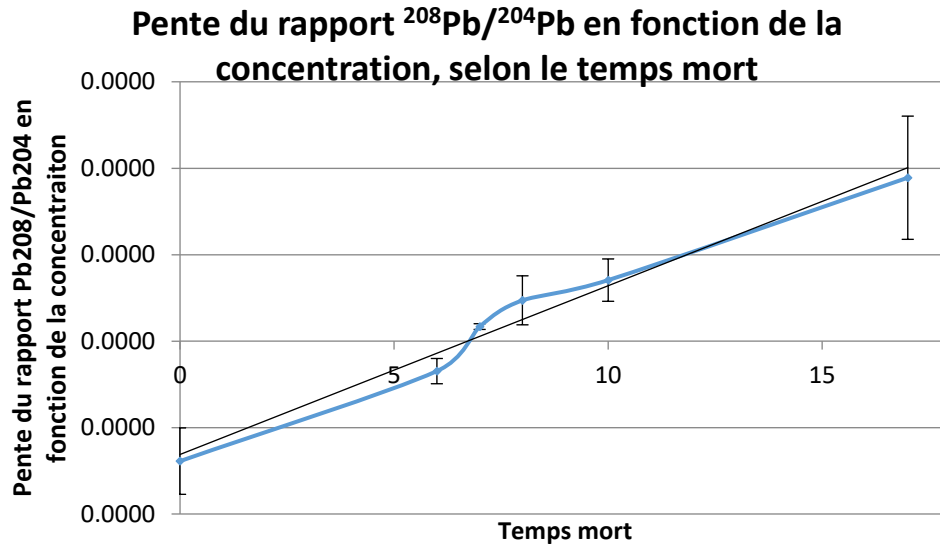


Figure III-23 : Pente du rapport  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de la concentration, selon le temps mort.

#### d. Limites de détection

La limite de détection (LOD *Limit of detection*) est définie comme la plus basse concentration d'un analyte qui se différenciera statistiquement du fond. Elle a été calculée comme suit :

$$LOD = 3 \times \frac{\sigma_{fond}}{p}$$

Où  $\sigma_{fond}$  est l'écart-type de la mesure du fond spectral, et p la sensibilité mesurée en couplage laser lors de l'ablation d'un verre de référence NIST 612. Ici, cette limite de détection est considérée comme identique pour tous les isotopes mesurés, puisque les fonds décrits plus haut, principalement liés au bruit électronique, sont les mêmes d'un isotope à l'autre. Elle a été évaluée à environ 5 ppq avec les paramètres analytiques présentés ci-après.

e. Résumé des paramètres analytiques

Les différents paramètres sélectionnés propres à l'ICP-MS *Element XR* pour les expérimentations présentées dans la suite de cette étude sont résumés dans le tableau III-7.

<i>ICP-MS : Element XR (Thermo Scientific)</i>	
<i>Conditions plasma</i>	Sec
<i>Puissance du générateur</i>	1020 W
<i>Gaz de refroidissement (Ar)</i>	~16.00 L.min <sup>-1</sup>
<i>Gaz auxiliaire (Ar)</i>	1.00 L.min <sup>-1</sup>
<i>Gaz additionnel (N<sub>2</sub>)</i>	0.01 L.min <sup>-1</sup>
<i>Gaz additionnel (Ar)</i>	0.5 – 0.6 L.min <sup>-1</sup>
<i>Résolution</i>	300 (basse résolution)
<i>Type de scan</i>	EScan
<i>Isotopes mesurés</i>	<sup>229</sup> Th, <sup>230</sup> Th, <sup>232</sup> Th, <sup>234</sup> U, <sup>235</sup> U, <sup>238</sup> U
<i>Samples per peak</i>	30
<i>Mass window</i>	10%
<i>Settling time</i>	1 ms
<i>Sample time</i>	27.5 ms   66 ms
<i>Vitesse d'acquisition</i>	1 point.s <sup>-1</sup>   2 points.s <sup>-1</sup>
<i>Mode détecteur</i>	Pulse counting
<i>Filter lens</i>	14-15 V

Tableau III-7 : Résumé des paramètres ICP-MS utilisés pour les expérimentations présentées par la suite.

## IV. Évaluation des biais de mesure

---

Au sein du couplage LA-ICP-MS, des biais de masse et de fractionnement peuvent apparaître le long de la chaîne analytique, de l'échantillonnage même à l'atomisation des particules au sein du plasma, ou même encore, lors du transport des ions jusqu'aux détecteurs. Ces biais constituent encore aujourd'hui un écueil considérable pour les études par LA-ICP-MS et ils limitent parfois l'utilisation de ce couplage. Néanmoins, les sources de ces biais sont désormais relativement bien cernées. Ainsi, un choix judicieux des différents paramètres de fonctionnement du couplage lié à une procédure d'optimisation très régulière et méticuleuse peuvent réduire drastiquement ces biais, voire permettre de s'en affranchir.

### a. Fractionnement élémentaire

Le fractionnement élémentaire, décrit en début de chapitre (voir Chapitre 3 I.a) a été évalué sur une base journalière, lors de la phase d'optimisation de l'appareil, avec le verre de référence NIST 612 contenant autant d'uranium que de thorium. Aussi, il apparaît que le dispositif Lambda 3, utilisé au cours de cette étude, s'avère particulièrement efficace dans la réduction du fractionnement élémentaire, grâce à la durée des impulsions femtosecondes, la production d'un aérosol constitué de particules fines, ou encore, l'utilisation d'une longueur d'onde dans l'UV afin de limiter tout phénomène de chauffe du matériau. Le choix de l'hélium comme gaz vecteur lui aussi apparaît comme avantageux pour minimiser le fractionnement élémentaire.

Les réglages du plasma (puissance, débit du gaz vecteur, du gaz auxiliaire position de la torche) ont donc été réalisés de manière à assurer un rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  systématiquement contraint à une valeur de  $1.00 \pm 0,05$  % pour le NIST 612. En effet ces isotopes ayant quasiment la même abondance isotopique (environ 1), une énergie d'ionisation très proche (6,2 eV pour U, 6,1eV pour Th imposant une efficacité d'ionisation similaire) et des masses proches impliquant que ces isotopes sont en première approximation affectés de manière similaire par l'effet de charge d'espace, le rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  doit être proche de 1.

**b. Mesure du biais de masse**

Comme nous l'avons vu en début de chapitre l'effet de charge d'espace conduit à une transmission différente des ions dans le spectromètre en fonction de leur masse. Si pour des masses proches, la différence est faible, elle peut tout de même avoir une importance lorsque l'on cherche une bonne justesse isotopique.

Ce biais peut être corrigé grâce à la mesure de l'échantillon de référence, permettant de reporter les écarts à la valeur attendue sur l'échantillon dont la concentration est inconnue. Les rapports isotopiques sont alors corrigés selon une loi exponentielle (Russell *et al.*, 1978) comme suit :

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{mesuré}} \times \frac{1}{\left(\frac{M_{234}}{M_{238}}\right)^\beta} \quad \text{Où } \beta = \ln \left( \frac{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{mesuré}}}{\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{certifié}}} \right) \times \frac{1}{\ln\left(\frac{M_{235}}{M_{238}}\right)}$$

Cette loi est applicable à tous les rapports isotopiques déterminés dans le cadre de datations par les séries de l'uranium.

Pour ce faire, la stratégie la plus couramment mise en place, celle adoptée pour notre étude, est la *Sample Standard Bracketting*. Celle-ci consiste tout simplement à intercaler les mesures de standards isotopiques (composition isotopique certifiée) entre les échantillons de composition isotopique inconnue. Le facteur  $\beta$  est alors mesuré lors de l'analyse de chaque standard, moyenné et appliqué à l'échantillon. Cette méthode nécessite donc la mesure très régulière des standards isotopiques afin de pallier une éventuelle variation de ce biais au cours du temps.

Dans le cas des analyses par LA-ICP-MS, deux possibilités sont envisageables pour la correction du biais de masse :

- L'utilisation d'une solution d'uranium certifiée isotopiquement. La solution est alors introduite de la même manière que la solution de blanc (HNO<sub>3</sub> 2 % dans de l'eau ultra pure) lors d'une utilisation du couplage en « plasma humide », entre les ablations. Si la mesure de rapports isotopiques par voie liquide reste bien souvent plus précise que par ablation laser, cette méthode introduit ici un risque de contamination du système comme nous avons pu le souligner avec la configuration « plasma humide ».

- La deuxième possibilité est la correction par l'analyse d'un standard isotopique solide qui est alors ablaté. Idéalement, ce standard doit avoir une matrice aussi proche que possible de celle de l'échantillon considéré (afin de pallier de potentielles différences dans les effets de matrice), être isotopiquement homogène, et avoir des concentrations en uranium proches de celles contenues dans l'échantillon.

Cette seconde possibilité est proche dans sa mise en œuvre des analyses que nous avons réalisées. Toutefois, nous devons alors faire face à une autre difficulté de l'ablation laser : le manque de matériaux de référence respectant les trois conditions susmentionnées. Différents essais d'ablation ont donc été réalisés sur des pastilles de poudres compactées, préparées à partir de calcites préalablement analysées par voie liquide. Cependant, cette démarche a conduit à une augmentation considérable et systématique du fond (d'au moins un facteur 10) à la suite de ces ablations, augmentation probablement due à une pollution du système par la poudre injectée dans celui-ci.

La stratégie finalement choisie a été de mesurer le biais de masse directement à partir des échantillons eux-mêmes. En effet, ces échantillons archéologiques naturels présentent *a priori* un rapport  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  constant, suivant leur abondance naturelle, homogène sur toute la planète. Dès lors, l'utilisation de l'échantillon lui-même comme standard isotopique permet de respecter les spécificités des standards décrites précédemment.

### c. Taux d'oxydes

Tout comme le fractionnement isotopique, le taux d'oxydes formés au sein du plasma, tant pour l'uranium que pour le thorium, a été évalué de manière journalière, à chaque optimisation du couplage, afin de corriger les données. Ce taux reste néanmoins particulièrement bas, grâce à la configuration en « plasma sec » qui limite significativement l'apport d'oxygène dans le plasma. Les valeurs moyennes d'oxydes mesurés sont environ de :

- 0.05 à 0.10 % d'oxydes d'uranium
- 0.1 à 0.15 % d'oxydes de thorium.



d. Sensibilité en abondance

Dans certains cas, des phénomènes de sensibilité en abondance liés aux isotopes les plus abondants, ici  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$ , peuvent être à l'origine d'un signal mesuré sur les masses  $^{234}\text{U}$  et  $^{230}\text{Th}$ . L'utilisation de la *Filter Lens* restreint considérablement cet effet (Prohaska *et al.*, 2014, pp. 77–78).

Pour nos travaux, nous n'avons considéré que la sensibilité en abondance relative à  $^{238}\text{U}$ , car les traitements de signaux mis en place (présentés dans le chapitre 4) impliquent une suppression des pixels présentant un haut niveau de  $^{232}\text{Th}$  (liés à la présence d'argiles).

La sensibilité en abondance liée à  $^{238}\text{U}$ , évaluée à partir d'une solution d'uranium à 1ppm, a été estimée à moins de  $1.10^{-8}$  sur le  $^{230}\text{Th}$ <sup>11</sup>. Considérant un signal en  $^{238}\text{U}$  d'environ 50 000 cps (signal maximum, mais pourtant relativement faible obtenu pour des échantillons archéologiques contenant environ 20 à 30 ppb d'uranium), la part de  $^{230}\text{Th}$  mesurée liée à cette sensibilité en abondance a été calculée comme étant inférieure à 0.0005 cps, soit 3 ordres de grandeur en dessous du bruit de fond mesuré pour cet isotope. Pour ces raisons, la correction de sensibilité en abondance n'a ici pas été prise en compte.

e. Résumé des conditions opératoires et performances

L'optimisation du couplage LA-ICP-MS a été faite sur une base journalière. Cette optimisation implique, dans un premier temps, un réglage des paramètres ICP-MS qui a été réalisé par voie liquide sur une solution certifiée contenant 100 ppt d'indium et d'uranium. Ceci concerne la position de la torche, des lentilles ioniques et des détecteurs. Un long rinçage du système est ensuite effectué, par nébulisation d'une solution de  $\text{HNO}_3$  2 % pendant 40 minutes, puis la solution est retirée afin d'assécher le système au cours des 20 minutes suivantes. Lors de cette étape d'optimisation liquide, la station laser est déjà reliée à l'ICP-MS. Une chambre de nébulisation modifiée permet à la fois la nébulisation de la solution, tout en étant traversée par le tuyau PFA ( $\text{Øint}$  : 1/16 pouce ;  $\text{Øext}$  : 1/8 pouce, longueur 2m) menant les particules ablatées jusqu'au plasma.

---

<sup>11</sup> Cette valeur est probablement sur-estimée en raison de la présence de  $^{230}\text{Th}$  naturel dans la solution, lié à la désintégration de l'uranium.

Une fois le système séché, l'optimisation laser est réalisée, dans les mêmes conditions d'ablation que celles utilisées pour l'imagerie, sur un verre certifié NIST 612. Le tableau III-8 reprend les performances typiques obtenues à la suite de cette optimisation.

<b>Sensibilité /ppb (liquide)</b>	8 à 10 .10 <sup>6</sup> cps (RSD≤1 %)
<b>Blancs</b>	<0.08cps
<b>Fractionnement U/Th</b>	1.00±0,05
<b>Taux d'oxydes</b>	0.05 à 0.10 % d'oxydes d'uranium 0.1 à 0.15 % d'oxydes de thorium
<b>Biais de masse</b>	<1 % par unité de masse atomique

Tableau III-8 : Performances analytiques typiquement obtenues lors des optimisations journalières du couplage fsLAet SF-ICP-MS

## V. Du spectromètre à l'imagerie : méthodologie pour l'imagerie 2D

---

L'imagerie 2D est le résultat de la représentation en deux dimensions de la distribution spatiale des isotopes au sein de l'échantillon, permettant ainsi d'en souligner l'hétérogénéité, par opposition aux techniques d'analyse « totales » (dissolution et analyse liquide).

Une étape préalable à l'imagerie par Fs-LA SF-ICP-MS a été la caractérisation visuelle des échantillons. Les tranches d'échantillon préparées et polies ont, dans un premier temps, été caractérisées à l'aide d'un microscope binoculaire dans le but de cerner la surface optimale où réaliser l'imagerie et, au final, les datations U-Th. Les parties présentant une mauvaise conservation ou des signes de pollution ont été évitées (craquelures, pores dans le cas de coquilles...). Une fois le repérage effectué, un décapage de la surface de quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur a été réalisé à l'aide du faisceau laser. Les éventuelles particules déposées à la surface ont été soufflées grâce à un flux d'argon.

L'imagerie par LA-ICP-MS implique un fonctionnement synchronisé de la station d'ablation et de l'ICP-MS. Pour nos expérimentations, une certaine automatisation des cartographies a pu être développée, afin de multiplier et enchaîner les cartographies réalisées pour un même échantillon. Pour ce faire, l'*Element XR* a été synchronisé avec la station Lambda 3 à l'aide d'un câble trigger permettant la communication entre ces deux systèmes. L'ICP-MS analyse alors chaque ligne de l'image qui sera créée comme étant un échantillon à part entière. Il y a donc autant de fichiers résultants que de lignes composant l'image finale. Ici, nous aurions pu faire le choix simplifié d'enregistrer toutes les lignes d'ablation dans un seul et même fichier ICP-MS. Néanmoins, cette approche nous est apparue limitante dans la mesure où le logiciel lié à l'*Element XR* est limité en termes de taille de fichiers pouvant être créés (limite de 65 536 points par fichiers). Une telle approche aurait donc impliqué une limite en termes de taille de l'image, et du nombre de données acquises (limite du taux d'acquisition et donc de la résolution spatiale finale, et/ou du nombre de masses mesurées).

Afin de réaliser des blancs conjoints à chaque image et de pouvoir les intégrer à celle-ci pour un traitement simplifié (voir *Chapitre 4*), l'ICP-MS commence l'acquisition de données avant l'ablation de l'échantillon. Dans l'exemple présenté en figure III-24, l'ICP-MS a ainsi mesuré les 10 premières lignes de l'image, toutes de mêmes durées, correspondant au blanc. Ce n'est qu'à partir de la 11<sup>ème</sup> ligne que le signal trigger émis par le système laser avertit l'ICP-MS du début de l'ablation de l'échantillon (correspondant à la première ligne pour celui-ci). Ainsi, l'analyse de l'échantillon commence-t-elle alors. Il est toutefois impératif d'avoir évalué

au préalable la durée d'ablation nécessaire à la réalisation de cette première ligne, afin que les fichiers ICP-MS puissent enregistrer le signal du début jusqu'à la fin de la ligne.

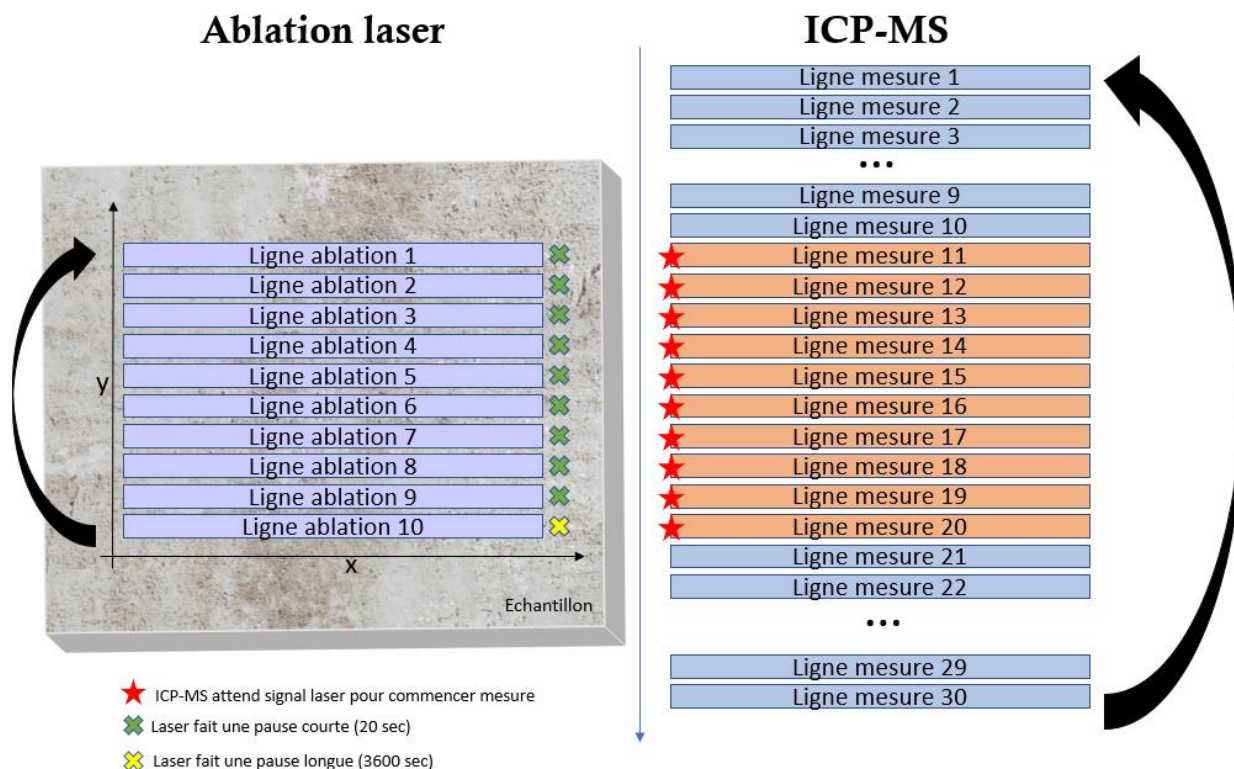


Figure III-24 : Illustration de la synchronisation entre la station laser et l'ICP-MS pour la réalisation de cartographies.

Une fois cette première ligne de l'échantillon ablatée, le laser attend un temps court (généralement une vingtaine de secondes). L'ajout de cette pause avant l'ablation de la ligne suivante permet de prendre en compte le léger décalage existant entre le laser et l'ICP-MS. Une fois le comptage de la 11<sup>ème</sup> ligne achevée (correspondant à la première ligne de l'échantillon), l'ICP-MS attend à nouveau le signal de début d'ablation du laser pour commencer la ligne suivante, et ainsi de suite jusqu'à ce que le laser ait réalisé le nombre total de lignes programmées pour l'ablation de l'échantillon (10 dans l'exemple présenté, mais généralement de plusieurs dizaines voire centaines).

Une fois l'ablation de l'échantillon terminée, l'ICP-MS réitère la mesure du blanc réalisée avant l'ablation, créant ainsi des lignes supplémentaires ; de la sorte, lors du traitement, il est aussi possible de tenir compte du fond après l'ablation et d'évaluer de potentielles dérives

survenues sur la durée de l'expérimentation. Au terme de cette seconde série de blanc, la première image de l'échantillon archéologique en cours d'analyse est terminée. Pratiquement et afin de gagner du temps et augmenter le nombre d'analyses réalisées, une macro VBA a été développée afin de pouvoir personnaliser et répéter la trajectoire du laser.

Ensuite, lorsque l'acquisition d'une image est terminée, le laser effectue une pause longue. À la fin de celle-ci, le faisceau laser revient à l'origine de la trajectoire et est refocalisé en tenant compte de la profondeur atteinte par l'ablation qui a généré l'image 1.

Il est important de souligner ici que, grâce à la macro développée, il est possible de répéter à l'infini une même trajectoire en refocalisant systématiquement le faisceau. Néanmoins, la principale limitation reste le dépôt inévitable (probablement CaO) sur les cônes à l'interface entre le plasma et les lentilles ioniques, résultant en une obstruction progressive de ceux-ci et donc, à une diminution de la transmission. Afin de limiter ce phénomène, les sessions d'analyse n'ont pas excédé une quinzaine d'heures en continu, au bout desquelles les cônes étaient systématiquement nettoyés.

La figure III-25 présente un exemple d'imagerie  $^{238}\text{U}$  obtenue avec le couplage fsLA-SF-ICP-MS, réalisée sur une dent d'auroch issue du site de Nesher Ramla. Les bandes supérieures et inférieures correspondent à la mesure du fond avant et après l'ablation.

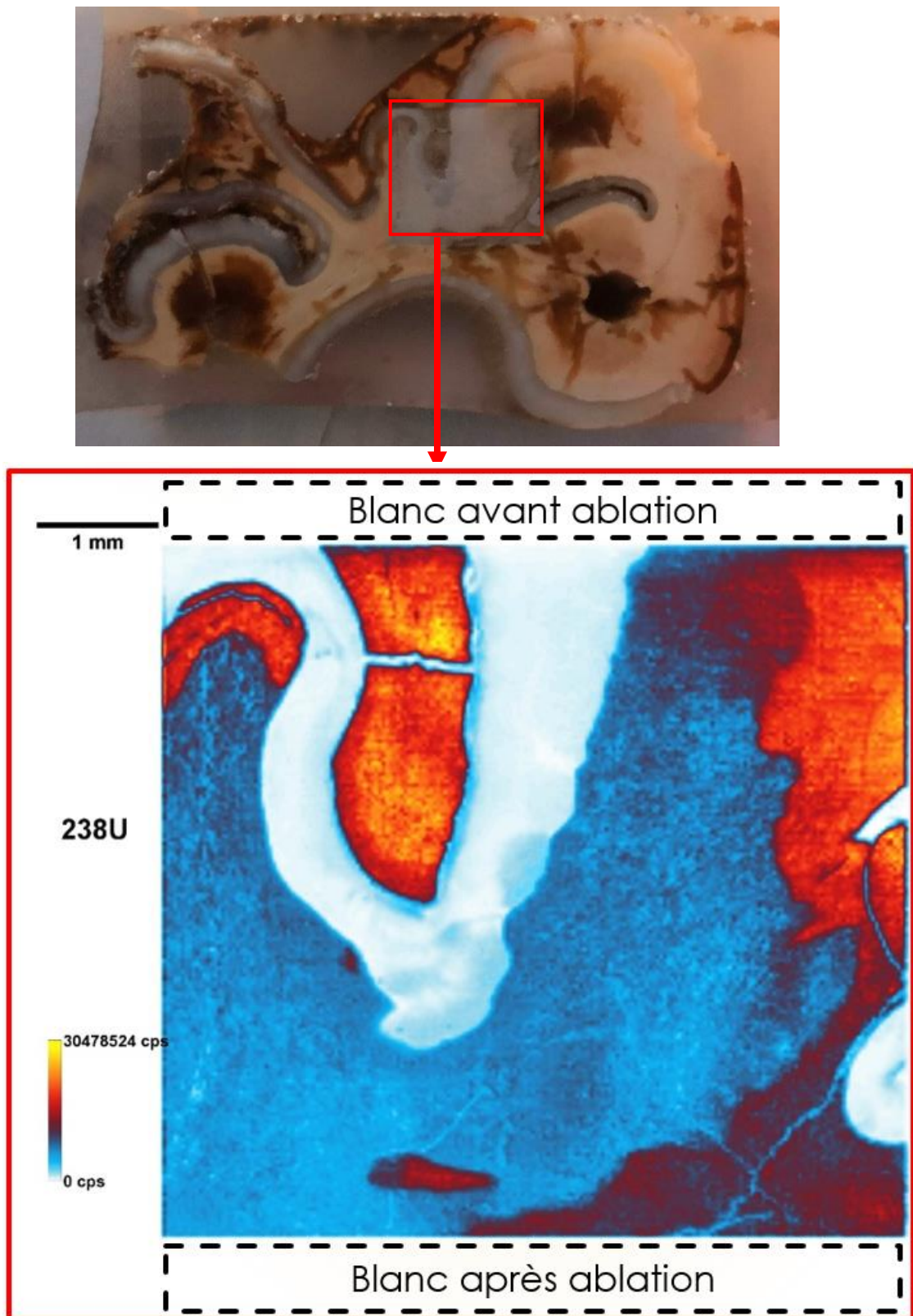


Figure III-25 : Exemple d'une cartographie  $^{238}\text{U}$  obtenue à partir du couplage. La cartographie a été réalisée au sein du rectangle rouge, sur une dent d'Auroch provenant du site de Nesher Ramla. Résolution : 30  $\mu\text{m}$  par pixel.

## VI. Comparaison instrumentale : présentation et performances de l'ICP-MS/MS Agilent 8900

---

Nous nous sommes intéressés au cours de notre étude à la possibilité d'utiliser un autre dispositif pour la mesure d'ultra-traces, à savoir l'ICP-MS triple quadripôle (ICP-MS/MS) récemment acquis par l'IPREM. Aussi, les principaux paramètres et performances analytiques de l'appareil ont été comparés à ceux obtenus avec l'*Element XR*, au regard des besoins propres aux datations par les séries de l'uranium par imagerie ultra-traces.

### a. Présentation de l'Agilent 8900

L'Agilent 8900 est un ICP-MS/MS souvent qualifié, par abus de langage «triple quadripôle» bien qu'il ne compte en réalité que deux quadripôles. Il se distingue d'un ICP-MS quadripolaire conventionnel plus particulièrement par la multiplication de filtres de masse le long du chemin ionique. Un premier filtre en masse (quadripôle Q1 figure III-26) permet la sélection des ions selon leur rapport  $m/z$ . Ces ions sont alors introduits dans une cellule de collision (un octopole), entraînant soit la fragmentation d'ion moléculaire soit l'ajout d'atome sur les ions d'intérêt. Le deuxième quadripôle, placé à la suite de cette cellule de collision, permet une séparation des ions résultants selon leur rapport  $m/z$ , avant la détection de ceux-ci en aval. Cette configuration permet un contrôle accru des interférences et la suppression de celles-ci dans la plupart des cas.

Cet appareil a été développé, dans sa version «semiconducteur» qui équipe le laboratoire dans le but de détecter des ultra-traces, offrant par exemple une sensibilité supérieure au million de cps par ppb, mais également des bruits de fond en dessous de 1cps, et des limites de détection de l'ordre du ppq, voire moins pour les masses supérieures à 80 UMA.

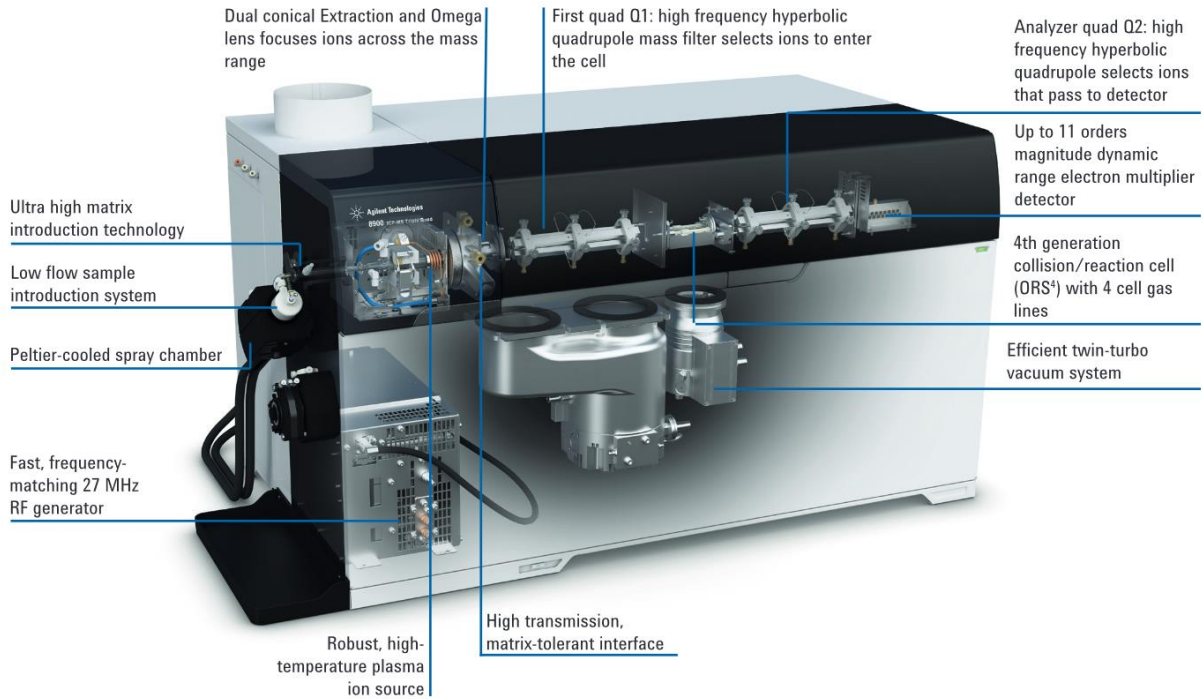


Figure III-26 : Vue en coupe de l'Agilent 8900 (image : Agilent)

### b. Évaluation de la sensibilité

Afin de comparer les sensibilités de l'Agilent 8900 et de l'Element, XR, celles-ci ont été évaluées par voie liquide à l'aide d'une solution de 100 ppt d'uranium. Pour une meilleure comparaison des données, une chambre de nébulisation modifiée a été utilisée afin de relier la cellule d'ablation en amont. Les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau III-9. Après l'optimisation des paramètres de l'Agilent 8900, réglés pour la détection des masses lourdes, la meilleure sensibilité pour les masses de l'uranium et du thorium atteinte est de l'ordre de  $3 \cdot 10^6$  cps/ppb (à comparer à  $8-10 \cdot 10^6$  cps/ppb pour l'Element XR).

<b>Gaz de nébulisation (Ar)</b>	$\sim 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Gaz Makeup (Ar)</b>	$\sim 0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Gaz auxiliaire (N2)</b>	0 <span style="float: right;"><math>9 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}</math></span>
<b>Sensibilité (cps/ppb)</b>	$3 \cdot 10^6$ <span style="float: right;"><math>2 \cdot 10^6</math></span> (Element XR : $8 \text{ à } 10 \cdot 10^6$ )

Tableau III-9 : Paramètres expérimentaux et performances Agilent 8900



Cette sensibilité a été atteinte grâce à l'ajout d'azote avec un débit d'environ  $9\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , mais elle reste tout de même inférieure à la sensibilité de l'*Element XR*.

c. Évaluation des blancs

Les blancs que nous avons réalisés l'ont été en conditions de plasma sec, avec un flux d'hélium traversant la cellule d'ablation avec un débit de  $0.500\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , le gaz de nébulisation (Ar) ayant un débit de  $0,9\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Il s'est avéré lors de nos expérimentations que le potentiel appliqué à la lentille à l'entrée de Q1 (premier quadripôle) jouait un rôle non seulement sur le fond, mais également sur la sensibilité comme nous pouvons le constater sur la figure III-27. Nous avons observé que le compromis offrant le meilleur rapport signal/bruit semble se trouve au tour d'un potentiel de 0.5 V.

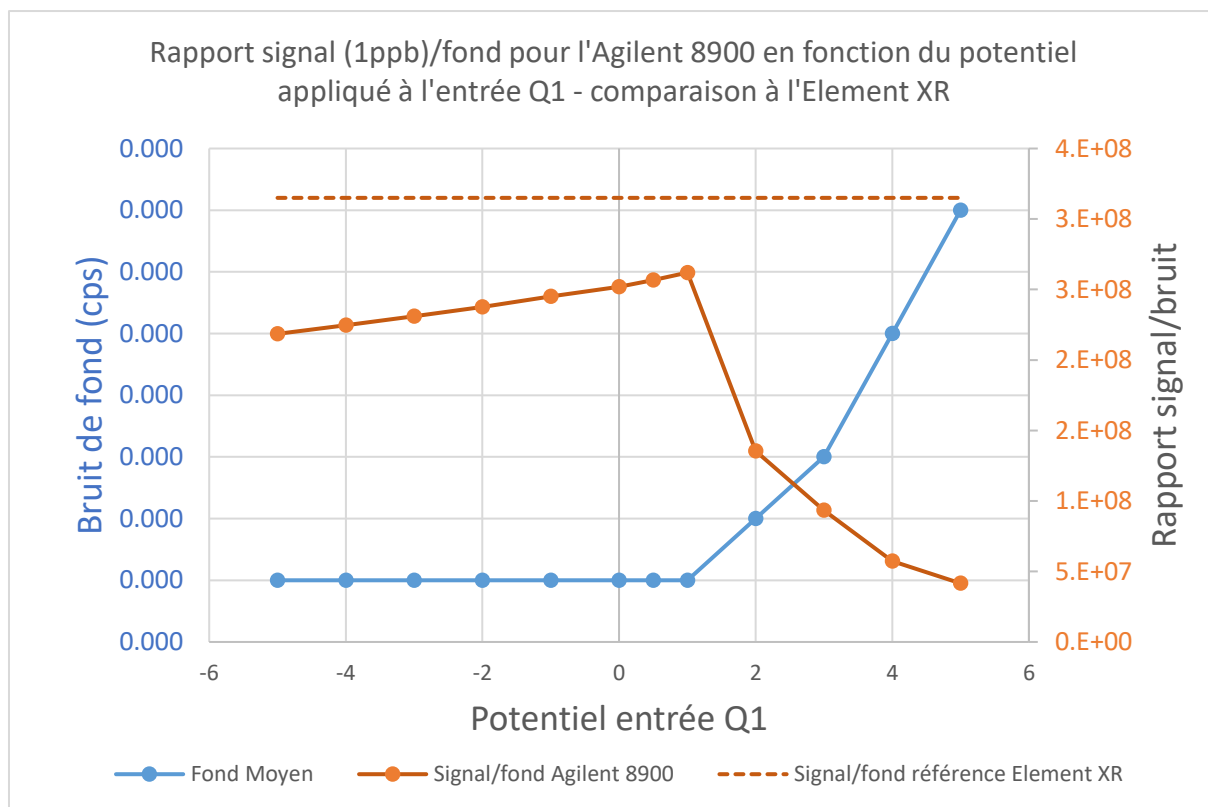


Figure III-27 : Bruit de fond et rapport signal/bruit en fonction du potentiel appliqué à l'entrée Q1.

Dans un deuxième temps, et considérant les modifications du potentiel précédemment évoqué, nous avons comparé les blancs réalisés avec et sans gaz auxiliaire. (tableau III-10)

<i>Masse</i>	<b>230</b>	<b>232</b>	<b>234</b>	<b>235</b>	<b>238</b>
<b>Blanc plasma sec He (cps)</b>	0.009	0.013	0.004	0.007	0.027
<b>Blanc plasma sec He + N<sub>2</sub> (cps)</b>	0.515	0.510	0.504	0.500	0.497

Tableau III-10 : Comparaisons des blancs obtenus avec et sans ajout d'azote au plasma pour l'Agilent 8900.

Il apparait que si l'ajout d'azote permet une légère augmentation de la sensibilité, celle-ci s'accompagne d'une importante hausse du bruit de fond, d'un facteur 57. La qualité de l'azote ajouté ne permet pas d'expliquer cette hausse dans la mesure où celui-ci provient de la même bouteille que celle utilisée pour l'*Element XR*. La raison la plus probable d'une telle hausse du bruit de fond peut être la création d'interférences au sein du plasma, propres aux conditions et à la nature de chaque plasma. Les blancs réalisés sans gaz auxiliaire sont, quant à eux, particulièrement bas et stables, en dessous de 0.01cps.

d. Bilan de la comparaison *Element XR* et *Agilent 8900*

L'*Agilent 8900* semble prometteur à plusieurs égards, notamment dans la résolution des interférences, mais également grâce à ses bruits de fond particulièrement faibles et stables. Néanmoins, le manque de sensibilité de cet instrument face à l'*Element XR* constitue un frein, notamment pour les échantillons les plus pauvres en uranium. Aussi, face à ces constatations, mais aussi en raison d'un manque de recul certain sur cet équipement (qui n'a été installé dans nos locaux qu'en novembre 2020), les expérimentations que nous avons menées sur les matériaux archéologiques ont entièrement été réalisées avec l'*Element XR* selon le protocole présenté précédemment.

## VII. Bilan du chapitre

---

Le couplage singulier de l'ablation femtoseconde à un SF-ICP-MS offre de nombreux avantages pour l'analyse isotopique d'ultra-traces dans les solides. Les performances décrites par ce couplage nous permettent de mesurer quelques attogrammes d'uranium et de thorium, avec des limites de détections atteintes de quelques ppq pour l'uranium et le thorium. Néanmoins, pour arriver à de tels niveaux de détection, une maîtrise et une optimisation de la chaîne analytique sont indispensables afin de pouvoir réaliser les mesures dans des conditions optimales.

Ainsi, au travers des études décrites dans ce chapitre portant sur plusieurs paramètres analytiques touchant tant au système laser qu'à l'ICP-MS, les paramètres du système laser ont pu être optimisés afin de pouvoir réaliser un échantillonnage homogène, alliant sensibilité et robustesse du plasma, notamment grâce à un taux d'ablation limité. Les sources de contamination ont aussi été réduites au maximum (plasma « sec ») et le fond abaissé jusqu'à atteindre des niveaux équivalents au bruit électronique. En parallèle, la sensibilité de l'appareil a pu être décuplée notamment par l'utilisation de la *Jet Interface* et l'ajout d'azote dans le plasma. Les différentes sources de biais de mesure et les stratégies mises en place pour les contenir, et/ou les mesurer, ont été présentées.

Le protocole d'imagerie isotopique ainsi défini dans ce chapitre, et qui a été appliqué à l'ensemble des échantillons archéologiques que nous avons étudiés, est le résultat d'une optimisation minutieuse de chaque aspect de cette chaîne analytique. Celui-ci regroupe les conditions nécessaires pour l'application de la technique Fs-LA SF-ICP-MS à des échantillons particulièrement pauvres en uranium, mais également hétérogènes, à des fins de datation par la méthode U-Th.

## Références bibliographiques

---

- A. Crowe, S., J. Fryer, B., M. Samson, I., E. Gagnon, J., 2003. Precise isotope ratio determination of common Pb using quadrupole LA-ICP-MS with optimized laser sampling conditions and a robust mixed-gas plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 1331–1338. <https://doi.org/10.1039/B303225F>
- Aramendía, M., Resano, M., Vanhaecke, F., 2010. Isotope ratio determination by laser ablation-single collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. General capabilities and possibilities for improvement. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 390–404. <https://doi.org/10.1039/B922856J>
- Claverie, F., Fernández, B., Pécheyran, C., Alexis, J., Donard, O.F.X., 2009. Elemental fractionation effects in high repetition rate IR femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of glasses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 891. <https://doi.org/10.1039/b904134f>
- Claverie, F., Hubert, A., Berail, S., Donard, A., Pointurier, F., Pécheyran, C., 2016. Improving Precision and Accuracy of Isotope Ratios from Short Transient Laser Ablation-Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Signals: Application to Micrometer-Size Uranium Particles. *Anal. Chem.* 88, 4375–4382. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04802>
- Dewalle, P., Vendel, J., Weulersse, J.-M., Hervé, P., Decobert, G., 2011. Influence of Carrier Gas Flow Rate, Laser Repetition Rate, and Fluence on the Size Distribution and Number of Nanoparticles Generated Per Laser Shot During Paint Laser Ablation. *Aerosol Science and Technology* 45, 1429–1440. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.597458>
- Donard, A., 2015. Développements méthodologiques pour l'analyse élémentaire et isotopique de particules nano et micrométriques par couplage ablation laser femtoseconde-ICP MS à secteur magnétique : conception et validation de signaux transitoires brefs en vue de leur application dans le contexte de la lutte contre la prolifération nucléaire. Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau.
- Donard, A., Pottin, A.-C., Pointurier, F., Pécheyran, C., 2015. Determination of relative rare earth element distributions in very small quantities of uranium ore concentrates using femtosecond UV laser ablation – SF-ICP-MS coupling. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30, 2420–2428.
- Donnet, C., Granier, J., Vergé, G., Bleu, Y., Reynaud, S., Vocanson, F., 2019. 2D reproduction of the face on the Turin Shroud by infrared femtosecond pulse laser processing. *Appl. Opt.*, AO 58, 2158–2165. <https://doi.org/10.1364/AO.58.002158>
- Douthitt, C.B., 2008. Commercial development of HR-ICPMS, MC-ICPMS and HR-GDMS. *J. Anal. At. Spectrom.* 23, 685. <https://doi.org/10.1039/b800341f>
- Durrant, S.F., 1994. Feasibility of improvement in analytical performance in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) by addition of nitrogen to the argon plasma. *Fresenius J Anal Chem* 349, 768–771. <https://doi.org/10.1007/BF00325655>
- Eggins, S.M., Kinsley, L.P.J., Shelley, J.M.G., 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science* 127–129, 278–286. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00643-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00643-0)
- Fietzke, J., Frische, M., 2015. Experimental evaluation of elemental behavior during LA-ICP-MS: influences of plasma conditions and limits of plasma robustness. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 234–244. <https://doi.org/10.1039/C5JA00253B>

- González, J., Dundas, S.H., Liu, C.Y., Mao, X., Russo, R.E., 2006. UV-femtosecond and nanosecond laser ablation-ICP-MS: internal and external repeatability. *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 778–784. <https://doi.org/10.1039/B603492F>
- Gonzalez, J.J., Liu, C., Wen, S.-B., Mao, X., Russo, R.E., 2007. Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements. *Talanta* 73, 567–576. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.04.029>
- Gray, A.L., 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst* 110, 551. <https://doi.org/10.1039/an9851000551>
- Grijalba Marijuan, N., 2017. Contrefaçon du vin : développement de méthodes d'analyse multifactorielles rapides et non destructives pour l'authentification des bouteilles par des techniques spectrochimiques couplées à un rayonnement laser (These de doctorat). Pau.
- Grün, R., Eggins, S., Kinsley, L., Moseley, H., Sambridge, M., 2014. Laser ablation U-series analysis of fossil bones and teeth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 416, 150–167. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2014.07.023>
- Guillong, M., Günther, D., 2002. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma- mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 831–837. <https://doi.org/10.1039/B202988J>
- Günther, D., Hattendorf, B., 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, Trace-metal analysis* 24, 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.017>
- Hattendorf, B., Latkoczy, C., Günther, D., 2003. Laser ablation-ICPMS. *Anal Chem* 341A-347A.
- Hirata, T., Nesbitt, R.W., 1995. U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2491–2500. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00144-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00144-1)
- Horn, I., Günther, D., 2003. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science* 207, 144–157. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01324-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01324-7)
- Hubert, A., Claverie, F., Pécheyran, C., Pointurier, F., 2014. Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. <https://doi.org/10.1016/J.SAB.2013.12.007>
- Koch, J., Wälle, M., Schlamp, S., Rösgen, T., Günther, D., 2008. Expansion phenomena of aerosols generated by laser ablation under helium and argon atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63, 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.11.013>
- Liu, C., Mao, X.L., Mao, S.S., Zeng, X., Greif, R., Russo, R.E., 2004. Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass: Particulate and ICPMS Measurements. *Anal. Chem.* 76, 379–383. <https://doi.org/10.1021/ac035040a>
- Lord, C., Tabouret, H., Claverie, F., Pécheyran, C., Keith, P., 2011. Femtosecond laser ablation ICP-MS measurement of otolith Sr:Ca and Ba:Ca composition reveal differential use of freshwater habitats for three amphidromous Sicyopterus (Teleostei: Gobioidae: Sicydiinae) species. *J Fish Biol* 79, 1304–1321. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8649.2011.03112.x>
- Luo, T., Ni, Q., Hu, Z., Zhang, W., Shi, Q., Günther, D., Liu, Y., Zong, K., Hu, S., 2017. Comparison of signal intensities and elemental fractionation in 257 nm femtosecond LA-ICP-MS using He and Ar as carrier gases. *J. Anal. At. Spectrom.* 32, 2217–2225. <https://doi.org/10.1039/C7JA00190H>

- Možná, V., Pisonero, J., Holá, M., Kanický, V., Günther, D., 2006. Quantitative analysis of Fe-based samples using ultraviolet nanosecond and femtosecond laser ablation-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21, 1194–1201. <https://doi.org/10.1039/B606988F>
- Müller, W., Shelley, M., Miller, P., Broude, S., 2009. Initial performance metrics of a new custom-designed ArF excimer LA-ICPMS system coupled to a two-volume laser-ablation cell. *J. Anal. At. Spectrom.* 24, 209–214. <https://doi.org/10.1039/B805995K>
- Novotny, I., Farinas, J.C., Jia-liang, W., Poussel, E., Mermet, J.-M., 1996. Effect of power and carrier gas flow rate on the tolerance to water loading in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51, 1517–1526. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01522-4](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01522-4)
- O'Connor, C., Sharp, B.L., Evans, P., 2006. On-line additions of aqueous standards for calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: theory and comparison of wet and dry plasma conditions. *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 556. <https://doi.org/10.1039/b600916f>
- Poitrasson, F., d'Abzac, F.-X., 2017. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma source mass spectrometry for elemental and isotopic analysis: are ultrafast lasers worthwhile? *J. Anal. At. Spectrom.* 32, 1075–1091. <https://doi.org/10.1039/C7JA00084G>
- Poitrasson, F., Mao, X., Mao, S.S., Freydier, R., Russo, R.E., 2003. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Anal. Chem.* 75, 6184–6190. <https://doi.org/10.1021/ac034680a>
- Prohaska, T., Irrgeher, J., Zitek, A., Jakubowski, N. (Eds.), 2014. *Sector Field Mass Spectrometry for Elemental and Isotopic Analysis: New Developments in Mass Spectrometry.* Royal Society of Chemistry, Cambridge. <https://doi.org/10.1039/9781849735407>
- Ronzani, A.-L., 2019. Étude du couplage ablation laser - ICP-MS pour la détection des activités nucléaires ; application à l'analyse de microparticules d'uranium (These de doctorat). Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie.
- Russell, W.A., Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A., 1978. Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 1075–1090. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(78\)90105-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90105-9)
- Russo, R., 2002. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta* 57, 425–451. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00053-X)
- Sesi, N.N., Mackenzie, A., Shanks, K.E., Yang, P., Hieftje, G.M., 1994. Fundamental studies of mixed-gas inductively coupled plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 49, 1259–1282. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(94\)80108-8](https://doi.org/10.1016/0584-8547(94)80108-8)
- Shen, C.-C., Lawrence Edwards, R., Cheng, H., Dorale, J.A., Thomas, R.B., Bradley Moran, S., Weinstein, S.E., Edmonds, H.N., 2002. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology* 185, 165–178. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00404-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00404-1)
- Spooner, P.T., Chen, T., Robinson, L.F., Coath, C.D., 2016. Rapid uranium-series age screening of carbonates by laser ablation mass spectrometry. *Quaternary Geochronology* 31, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.10.004>
- Strickland, D., Mourou, G., 1985. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications* 56, 219–221. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(85)90120-8)

- Tanner, S.D., 1992. Space charge in ICP-MS : calculation and implications. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 47, 809–823. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(92\)80076-S](https://doi.org/10.1016/0584-8547(92)80076-S)
- Van Malderen, S.J.M.V., Managh, A.J., Sharp, B.L., Vanhaecke, F., 2016. Recent developments in the design of rapid response cells for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and their impact on bioimaging applications. *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 423–439. <https://doi.org/10.1039/C5JA00430F>
- Wälle, M., Koch, J., Flamigni, L., Heiroth, S., Lippert, T., Hartung, W., Günther, D., 2009. Detection efficiencies in nano- and femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* 64, 109–112. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.10.021>

# **Chapitre IV : Datations U-Th par imagerie fsLA-SF-ICP-MS : Traitement des données et validation de la méthode**

La méthodologie décrite dans le chapitre 3 et l'optimisation du couplage FsLA SF-ICP-MS permettent la production d'images isotopiques, même pour des échantillons ayant des teneurs très faibles (de l'ordre de l'attogramme). Ces images rendent compte de la répartition en deux dimensions des isotopes de l'uranium et du thorium au sein de matériaux complexes.

L'objectif de ce chapitre est de comprendre comment il est possible d'obtenir des âges U-Th en appliquant un traitement spécifique aux images obtenues par fsLA-ICP-MS. Nous montrerons aussi l'efficacité de ce traitement en l'appliquant à des échantillons caractérisés par ailleurs. Nous verrons que cela implique de définir des régions d'intérêt en vue de la production de données intermédiaires, permettant au final le calcul d'un âge. Nous montrerons aussi comment ces données permettent d'évaluer la cohérence des résultats ainsi que leur précision et leur justesse.

Les règles de base ainsi que des généralités propres au traitement d'images seront exposées dans une première partie. Nous décrirons ensuite les différentes étapes mises en place (traitement initial, identification et sélection des régions d'intérêt, corrections et calculs finaux). Enfin, nous discuterons la validité du protocole expérimental en l'appliquant à des échantillons de référence ayant déjà fait l'objet d'une datation par une autre approche (U-Th par voie liquide).

## **I. Traitement d'image : généralités**

---

Une image peut être définie comme une représentation d'un objet dans un plan (deux dimensions). Mais cet objet, qui est devenu en quelques dizaines d'années un support d'information incontournable dans de nombreuses disciplines (médecine, astronomie, physique...), peut aussi constituer aujourd'hui un outil d'analyse.



Dans le cas d'un signal acquis par LA-ICPMS, l'image traduit un phénomène physico-chimique (c'est-à-dire la répartition de l'uranium et du thorium au sein d'un matériau), le rendant ainsi directement observable par l'œil humain. De plus, l'image étant un archivage de l'information, toute analyse de celle-ci est nécessairement postérieure à son acquisition. D'autre part, aucune limitation n'existe dans le traitement du signal de la répartition des radioéléments : il est en effet toujours possible, en revenant à l'image de base, de réaliser un nouveau traitement en appliquant de nouveaux critères propres à cette dernière. Par exemple, une cartographie relativement large d'un échantillon archéologique permettra de traiter différemment des zones distinctes de l'échantillon (sans besoin d'expérimentations supplémentaires).

a. Pourquoi un traitement d'image ?

Le traitement d'image a pour objectif d'extraire des informations pertinentes qui permettront une interprétation de l'objet étudié (Bolon *et al.*, 1995a; Zhang, 1996). Un traitement adapté doit donc permettre de faire ressortir de l'information non visible au premier abord (Boccaro *et al.*, 2004). Dans notre cas, c'est la complexité des phénomènes d'incorporation de l'uranium et du thorium, que d'autres approches ne peuvent transcrire, que nous chercherons à mettre en évidence.

Bolon *et al.* (1995) distinguent deux niveaux de traitement et d'analyse d'image :

- Le traitement de « bas-niveau » : celui-ci s'attache à des opérations au niveau des pixels eux-mêmes, sans considération directe de la réalité que ceux-ci représentent. Par définition, ce genre de traitement est donc majoritairement lié à un jeu de données numériques. Il s'agit par exemple de faire apparaître des contours (en comparant par exemple les pixels aux valeurs élevées à ceux qui ont des valeurs faibles), même s'ils ne correspondront peut-être pas à la réalité.
- Le traitement de « haut-niveau » : ce traitement est de nature interprétatif dans la mesure où il est lié à l'objet représenté dans l'image. Dans le cas d'une pomme par exemple, le traitement de « haut-niveau » doit permettre d'identifier l'ensemble des pixels représentant la pomme : il y a donc une réelle interprétation symbolique des pixels.

Dans le cadre du traitement des images isotopiques, ces deux approches vont se compléter. En effet, un traitement purement mathématique (bas-niveau) ne peut être mis en place seul en ignorant la réalité de ce que traduit l'image, à savoir, par exemple, la présence des

différents tissus constituant une dent, ou encore celle de strates potentiellement identifiables au sein de spéléothèmes.

b. Les étapes du traitement d'image

La première étape du processus de traitement est assez intuitive puisqu'il s'agit de reconnaître les objets constituant l'image. Pour les échantillons que nous avons analysés, elle consiste d'abord à différencier la zone représentant l'échantillon de celles où a été mesuré le fond instrumental (mesures obtenues avant que le laser ne commence à tirer, et après l'ablation). Ensuite, il s'agit de comprendre la morphologie de l'échantillon (identifier les différents tissus pour les dents, les strates pour un spéléothème, la morphologie d'une coquille...) en nous aidant d'images photographiques de ces mêmes échantillons.

Une segmentation est ensuite réalisée afin de délimiter différentes zones (Zhang and Gerbrands, 1994) que nous nommerons par la suite « régions d'intérêt » (ou ROI en anglais pour *Region Of Interest*). Ces régions sont définies comme un ensemble de pixels (éléments constituant l'image, de l'expression *PICTure ELe ment*), connexes et présentant des propriétés communes comme l'intensité. Cette segmentation de l'image en ROI s'apparente donc à un sous-échantillonnage du matériau.

Si la technique de segmentation est très largement utilisée dans le traitement d'image (Bolon *et al.*, 1995a; Cheng *et al.*, 2001; Sezgin and Bülent Sankur, 2004; Zhang, 1996), il n'y a pas de technique unique pour la création de ROI. La segmentation dépend en effet des critères définis par l'opérateur et leur validité ne pourra être évaluée que sur la qualité et la cohérence des résultats obtenus après le traitement des données (Bolon *et al.*, 1995b). Ceci peut sembler problématique, mais n'oublions pas que le traitement peut toujours être repris, en repartant des images acquises initialement.

Notons aussi que différents prétraitements sont souvent utilisés pour simplifier la segmentation : lissage, réduction du bruit ou renforcement du contraste...

L'approche que nous avons appliquée est présentée dans la partie suivante et prend en compte les différentes considérations évoquées ci-dessus. Le but est l'identification de ROI adaptées aux datations par les séries de l'uranium, c'est à dire où s'appliquent les postulats de base de cette méthode de datation (décrits en chapitre 2). Par opposition, nous cherchons aussi

systématiquement à mettre en évidence (si elles existent dans l'échantillon) les zones montrant des signes de contamination et/ou de lessivage.

## II. Traitement de l'imagerie U-Th

---

Le traitement présenté a entièrement été réalisé à l'aide du logiciel libre et à code source ouvert *ImageJ* (Abràmoff *et al.*, 2004; Rasband, 1997). Afin de faciliter le traitement des données, mais aussi de le rendre plus rapide, une macro-commande a été codée en Java. Celle-ci reprend toutes les étapes qui sont décrites dans cette partie, et permet la réalisation des calculs développés dans la partie Chapitre IV-III. *Calculs finaux et corrections*. Tous les rapports donnés dans ce chapitre sont des rapports d'activité, sauf cas contraires qui seront alors explicitement précisés.

### a. Traitement initial des données : reconstitution des images et pré-traitements

#### 1) *Reconstitution des images*

La première étape du traitement de données est la reconstitution des images à partir des signaux temporels acquis par l'ICP-MS.

Pour chaque radioélément, à chaque point d'une ligne enregistrée par l'ICP-MS est associé un pixel d'une ligne de l'image produite, horizontalement. Les lignes sont donc ajoutées les unes à la suite des autres verticalement, formant finalement la matrice de l'image (en 2D) du radioélément considéré. La même opération est répétée pour chaque isotope, résultant en la production d'autant d'images isotopiques que d'isotopes mesurés (figure IV-1).

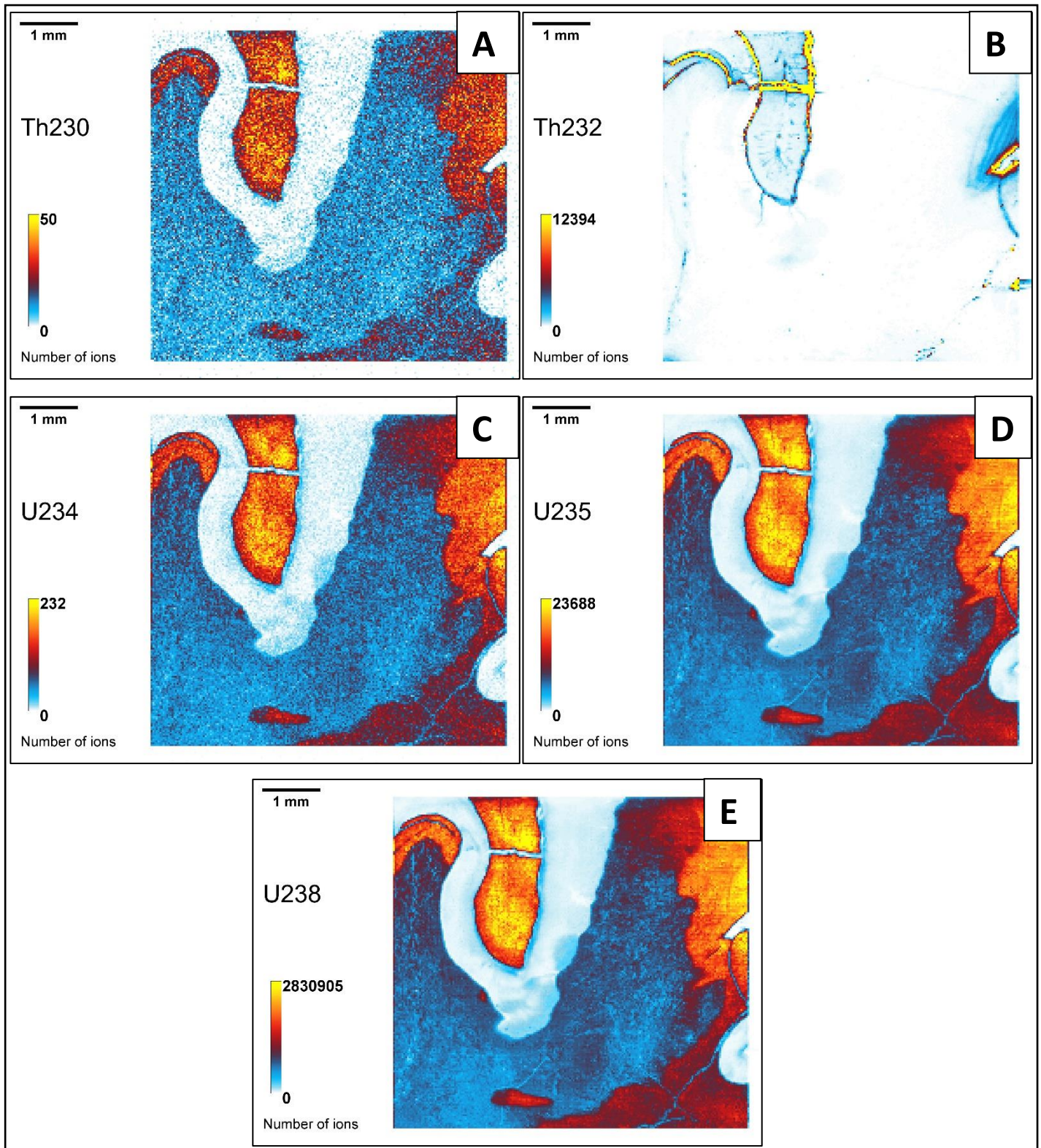


Figure IV-1 : Images isotopiques d'une dent d'auroch (NR19T9c) provenant du site de Nesher Ramla, Israël. Résolution  $30\ \mu\text{m}$   
 A : image du  $^{230}\text{Th}$  ; B : image du  $^{232}\text{Th}$  ; C : image du  $^{234}\text{U}$  ; D : image du  $^{235}\text{U}$  ; E : image du  $^{238}\text{U}$ . L'échelle de couleurs reflète le nombre d'ions comptés.

Les systèmes d'imagerie numérique aboutissent généralement à la production de pixels carrés. Les paramètres d'acquisition définis sur le spectromètre de masse (décrits dans le chapitre 3.III.e) offrent un taux d'acquisition de 1 point/seconde dans le cas d'un comptage « long ». Les paramètres laser associés à ce taux d'acquisition conduisent à l'enregistrement d'un point de mesure pour chaque surface ablatée de 30 x 30 µm. Les pixels sont donc de forme carrée. Dans ces conditions, il n'y a par conséquent pas de déformation de l'image.

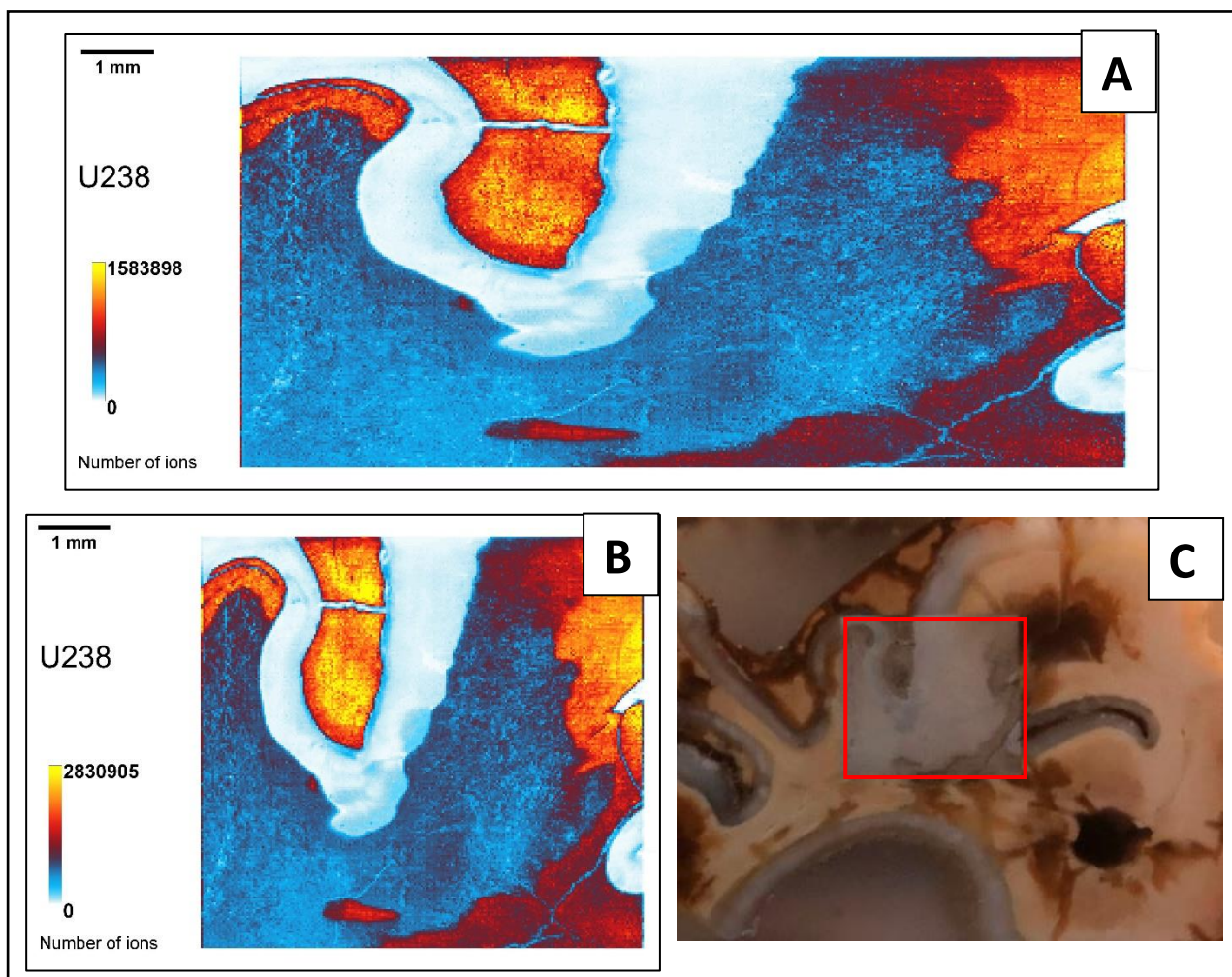


Figure IV-2: Impact du binning sur les images isotopiques d'une dent d'auroch (NR19T9c) issue du site de Nesher Ramla, Israël.  
Résolution : 30 µm.

A : image déformée, sans binning ; B : Image reproporctionnée par binning (de 2) ; C : Photo de la fenêtre d'ablation.

Néanmoins, dans le cas d'un taux d'acquisition plus élevé, de 2 points/seconde, comme cela est le cas pour les matériaux aux plus fortes teneurs en uranium, les paramètres laser restant inchangés, la surface ablatée correspondant à un point de mesure est diminuée de moitié. Un pixel correspond alors à une surface ablatée de 15 x 30 µm, et même si à l'écran il s'affiche comme un petit carré, il représente en réalité une zone rectangulaire. Ce phénomène peut s'avérer problématique dans le traitement d'image, plus particulièrement lors de l'utilisation de

filtres opérant sur les pixels (cas des filtres lissants), car ces filtres agissent de la même manière dans les deux dimensions. Ainsi, si l'image représente de manière déformée la réalité de l'objet (pixel correspondant à  $15 \times 30 \mu\text{m}$ ), l'application du filtre déformera davantage encore les données qui seront dès lors plus exaltées dans une dimension que dans l'autre.

La solution à ce problème est de repositionner les pixels. Ici, la stratégie choisie est de grouper les pixels deux à deux horizontalement par une opération de *binning* (regroupement) (figure IV-2). Ainsi, les intensités liées à chacun des pixels initiaux sont sommées deux à deux, créant fictivement un temps d'intégration ICP-MS plus long (1 seconde), tout en évitant un trop grand décalage temporel entre la mesure effective des différents isotopes (2 mesures/seconde) du fait de la détection séquentielle de l'ICPMS. Ce procédé aboutit ainsi à des pixels correspondant à une surface unitaire de  $30 \times 30 \mu\text{m}$ .

## 2) *Identification des différents composants de l'image*

La reconnaissance des différentes composantes de l'image est essentielle afin de proposer un traitement adapté et prenant en compte les spécificités des matériaux.

La première phase est d'identifier la zone de l'image correspondant à la mesure du bruit de fond (voir chapitre 3-V), par opposition à celle représentant la surface de l'échantillon ablaté.

Ensuite, les différents tissus sont identifiés. À titre d'exemple, la figure IV-3 montre des cartographies obtenues sur une dent d'auroch provenant du site de Neshar Ramla. Les différentes composantes de la dent présentent en effet des propriétés et des comportements vis-à-vis des incorporations et des pollutions en uranium et thorium différents. Ceci est lié notamment à leur porosité et leur densité différentes (Grün *et al.*, 1988). Ici, le traitement de l'image permet de scinder les différents tissus, offrant alors la possibilité de les étudier indépendamment. Par exemple, l'extraction de la zone représentant la répartition de  $^{238}\text{U}$  au sein de l'émail (figure IV-3 B) permet de mieux appréhender les variations spatiales de cet isotope dans cette zone où les teneurs sont faibles (sans cela, cette zone apparaîtrait relativement homogène par contraste avec les valeurs environ dix fois plus élevées des tissus avoisinants).

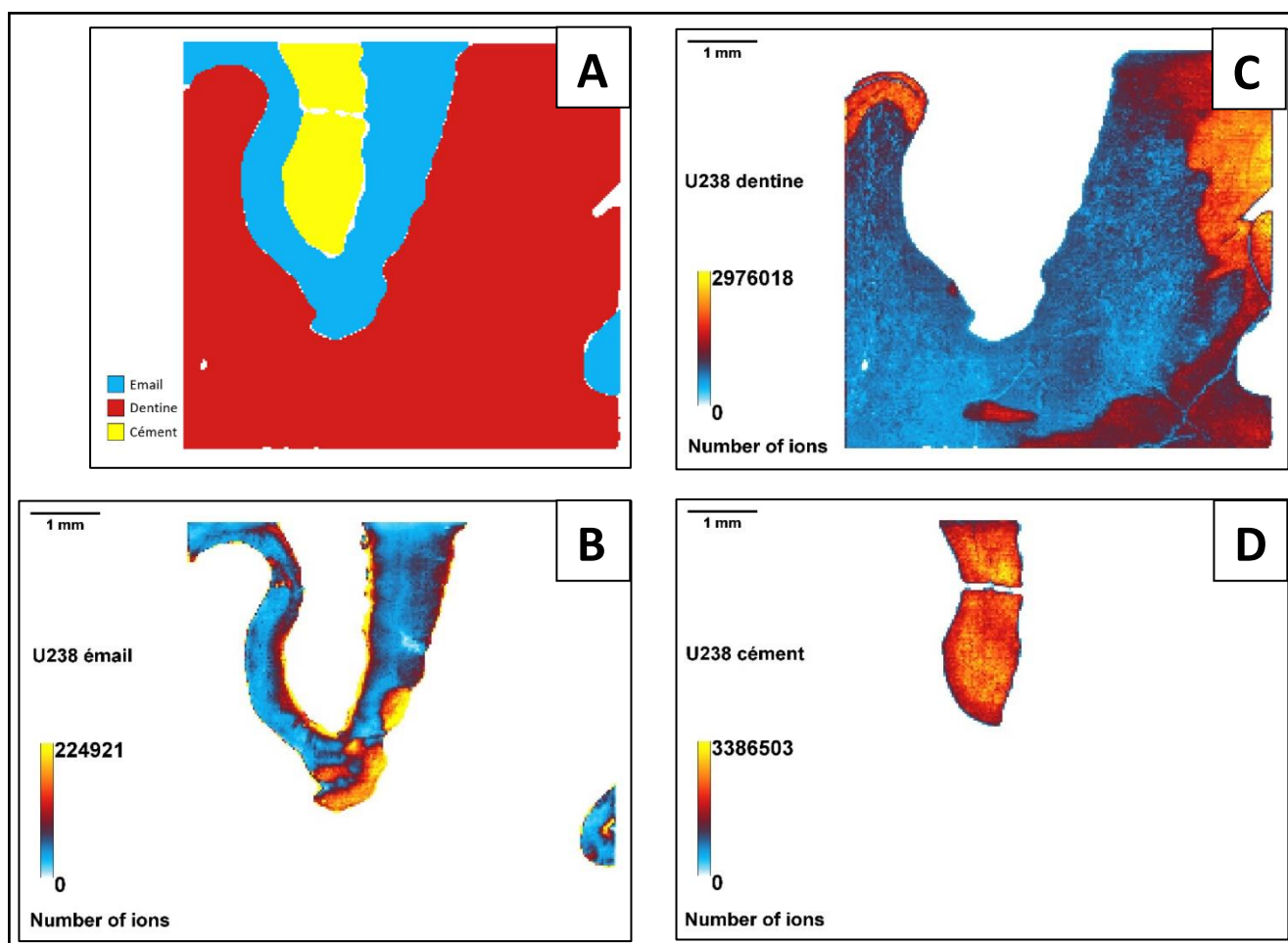


Figure IV-3: Décomposition de l'image de l'isotope  $^{238}\text{U}$  selon les composantes principales de la dent de Neshar Ramla (NR19T9c)  
 A : Vision schématique de la décomposition ; B : Email extrait de l'image isotopique ; C : Dentine extraite de l'image isotopique ; D : Cément extrait de l'image isotopique

Le deuxième exemple présenté en figure IV-4 est la cartographie d'une tranche de coquille d'œuf d'autruche provenant du site de Misliya en Israël. Là encore, ces cartographies (notamment les teneurs en uranium et thorium) peuvent être corrélées avec les différentes composantes de la coquille (figure IV-4 B), à savoir la zone des cônes (figure IV-4 E et F) et celle de palissades (figure IV-4 G et H). Dans cet exemple, ces deux zones, bien qu'exposées à un environnement similaire, présentent des caractéristiques (teneurs en uranium et contaminations en thorium) différentes. L'histoire de leur incorporation en uranium et thorium peut alors différer, justifiant un traitement indépendant de chacune de ces zones.

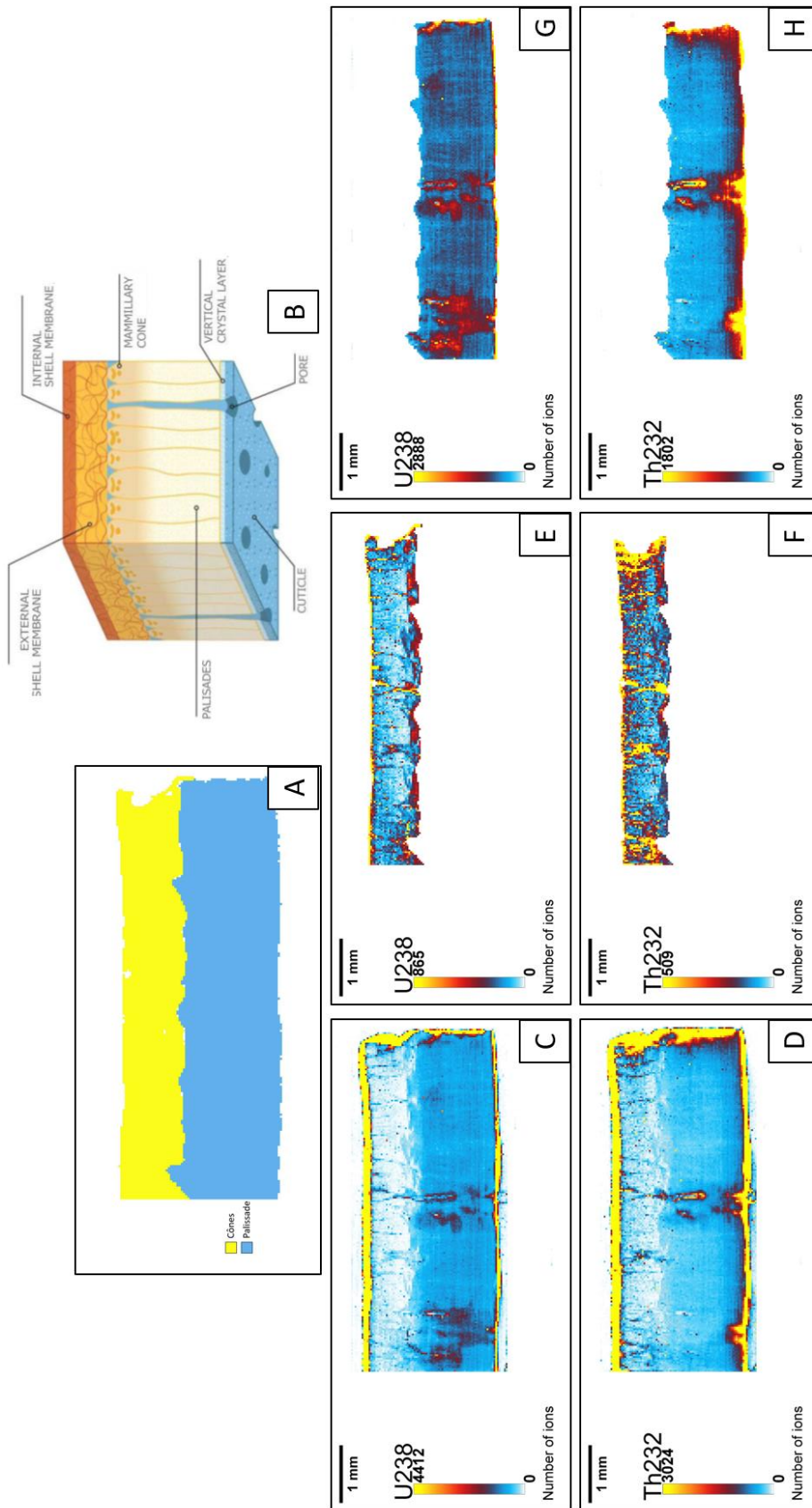


Figure IV-4 : Décomposition de l'image de l'isotope  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  selon les composantes principales de la coquille d'œuf d'autruche du site de Misliya, Israël (MS19OES1), Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

A : Vision schématique de la décomposition réalisée ; B : Schéma d'une vue en coupe des différentes couches constituant un œuf (d'après Hincke et al., 2012) ; C : Image du  $^{238}\text{U}$  ; D : Image du  $^{232}\text{Th}$  ; E : Zone des cônes extraite de l'image du  $^{238}\text{U}$  ; F : Zone des cônes extraite de l'image du  $^{232}\text{Th}$  ; G : Zone des palissades extraite de l'image du  $^{238}\text{U}$  ; H : Zone des palissades extraite de l'image du  $^{232}\text{Th}$



L'imagerie isotopique présente donc l'indéniable avantage de permettre une réelle identification des composantes du matériau, et de les traiter séparément à un niveau de résolution difficilement atteignable avec les protocoles usuels de datation U-Th.

### 3) *Réduction du bruit de l'image et lissage des données*

Les images isotopiques présentées ici traduisent la détection de l'ICP-MS au cours du temps. Comme tout signal, celui-ci est soumis à des fluctuations statistiques qui peuvent être assimilées à un bruit, se superposant à l'image non bruitée que nous aurions aimé acquérir.

Ce bruit est d'autant plus impactant qu'il concerne les faibles signaux, notamment celui de l'isotope le moins abondant  $^{230}\text{Th}$ . En effet, le signal  $^{230}\text{Th}$  détecté pour de faibles concentrations en  $^{238}\text{U}$  (de l'ordre de la dizaine de ppb (ng/g) ou moins) est discontinu, car la probabilité qu'un ion de masse nominale 230 atteigne le détecteur est faible. Concrètement, pour cette masse, le signal est soit nul, soit traduit la détection d'un ou plusieurs ions lors de l'intervalle de temps correspondant à la mesure d'un pixel (figure IV-5). Dans cet exemple, chaque pixel correspondant à la mesure de la masse 230 durant 55 ms, le signal d'un ion compté par le détecteur correspond à une valeur de 18 coups par seconde (cps). Les acquisitions faites au cours du temps d'analyse sont donc des multiples de ce facteur qui quantifie le détecteur et sont liées aux paramètres de mesure, notamment aux temps d'acquisition choisis dans le chapitre 3-III.e. .

Compte tenu de ce bruit et du fait que la valeur du signal d'un pixel soit discrète voire nulle, il n'est pas envisageable d'opter pour une analyse qui se fonderait sur la valeur des pixels pris individuellement. En effet, une telle approche mettrait surtout en avant les fluctuations statistiques, mais aucunement les variations isotopiques. La deuxième difficulté d'une approche fondée sur la valeur des pixels concernerait le calcul des rapports isotopiques, notamment pour le  $^{230}\text{Th}$  qui présente souvent des valeurs de pixel nulles, ce qui amènerait à de rapports infinis ou nuls.

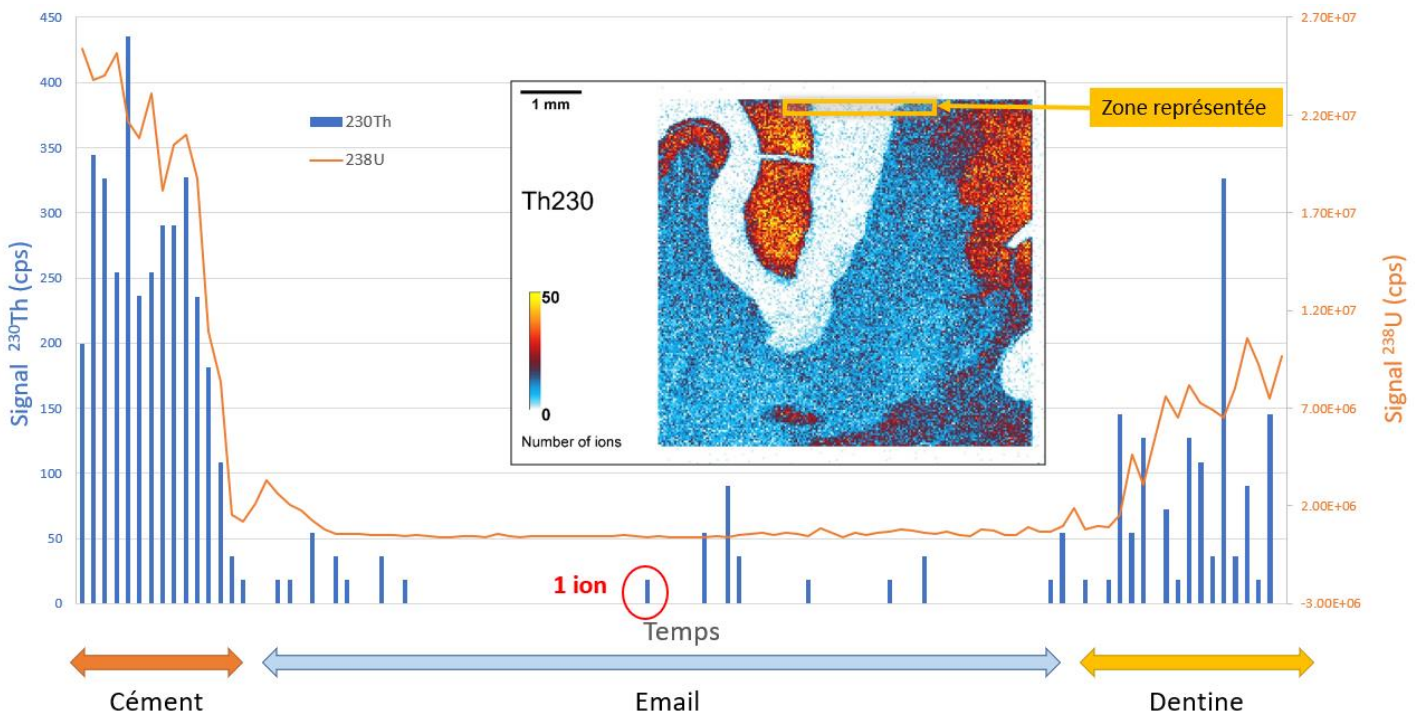


Figure IV-5 : Signaux du  $^{230}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au cours du temps : extrait de la première ligne d'ablation.

Ce phénomène est observable sur la figure IV-6 présentant les rapports (pixel par pixel) des images d'isotopes (donnés en rapports d'activités). Nous constatons ainsi que le rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) semble globalement homogène, bien que légèrement bruité, au sein de la dentine et du ciment, tissus qui présentent les plus fortes teneurs en uranium et donc une bonne statistique de comptage. En parallèle, ce rapport est également homogène dans l'émail, mais il est bien plus bruité en raison d'une grande amplitude entre les valeurs extrêmes représentées. Cette différence de statistique de comptage influe alors grandement sur la dispersion des données : le rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) présente un écart-type relatif (RSD = *Relative Standard Deviation*) de près de 20 % dans les tissus aux fortes teneurs en uranium (cément et dentine, 10 à 20 ppm de  $^{238}\text{U}$ ), contre plus de 70 % pour un tissu aux teneurs plus faibles (émail, de 0.2 à 0.9 ppm de  $^{238}\text{U}$ ).

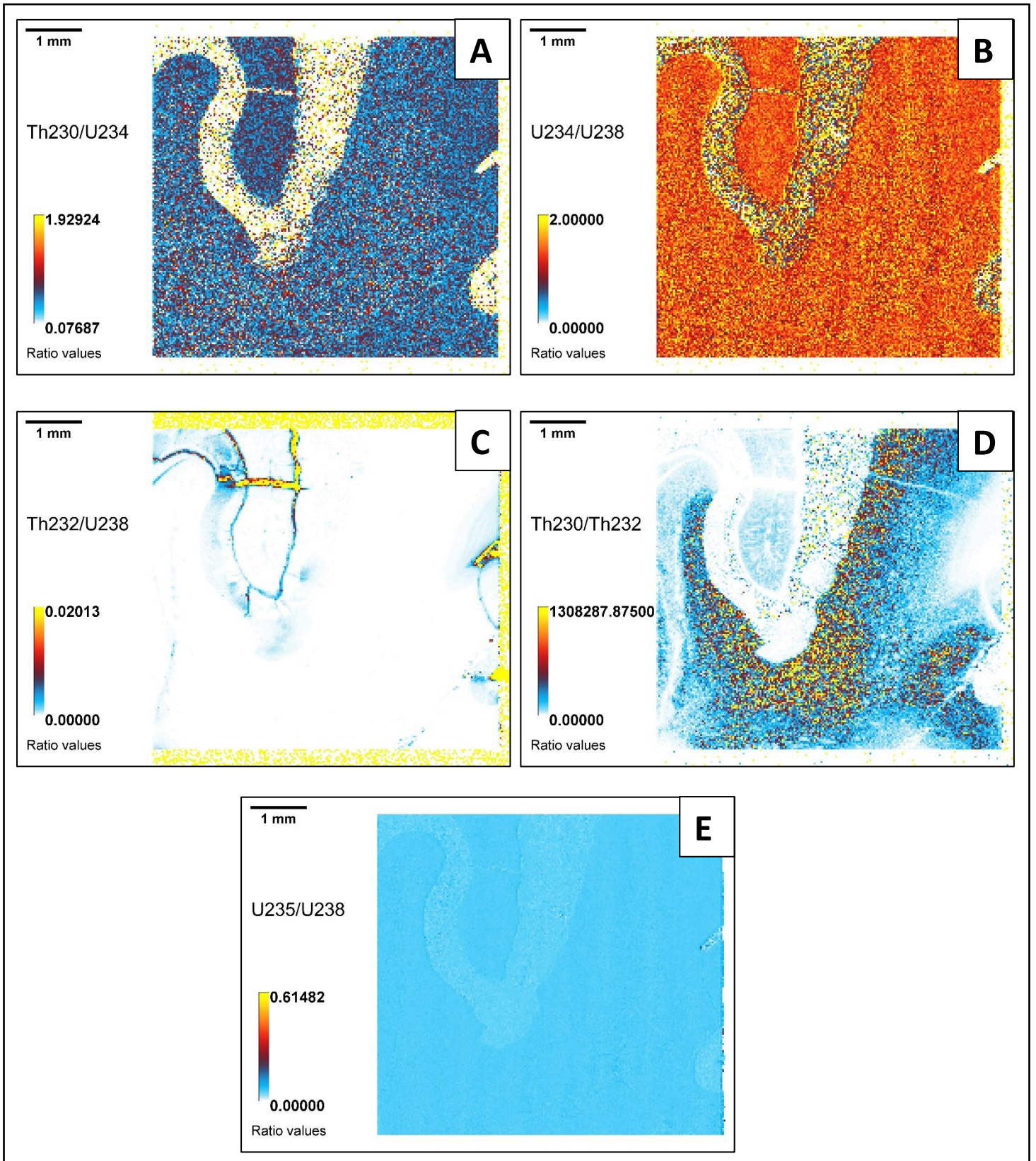


Figure IV-6: Images des rapports d'activité au sein de la dent d'auroch provenant du site de Nesher Ramla (NR19T9c). Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .  
 A: ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ); B: ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ); C: ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ); D: ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ); E: ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ )

Ces constatations nous ont donc orientés vers une approche fondée sur la définition de ROI. Toutefois, pour faciliter la segmentation de l'image en ROI, il est nécessaire de lisser les images afin d'atténuer les fluctuations statistiques. Cette opération est possible par l'application d'un filtre médian à l'ensemble des images. La figure IV-7 illustre l'action de ce filtre, ici avec un champ d'action de 3 pixels de rayon, lissant les zones homogènes tout en renforçant le contraste entre des zones où les signaux présentent des intensités différentes.

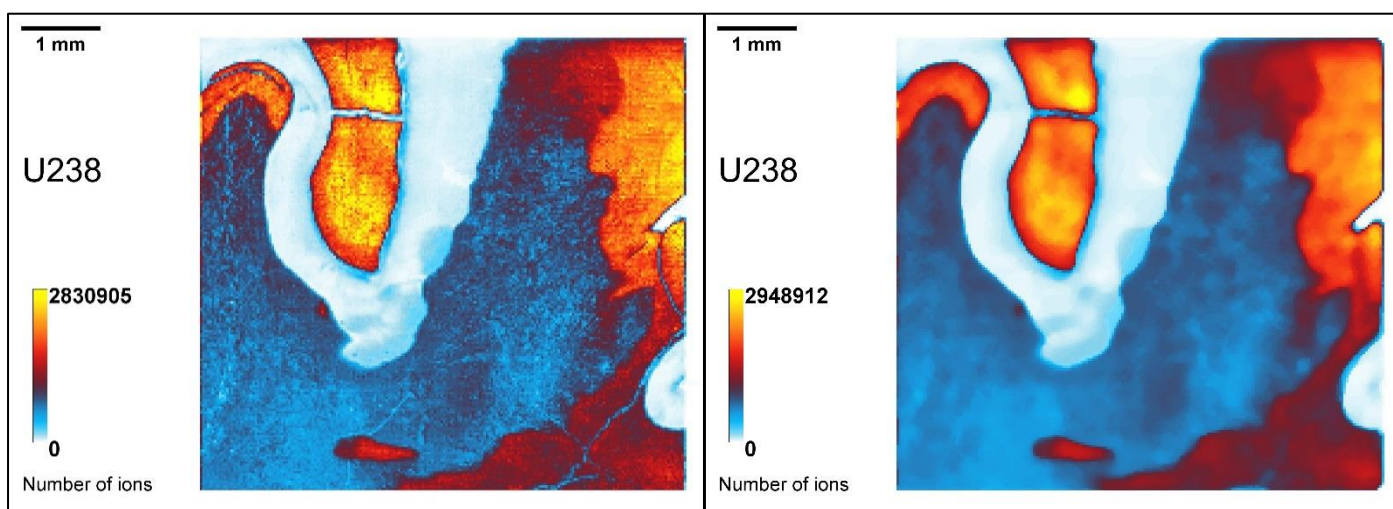


Figure IV-7 : Action d'un filtre médian de rayon 3 sur l'image du  $^{238}\text{U}$  au sein de la dent d'auroch de Nesher Ramla (NR19T9c). Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

Image gauche : sans filtre médian ; Image droite : après application d'un filtre médian de rayon 3

## b. Identification des ROI et segmentation

Cette partie présente la méthodologie adoptée pour l'identification des zones. Celles-ci sont séparées en deux catégories :

- *Les zones d'exclusion* : pour diverses raisons qui seront détaillées par la suite, ces zones correspondent à des régions de l'échantillon qui seront exclues de l'analyse finale.
- *Les régions d'intérêt (ROI)* : il s'agit des régions de l'échantillon qui peuvent être adaptées aux datations U-Th. Chacune d'elles peut donc être perçue comme un sous-échantillonnage du matériau étudié.

### **1) Identification des zones d'exclusion**

Dans un premier temps, les zones représentant des contaminations dues à l'incorporation d'argiles ou de poussières doivent être identifiées pour être exclues de la suite du traitement.

Ces zones se distinguent par des teneurs en thorium détritique ( $^{232}\text{Th}$ ) particulièrement élevées, mais également par des rapports ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) plus élevés que dans le reste de l'image. L'aspect de ces incorporations, visibles dans la figure IV-8 A, est assimilable à des fissures (traversant par exemple le ciment), ou encore à des zones interstitielles présentes entre les différents composants de la dent, comme à la jonction de l'émail et du ciment. Dans l'exemple de la coquille d'œuf d'autruche présentée précédemment en figure IV-4, ces argiles sont principalement identifiables à la surface interne et externe de la coquille (vue en coupe), ainsi que dans des fissures et dans les pores de la coquille.

Dans tous les cas observés au cours de notre étude, ces argiles se concentrent donc sur de faibles surfaces, représentant quelques pixels seulement, aisément distinguables du reste de l'échantillon. Ainsi, afin d'exclure ces pixels, ceux-ci sont sélectionnés par une opération de seuillage des valeurs hautes de  $^{232}\text{Th}$ . Ceci se traduit concrètement sur l'histogramme représentant la répartition des valeurs du  $^{232}\text{Th}$  (présenté en figure IV-8C) par la sélection de la fin du pic de la distribution, s'étalant vers des valeurs hautes. Un seuillage de ces valeurs à 300 ions permet dans ce cas de sélectionner les pixels représentés en figure IV-8B, qui sont ainsi identifiés comme constituant une zone d'exclusion, et donc rejetés de l'analyse.

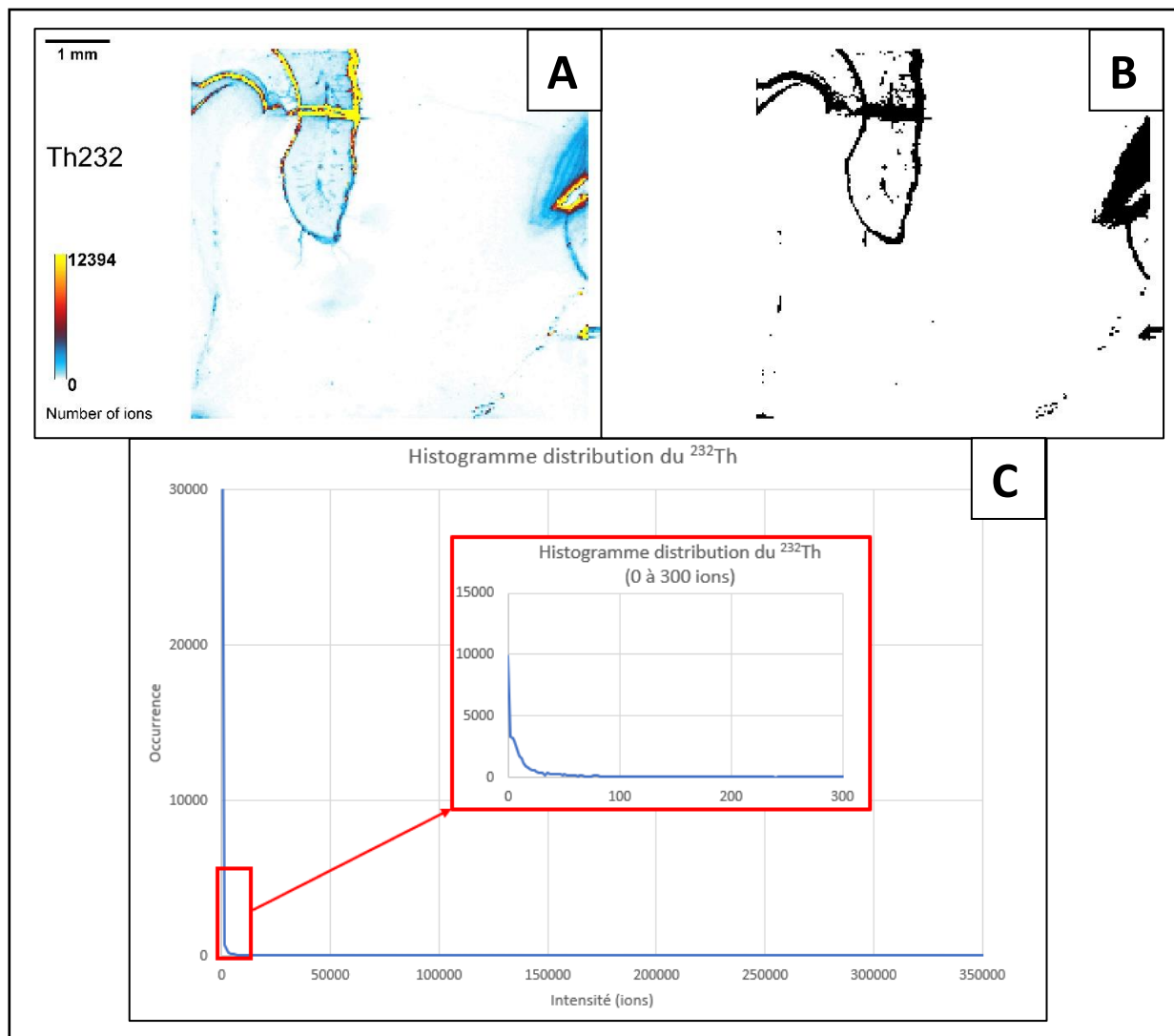


Figure IV-8 : Identification des zones d'exclusion par seuillage du <sup>232</sup>Th  
 A : Image de l'isotope <sup>232</sup>Th au sein de la dent NR19T9c ; B Pixels exclus (valeurs de seuillage : >300 ions) ; C : Histogramme de distribution du <sup>232</sup>Th au sein de la dent NR19T9c

Aussi, si l'intensité du <sup>232</sup>Th est un bon indicateur des contaminations, celui-ci n'est pas le seul. La même opération peut être réalisée sur l'histogramme représentant la distribution du rapport (<sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U) (figure IV-9). Le croisement de ces deux indicateurs permet alors la sélection de zones potentiellement polluées, caractérisées par des teneurs en <sup>232</sup>Th et <sup>238</sup>U faibles.

Finalement, notons que tous les matériaux étudiés présentent leurs propres spécificités, tant de par leur composition que par la nature des pollutions auxquelles ils sont sujets. Aussi, il n'est malheureusement pas possible de définir un seuil unique et commun à tous les échantillons traités.

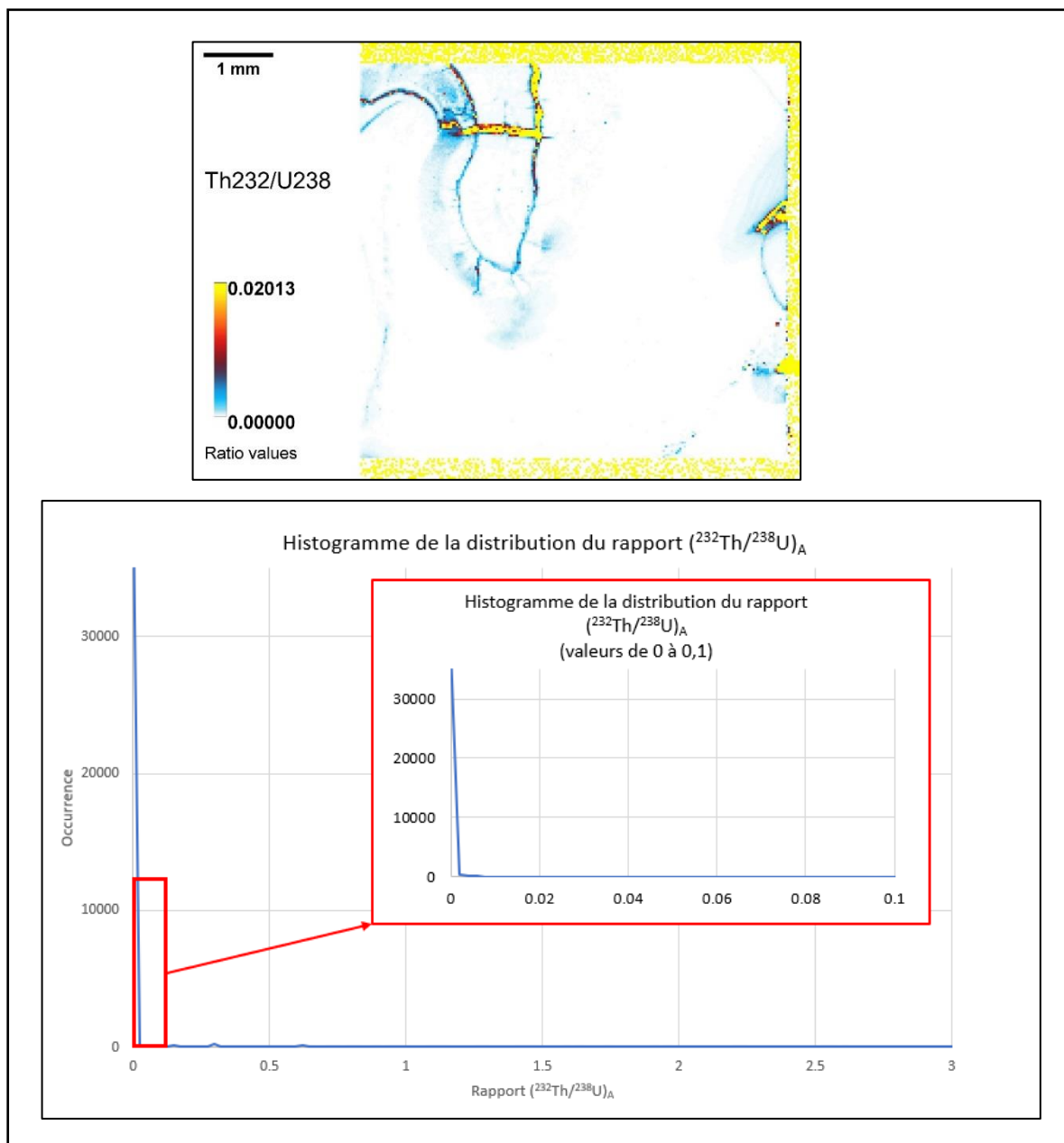


Figure IV-9 : Identification des zones d'exclusion par seuillage du rapport  $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$   
 Image du haut : Image du rapport  $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$  au sein de la dent NR19T9c ; Image du bas : Histogramme de distribution  
 du rapport  $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$  au sein de la dent NR19T9c. Les pixels présentant un rapport  $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})_A > 0.02$  ont  
 systématiquement été rejetés.

## 2) Caractérisation de l'hétérogénéité de l'échantillon

La principale difficulté concernant l'étape de segmentation de l'image est de mettre en avant des hétérogénéités au sein de l'échantillon qui seraient dues à des incorporations de radioéléments. Plus spécifiquement, notre but est d'identifier de possibles entrées d'uranium, tout en tentant de cerner si cette incorporation représente un évènement unique, ou un processus constitué de plusieurs phases étalées dans le temps, au cours de l'enfouissement de

l'échantillon. Cette démarche se complète par la recherche et la mise en évidence de potentielles traces de lessivage au sein du matériau.

(i) **Critères de sélection des zones et d'identification du lessivage**

Dans un système clos, le rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) peut être considéré comme homogène et représentatif du rapport de la source en uranium qui est supposée unique (Bourdon *et al.*, 2003). Les échantillons considérés comme des systèmes ouverts peuvent, quant à eux, présenter des gains en uranium, mais aussi des pertes dans le cas de lessivage par les eaux qui percolent dans les sédiments archéologiques. Dans la première situation, ceci va se traduire par des concentrations en uranium plus élevées dans l'échantillon étudié que dans un échantillon moderne où aucune incorporation n'a encore eu lieu.

Dans le cas du lessivage, la datation devient problématique dans la mesure où on ne peut pas évaluer précisément la quantité d'uranium perdu lors de cet épisode. Un indice d'un tel lessivage va ainsi être observable au travers du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), et plus particulièrement de ses variations puisque  $^{234}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$  sont habituellement lessivés à des taux différents comme nous l'avons vu dans le chapitre 2. En parallèle, un lessivage d'uranium entraînera une augmentation du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ). Ainsi, une corrélation entre ces rapports peut être considérée comme un indice de lessivage de la zone, qui sera alors exclue. Même si cet indice ne peut constituer une preuve formelle, nous avons préféré exclure de telles zones.

(ii) **Segmentation par seuillage de l'histogramme d'intensité du  $^{238}\text{U}$ .**

Une grande variété de méthodes de segmentation a été développée dans le domaine du traitement numérique d'images (Sezgin and Bülent Sankur, 2004). Néanmoins, les méthodes de segmentation par seuillage connaissent un intérêt tout particulier grâce à leur rapidité et leur utilisation aisée (Khomri, 2019). Le seuillage est basé sur l'hypothèse que différentes régions peuvent se distinguer les unes des autres par leurs niveaux de gris (Otsu, 1979), ici liés à l'intensité du signal mesuré par ICP-MS. Ces méthodes de segmentation par seuillage sont généralement centrées autour de l'étude de l'histogramme de l'image, et la détermination de groupes de pixels par rapport à certains niveaux de gris, suivi par l'estimation de seuils entre ces groupes de pixels. Une illustration de ce processus pour une image en niveaux de gris est présentée en figure IV-10 : l'histogramme (b) est décomposé par seuillage autour des



différentes gaussiennes qui sont observables, identifiées comme les « groupes de pixels », et réduites au final à trois valeurs principales, créant ainsi 3 ROI distinctes (d).

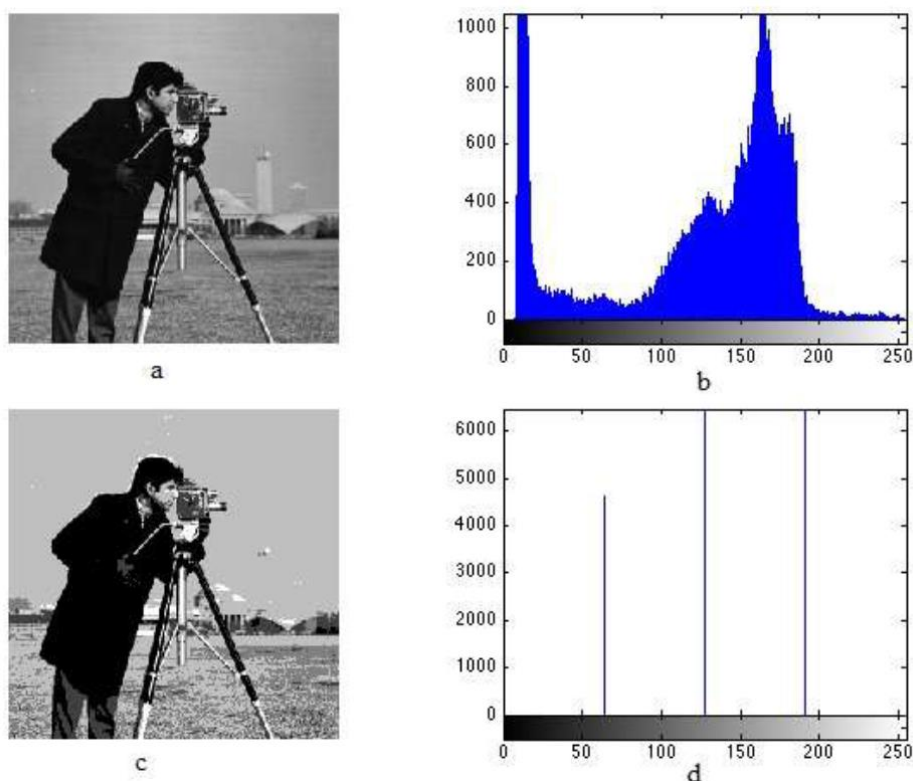


Figure IV-10 : Illustration du principe de segmentation d'une image par seuillage (d'après Khomri, 2019)  
 a : image avant segmentation ; b : histogramme de l'image a ; c image après segmentation ; d :  
 histogramme seuillé (seuils = [70,125,180])

Sur ce principe, des ROI correspondantes à différentes intensités de  $^{238}\text{U}$  sont créées. Cet isotope a été privilégié puisqu'il est le plus abondant et donc le moins impacté par le bruit décrit précédemment. Dans de nombreux cas, cette action a été facilitée par l'utilisation en amont d'un filtre médian, présenté dans la section précédente, puisqu'un tel pré-traitement fait ressortir les différents groupements de pixels au sein d'un échantillon. L'action de ce filtre s'est avérée particulièrement efficace pour des échantillons montrant de grandes disparités en  $^{238}\text{U}$ , comme cela est le cas pour la coquille présentée sur la figure IV-11, caractérisée par des valeurs particulièrement hautes.

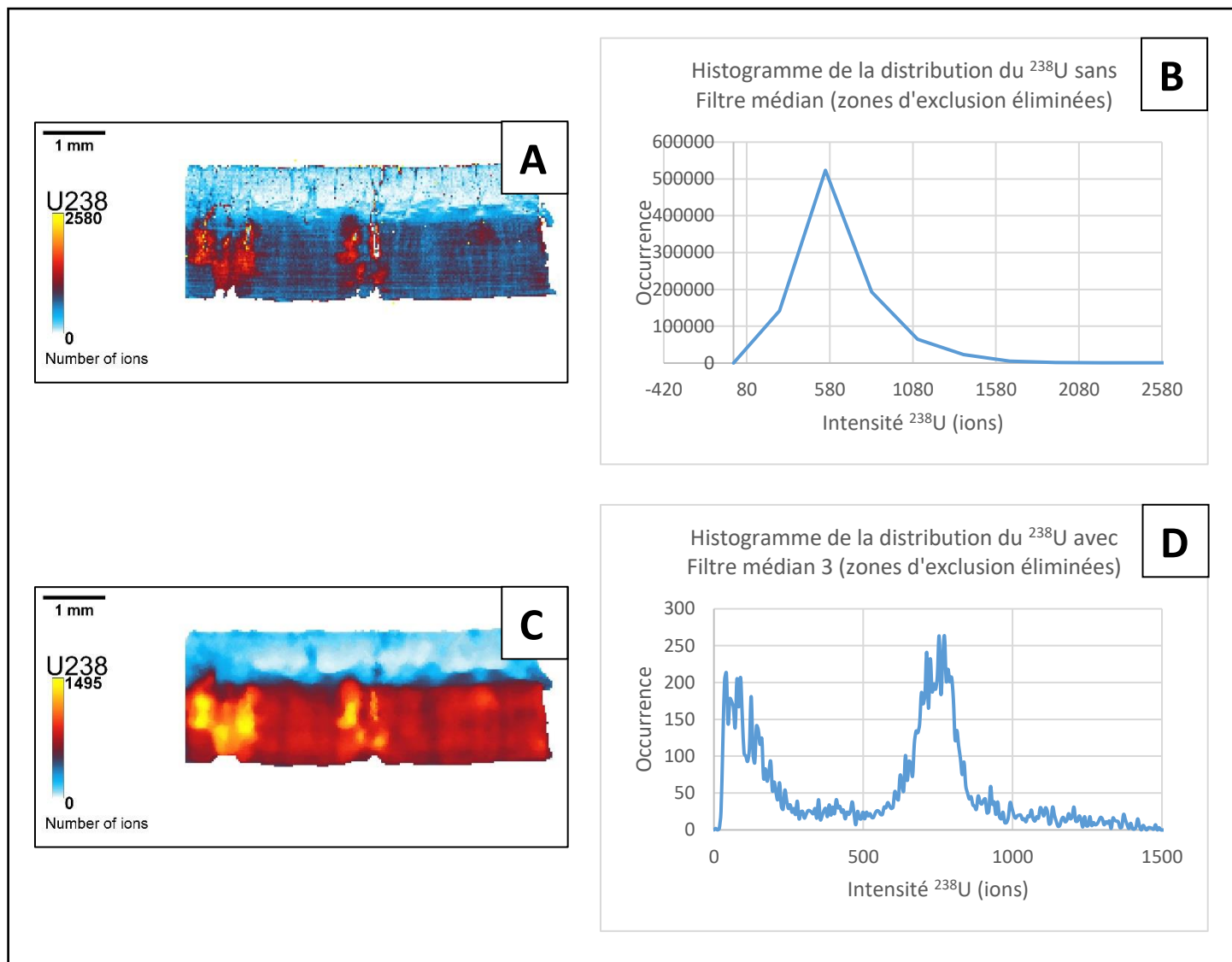


Figure IV-11 : Effet du filtre médian sur les histogrammes de distribution du  $^{238}\text{U}$  au sein de la coquille d'œuf d'autruche MS19OES1. A : Image du  $^{238}\text{U}$  sans filtre médian ; B : Histogramme du  $^{238}\text{U}$  sans filtre médian ; C : Image du  $^{238}\text{U}$  après application d'un filtre médian de rayon 3 ; D : Histogramme du  $^{238}\text{U}$  après application d'un filtre médian de rayon 3.

L'application de ce même filtre sur l'image de l' $^{238}\text{U}$  mesuré au sein de l'émail de la dent de Neshar Ramla présentée précédemment permet de faire ressortir différentes régions montrant des intensités distinctes (figure IV-12 B). L'histogramme résultant est donc seuillé selon les critères présentés en figure IV-13, résultant en la création de 5 ROI. Finalement, les données extraites de ces ROI permettent le calcul de différents rapports d'activité, notamment ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), et ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ). L'étude de la variation conjointe de ces rapports, et des variations d'une ROI à l'autre, permet en outre l'identification fine de certaines zones pouvant présenter des traces de lessivage (qui seront alors exclues de l'analyse finale), et à l'inverse, de zones réunissant tous les critères de validité attendus dans le cadre d'une datation U-Th.

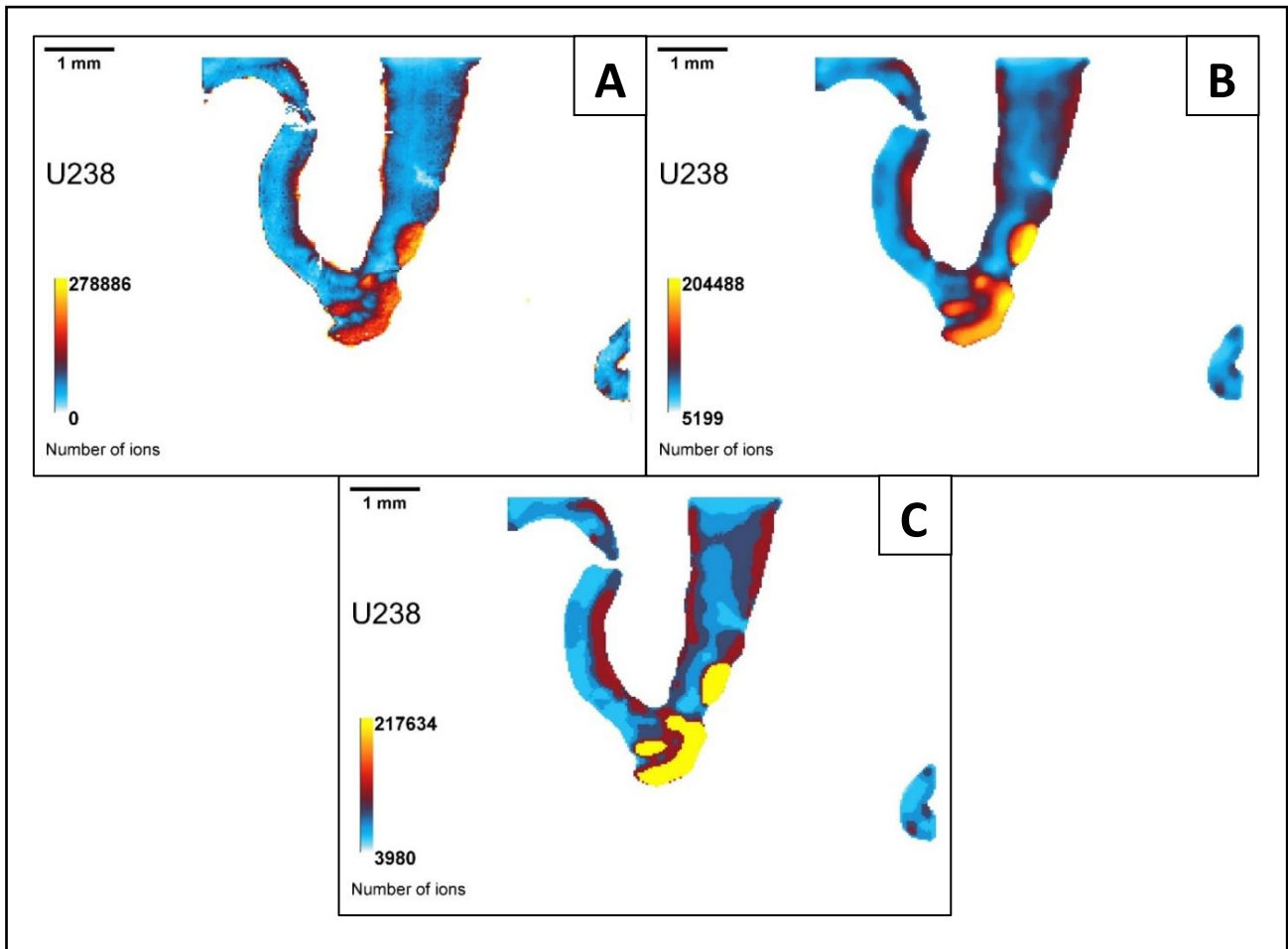


Figure IV-12 : Segmentation de l'émail de NR19T9c par seuillage du  $^{238}\text{U}$   
 A : Image du  $^{238}\text{U}$  au sein de l'émail ; B : Image du  $^{238}\text{U}$  au sein de l'émail après application d'un filtre médian ; C : Image de l'émail segmentée par seuillage du  $^{238}\text{U}$ .

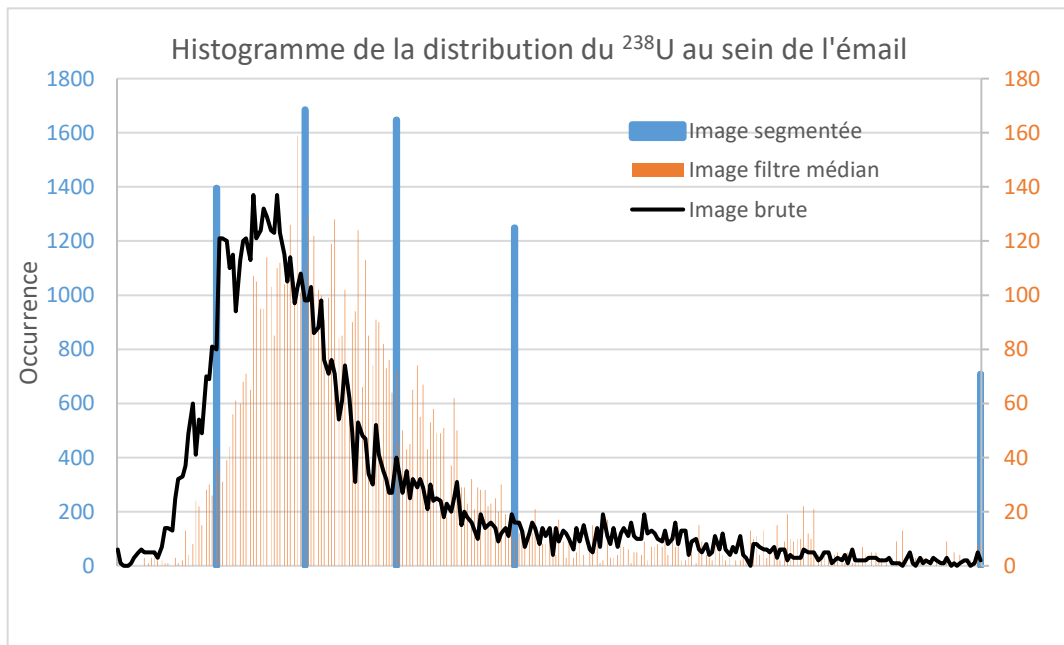


Figure IV-13 : Histogramme de la distribution du  $^{238}\text{U}$  au sein de l'émail de NR19T9c

### III. Calculs finaux et corrections

---

Le traitement final des résultats issus de l'imagerie isotopique consiste à extraire des zones sélectionnées les informations nécessaires au calcul d'un âge.

#### a. Intégration des données

Après avoir défini les zones d'intérêt (ROI et zones rattachées au bruit de fond) et parallèlement les zones d'exclusion, les données sont compilées. Toutefois, comme les différents traitements présentés précédemment ont changé la matrice des images pour faire apparaître des tendances générales, cette compilation est réalisée directement sur les images initiales auxquelles sont appliquées les ROI. Ainsi, les rapports isotopiques qui seront utilisés pour le calcul d'un âge résultent seulement des données issues de la détection ICP-MS.

Pratiquement, les intensités des pixels compris dans chacune des ROI sont intégrées et chaque pixel apparaissant dans l'une des zones d'exclusion est rejeté.

#### b. Corrections des signaux

Différentes corrections et biais affectant les signaux, identifiés dans le chapitre 3, sont à prendre en compte afin d'assurer la justesse et la cohérence des données exploitées. Ces corrections ont également été intégrées à la macro-commande développée en Java. L'interface permet à l'utilisateur d'indiquer les différentes variables nécessaires aux corrections énumérées ci-dessous (pour le biais de masse, les taux d'oxydes et le fractionnement élémentaire).

##### 1) *Fond instrumental*

Le fond instrumental considéré est une moyenne des valeurs du bruit de fond sur l'ensemble des surfaces identifiées comme telles, c'est-à-dire avant et après l'ablation de l'échantillon proprement dit. Ce fond est ensuite soustrait aux intensités moyennes intégrées pour chaque ROI.

##### 2) *Biais de masse*

Le biais de masse est corrigé en suivant la loi exponentielle décrite au chapitre 3. Pour ce faire, l'écart relatif entre le rapport d'activité ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) mesuré et le rapport théorique

(0.04603) est pris en compte, en considérant tous les pixels associés à la zone considérée. La figure IV-14 souligne l'hétérogénéité de ce rapport pour la dent d'auroch déjà présentée. Notons toutefois que ce rapport est plus bruité au niveau de l'émail, du fait de teneurs en uranium plus faibles dans cette zone. Cette hétérogénéité est probablement due à des différences de rendement d'ablation d'un tissu à l'autre (l'émail, la dentine et le ciment, bien que de composition chimique proche, n'ont pas la même densité, ni les mêmes propriétés mécaniques).

L'histogramme de la distribution de ce rapport (prenant en compte tous les tissus de la dent) confirme toutefois cette hétérogénéité, de par une répartition gaussienne des valeurs (figure IV-15).

Elle renforce notre approche consistant à corriger le biais de masse par phase minéralogique : ici nous avons considéré une correction du biais de masse sur l'émail distincte de celle sur la dentine (et ciment).

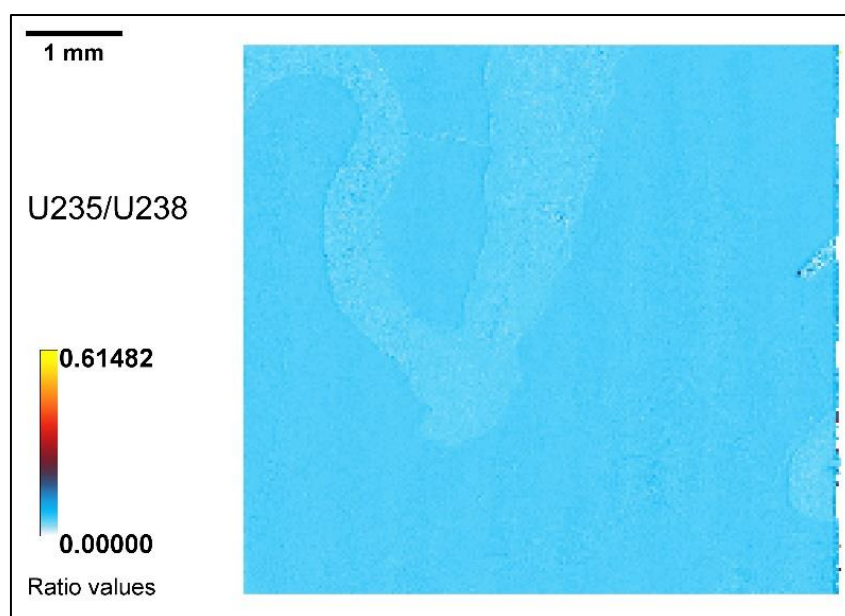


Figure IV-14 : Image du rapport ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de la dent NR19T9c. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

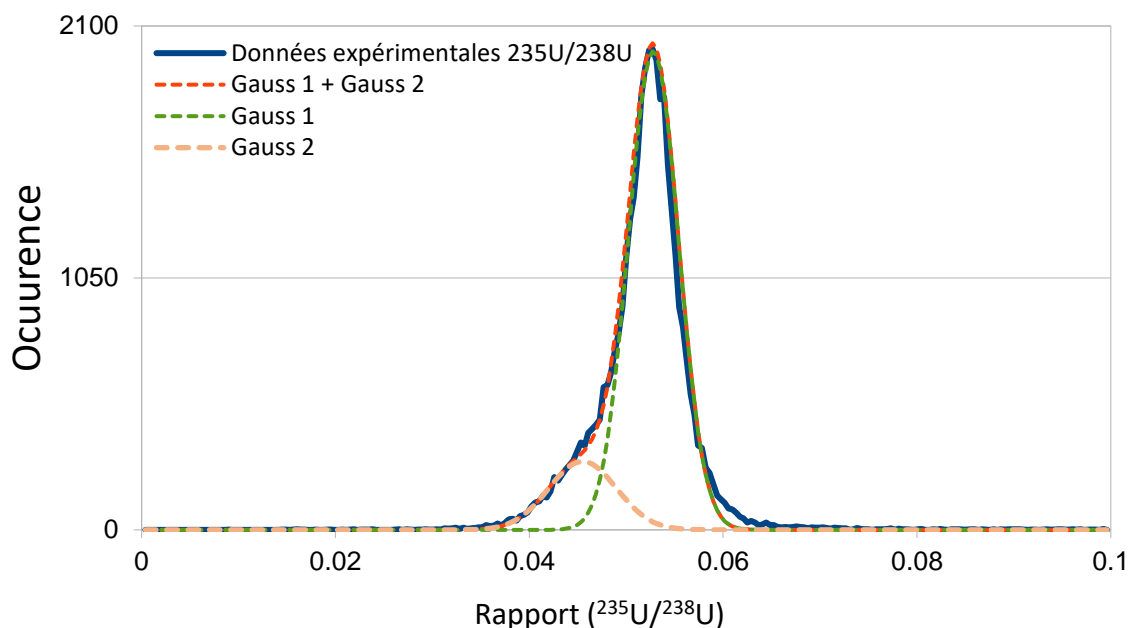


Figure IV-15 : Histogramme de la distribution du rapport ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de tout l'échantillon. Une déconvolution de la distribution en deux gaussiennes permet dans une première approximation d'identifier une première distribution centrée à 0,0455 (Gauss 2 : émail) et une seconde centrée à 0,053 (Gauss 1 : dentine + ciment).

### 3) **Oxydes**

Les taux d'oxydes d'uranium et de thorium sont mesurés au cours de l'optimisation journalière du couplage LA-ICP-MS via les rapports UO/U et ThO/Th (exprimés en pourcentages). Ceux-ci servent à corriger les signaux des isotopes de ces éléments chimiques.

Par exemple, pour une mesure UO/U = 0.1 %, ce taux est ajouté à chaque intensité liée à un isotope de l'uranium, comme indiqué dans l'équation suivante :

$$U_{\text{corrigé oxydes}} = U_{\text{mesuré}} \times \left(1 + \left(\frac{\text{UO}}{\text{U}}\right)_{\text{optimisé}}\right)$$

Où  $(\text{UO}/\text{U})_{\text{optimisé}}$  est le taux d'oxydes d'uranium mesuré lors de l'optimisation sur le verre certifié NIST 612.

#### 4) *Fractionnement élémentaire*

Le fractionnement élémentaire est appréhendé au travers du rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  (rapport isotopique) mesuré au cours de l'optimisation sur un verre certifié présentant les mêmes concentrations pour ces deux isotopes (NIST 612). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  doit être égal à 1. Il existe également dans la famille des NIST 600, le NIST 610, un verre certifié présentant des concentrations en métaux dix fois plus élevées, et donc plus opaque. S'il est plus facile, à partir de ce verre, d'obtenir un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  proche de celui attendu en raison de l'interaction laser matière qui a tendance à produire des particules plus fines sur les échantillons opaques, le verre NIST612 lui fut préféré, justement en raison de sa plus grande transparence. Ainsi en optimisant les paramètres ICP de manière à maintenir un rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = 1 \pm 0,05$  nous avons souhaité nous placer dans des conditions de plasma robustes permettant d'atomiser efficacement les particules produites par le laser, même les plus grosses issues de matériaux transparents. Cette robustesse nous assure une détection identique des ions uranium et thorium durant l'acquisition de l'image.

Malgré tout, pour un rapport isotopique  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  mesuré lors de l'optimisation  $>1$ , nous avons considéré une sur-représentation des isotopes de l'uranium. Ainsi, afin de corriger ce fractionnement, toutes les intensités des isotopes de l'uranium mesurés ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{238}\text{U}$ ) ont été divisées par le rapport  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$  mesuré :

$$(U)_{\text{corrigé fractionnement él.}} = \frac{U_{\text{mesuré}}}{\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}}\right)_{\text{optimisé}}}$$

Où  $\left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}}\right)_{\text{optimisé}}$  est le rapport isotopique mesuré au cours de l'optimisation sur le verre certifié NIST 612.

À noter que notre couplage fsLA-ICP-MS ayant été réglé pour un  $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th} = 1 \pm 0,05$ , cette correction n'a pas excédé 5 %.

#### c. Calcul des erreurs associées

Il importe d'évaluer les incertitudes liées au comptage des ions par le détecteur. Aussi, afin de considérer des ions et non pas des coups (signal transformé par le détecteur), les intensités exprimées en coups par seconde (chaque seconde représentant un pixel) ont été transformées en un nombre d'ions. Pour ce faire, toutes les valeurs sont divisées par la valeur

de quantification du détecteur (voir chapitre 4-II.a.3), i.e. dans l'exemple précédemment cité, par 18. Aussi, un pixel qui présentait une intensité de 18 cps avant cette opération est transcrit comme ayant enregistré 1 ion/seconde.

### 1) *Incertitudes sur les rapports isotopiques*

Les écarts-types (SD = *standard deviation*) sur le fond et sur les mesures brutes ont été calculés comme la racine carrée du nombre d'ions comptés. Ensuite, ces écarts-types absolus ont été sommés de manière quadratique pour une propagation de l'incertitude liée au fond.

Les SD relatifs à chaque correction (taux d'oxydes, biais de masse) ont également été additionnées quadratiquement. Il en va finalement de même pour les SD finales associées aux rapports d'activité corrigés.

À ce stade, les ROI peuvent être compilées entres-elles : une moyenne des rapports des ROI, pondérée par l'incertitude, est ainsi été calculée.

### 2) *Incertitudes sur les corrections détritiques*

Certains échantillons peuvent présenter des pollutions liées à l'incorporation de particules détritiques sur des zones étendues (notamment dans le cas des spéléothèmes, ou de coquilles). Les pixels impactés, qui sont donc présents en très grand nombre, ne peuvent alors pas simplement être exclus de l'analyse. Pour tenter d'obtenir un âge, il convient dans ce cas d'identifier les contributions détritiques du  $^{230}\text{Th}$  et  $^{234}\text{U}$  afin d'en tenir compte dans le calcul de l'âge.

Les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) nécessaires à ce calcul sont obtenus grâce à des courbes isochrones (Bischoff and Fitzpatrick, 1991) de type Rosholt, suivant la méthode décrite dans le chapitre 2 –I.e. *Pollutions détritiques et corrections*. Le  $^{232}\text{Th}$  est alors considéré comme un indicateur de la contamination détritique.

Dans le cas de l'imagerie, chaque ROI définie au sein d'une image est considérée comme un sous-échantillonnage. Les rapports issus de ces ROI constituent donc les données de base de ces isochrones. Les courbes tracées sont respectivement celles du ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction du ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ), et celle du ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction du ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ). La méthode de régression linéaire, appliquée à ces deux ensembles de données, permet alors de déduire :



- Les parties détritiques ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) (premier jeu de données) et ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) (deuxième jeu de données), données respectivement par l'interception des courbes de régression avec l'axe des ordonnées.
- Les rapports corrigés ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) (premier jeu de données) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) (deuxième jeu de données), donnés respectivement par la pente des régressions linéaires.

Les incertitudes liées à ces parties détritiques et celles liées aux rapports corrigés sont respectivement, pour chaque graphe, l'erreur standard de l'intercept et l'erreur standard de la pente. Suivant une loi de *Student* (appliquée en raison d'un faible nombre de données i.e. un faible nombre de ROI, et tendant vers une loi normale pour un grand nombre de données), ces erreurs sont multipliées par le coefficient de *Student* adapté (considérant  $n-2$  degrés de liberté<sup>12</sup>). (Martin *et al.*, in press.)

Les courbes isochrones ont été réalisées grâce à une régression itérative robuste par une fonction bis-carrée de Tukey (*Tukey's bisquare function*) (Birch, 1983; Huber, 2002).

#### d. Calcul d'âge par tirage Monte-Carlo

La distribution des âges a été calculée grâce à un tirage Monte-Carlo ( $10^6$  échantillonnages) des rapports d'activité ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ), afin de prendre en compte les incertitudes liées à ces rapports. Ce tirage suppose, pour chaque rapport, une distribution de l'incertitude suivant une loi de *Student*. Aussi, pour un tirage Monte-Carlo à  $10^6$  échantillonnages, un tirage au sort de  $10^6$  valeurs est effectué au sein de l'intervalle du rapport d'activité défini (intervalle constitué par le rapport et son incertitude liée), et ce pour les deux rapports nécessaires au calcul de l'âge U-Th. Un âge est calculé à partir de chacun des  $10^6$  échantillonnages réalisés, ce qui permet finalement de retracer point par point la distribution finale de l'âge.

Cette distribution est basée sur le nombre de degrés de liberté du modèle utilisé pour calculer les rapports d'activité. Comme indiqué précédemment, ce nombre dépend de  $n$ , c'est-à-dire du nombre de sous-échantillons (donc de ROI) utilisés pour le calcul final. Le nombre de degrés de liberté est alors  $n-1$  pour les ratios calculés par moyenne pondérée : la moyenne fixe

---

<sup>12</sup>  $n$  étant le nombre de ROI considérées dans la régression linéaire, auxquels deux degrés de liberté sont soustraits puisque la régression fixe 2 paramètres : la pente et l'intercept.

en effet un paramètre. Dans le cas de régressions linéaires, ce nombre est de  $n-2$ , la pente et l'intercept étant fixés.

Les incertitudes finales présentées sont estimées avec un intervalle de confiance de 95 %, directement à partir de la distribution des âges obtenus par Monte-Carlo (les âges minimum et maximum correspondant aux extrema de l'intervalle 2.5 %-97.5 % de la probabilité cumulée de leur distribution).

#### IV. Validation du protocole expérimental par croisement de méthodes

Afin d'évaluer la fiabilité et la précision de la méthodologie présentée dans les chapitres 3 et 4, celle-ci a été appliquée à une série d'échantillons ayant préalablement été datés par U-Th à l'aide du protocole chimique usuel (voie liquide), décrit dans le chapitre 2. Nous distinguerons le cas un corail présentant des concentrations en U relativement élevées et le cas de spéléothèmes présentant de faibles concentrations en U.

##### a. Échantillon de corail - Aqaba 13

Le premier échantillon est un échantillon de corail (Espèce : *Goniastrea stelligera*) nommé Aq 13.

##### **1) *Présentation du site et données disponibles :***

L'échantillon Aq13 a été collecté en 2017 sur la côte Est du Golfe d'Aqaba, au sud de la ville de Haql, sur le site de Al Humidah, en Arabie saoudite, dans le cadre du projet GAST (*Gulf of Aqaba and near Strait of Tiran*). Ce site présente au moins 3 niveaux de terrasses coralliennes soulevées par l'activité tectonique de la faille du Levant (plus généralement nommée faille de la Mer Morte). Ces terrasses correspondent à de hauts niveaux marins associés aux stades isotopiques MIS 5, 7 et 9, et se trouvent actuellement à des altitudes respectives d'environ 18 m, 25 m et 40 m. L'échantillon Aq 13 provient de la terrasse T3, prélevé à une altitude d'environ 29 m. Cet échantillon nous a été confié par Edwige Pons Branchu du LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Orsay).

Il a fait l'objet d'une datation U-Th liquide classique réalisée au LSCE. Les âges obtenus (tableau IV-1) ont été calculés en utilisant les modèles de recristallisation de Thompson *et al.*, 2003 et Villemant and Feuillet, 2003 (Ribot, 2021). Ils permettent d'associer cet échantillon au MIS 7 en accord avec sa position altitudinale.

	<b>Concentration moyenne en U (ppm)</b>	<b>Âge corrigé (Thompson et al., 2003)</b>	<b>Âge corrigé (Villemant and Feuillet, 2003)</b>	<b>% Aragonite</b>
<b>Aq 13a (1)</b>	3.16 ± 0.03	201.19 ± 1.89	200	95
<b>Aq 13a (2)</b>	3.16 ± 0.03	206.72 ± 4.72	208	95
<b>Aq 13a (4)</b>	3.09 ± 0.03	212.23 ± 5.53	197	95

Tableau IV-1 : Valeurs de référence pour l'échantillon Aq 13. Données issues de(Ribot, 2021)

Deux parties se distinguent au sein de l'échantillon : une partie particulièrement poreuse, représentant les calices ayant abrité les animaux ; et une partie extérieure beaucoup plus dense, identifiable par le développement de baguettes d'aragonite (figure IV-16).

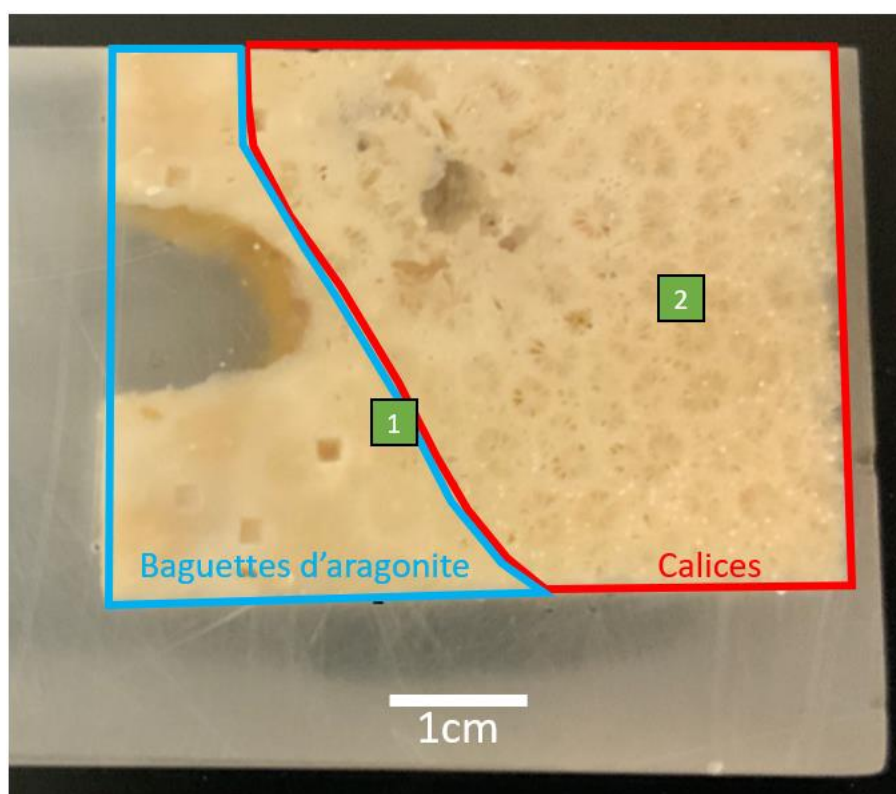


Figure IV-16 : Image de l'échantillon Aq 13. Les carrés verts indiquent l'emplacement des images réalisées.

2) *Traitements des images*

(i) **Observations :**

Des images ont été réalisées sur les deux zones susmentionnées : une dans la zone frontalière entre les calices et la partie externe dense (figure IV-17), l'autre centrée sur les calices (figure IV-18).

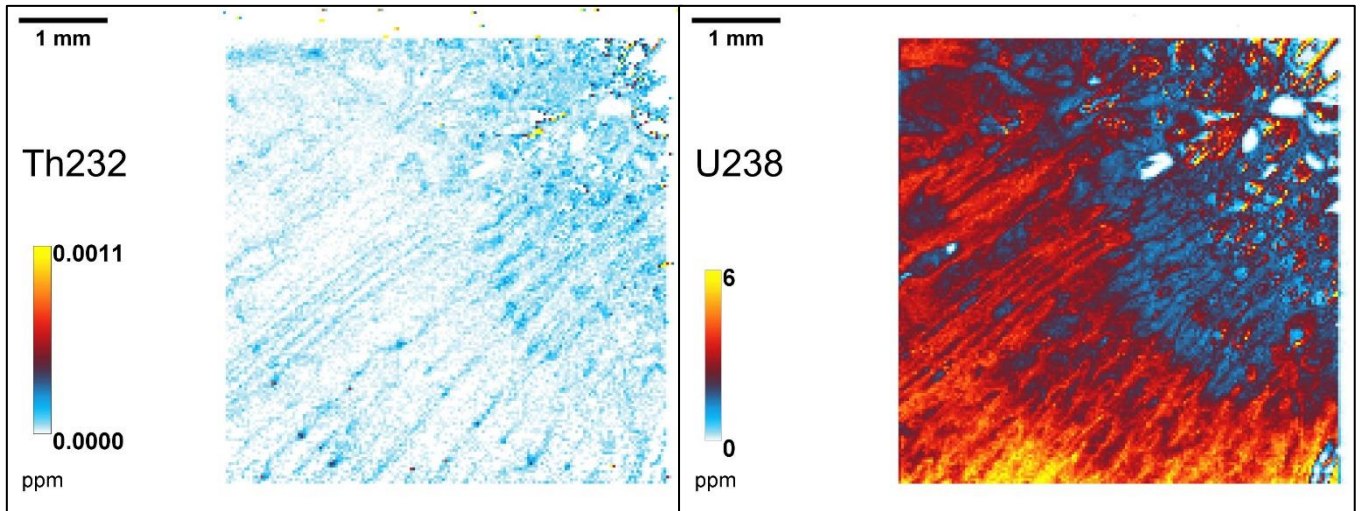


Figure IV-17 : Images (1) des isotopes  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de Aq 13. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

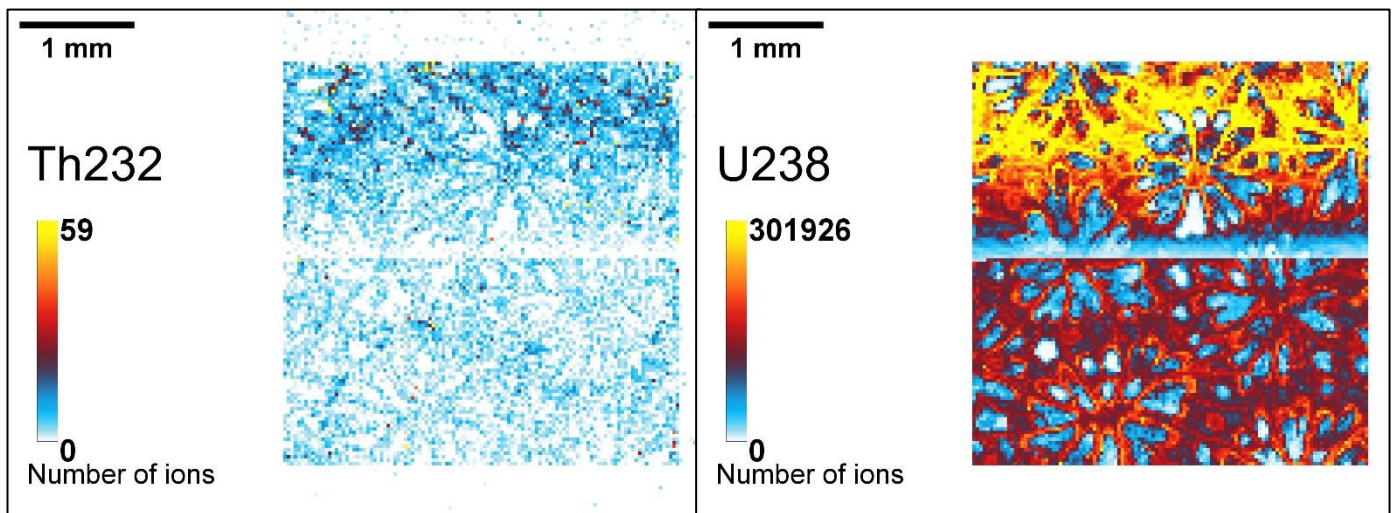


Figure IV-18 : Images (2) des isotopes  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de Aq 13. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

La première image (figure IV-17) présente les concentrations de  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  en ppm<sup>13</sup>. La concentration moyenne en uranium est d'environ 3 ppm, en accord avec les analyses liquides préliminaires. Les concentrations en  $^{232}\text{Th}$  sont négligeables (<1 ppb). Ces concentrations sont de plus cohérentes avec les observations générales faites sur des coraux (Chen *et al.*, 1986). Des variations spatiales dans les teneurs en uranium sont visibles, et font ressortir la structure en baguette du développement de l'aragonite.

La figure IV-18 présente les calices, cavités où ont vécu les coraux. Là aussi, la distribution de l'uranium est hétérogène avec une frange présentant un signal plus intense en uranium autour des cavités.

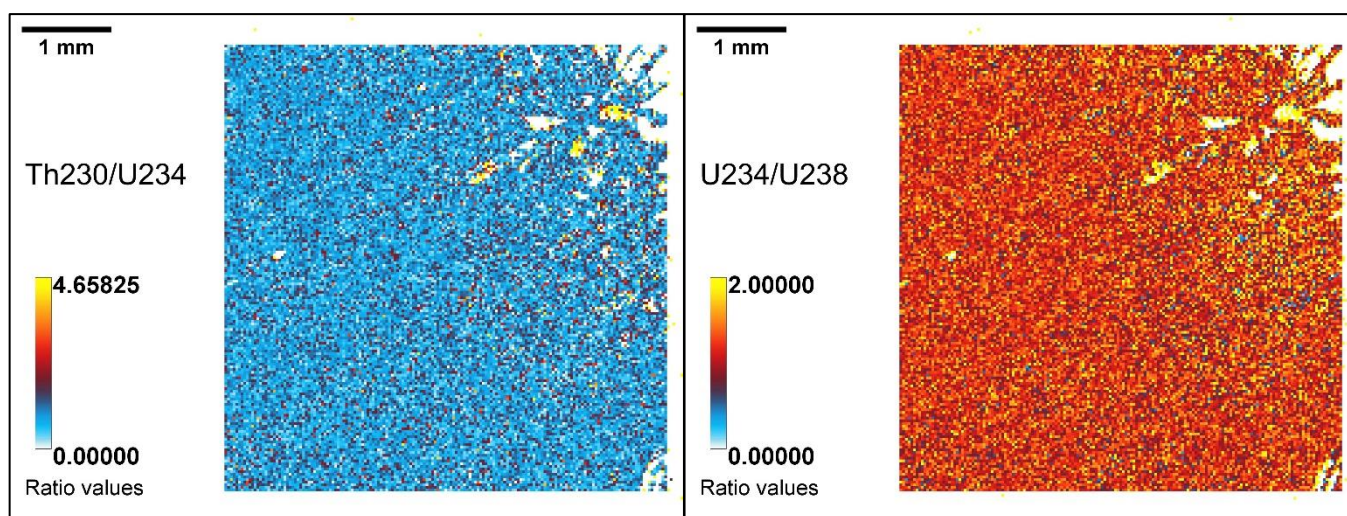


Figure IV-19 : Images (1) des rapports ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de Aq 13. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

#### Répartition du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des images - Aq 13

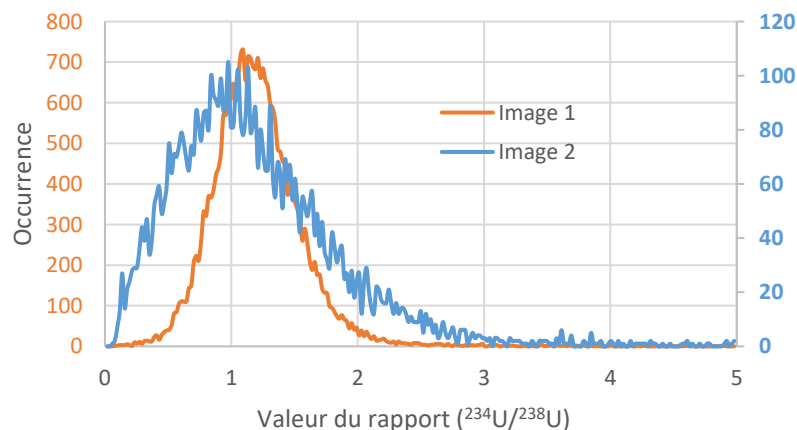


Figure IV-20 : Histogramme du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des images - Aq 13

<sup>13</sup> L'image en concentration a été réalisée grâce à la normalisation du signal des isotopes de l'uranium et du thorium par le  $^{43}\text{Ca}$ , homogène au sein de l'échantillon. Ces données ont été calibrées grâce à la mesure avant et après l'image de standards (NIST 612, NIST 614).

Les images des rapports d'activité, présentées en figure IV-19, montrent une bonne homogénéité au sein de l'échantillon, malgré le bruitage des images. Cette homogénéité se confirme au travers des histogrammes de répartition du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (figure IV-20) et ce, pour les deux zones auxquelles l'imagerie a été appliquée.

(ii) **Définition des ROI :**

Après application d'un filtre médian de rayon 3, plusieurs ROIS ont été créées par segmentation par seuillage de l'histogramme de répartition du  $^{238}\text{U}$ . Les ROI de l'image 1 sont présentées en figure IV-21 à titre d'exemple.

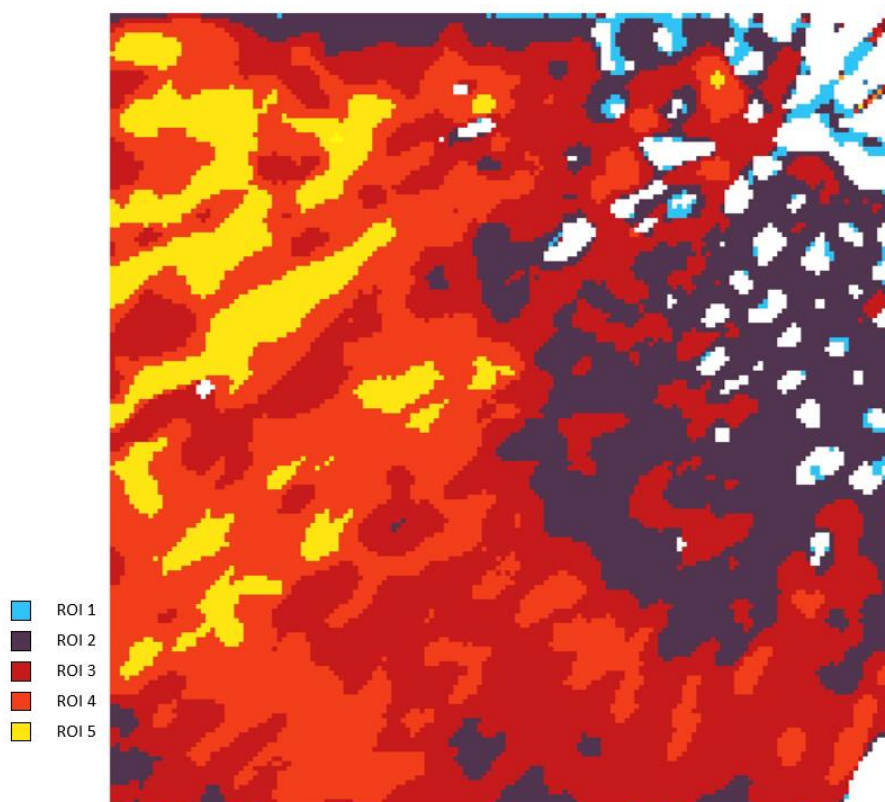


Figure IV-21 : Segmentation de l'image (1) de l'échantillon Aq 13 réalisée grâce au seuillage du  $^{238}\text{U}$ .

Les pixels présentant des valeurs en  $^{238}\text{U}$  particulièrement basses ( $< 100\,000$  ions, à comparer à un signal moyen de  $500\,000$  ions pour le reste de l'image) ont été identifiés comme étant des porosités de l'échantillon, et ont donc été exclus.

3) *Résultats et interprétations*

Le tableau IV-2 présente les rapports obtenus pour chaque ROI.

ROI	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	Std	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	Std	$(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$	Std
1	0.88	0.024	1.073	0.014	2367.99	1767.515
2	0.862	0.005	1.058	0.003	1174.333	972.496
3	0.852	0.003	1.047	0.002	1562.33	1367.35
4	0.836	0.004	1.053	0.002	3641.217	3285.015
5	0.842	0.006	1.048	0.003	6026.604	5468.954
6	0.897	0.009	1.02	0.005	3521.662	3146.186
7	0.893	0.004	1.047	0.002	1413.363	1225.567
8	0.88	0.004	1.087	0.002	2689.567	2325.383
9	0.881	0.007	1.141	0.004	6366.898	5303.985
10	0.893	0.02	1.127	0.012	10086.143	8279.435
11	0.891	0.031	1.077	0.018	4257.643	3311.563
12	0.95	0.019	1.042	0.01	2803.002	2286.958
13	0.857	0.015	1.038	0.009	3525.41	2988.428

Tableau IV-2 : Rapports mesurés au sein des ROI de l'échantillon Aq13. Les ROI 1 à 10 correspondent à l'image 1, 11 à 13 à l'image 2.

La valeur moyenne du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) est estimée à  $1.058 \pm 0.007$ . Une projection des données dans un diagramme de Kaufman-Broecker (Kaufman and Broecker, 1965) permet d'estimer ce rapport initial à environ  $1.11 \pm 0.007$  (figure IV-22). Ce rapport, bien qu'il se situe légèrement en dessous des variations du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) des eaux marines proposées par Chen *et al.*, 1986 ([1.12-1.16]), reste acceptable considérant de possibles variations de ce rapport au cours du temps. Bard *et al.*, 1990 évoquent en effet des variations de 1.5 % de ce rapport au cours des derniers 100 ka. Considérant ce rapport et son homogénéité dans l'échantillon, il apparaît que ce corail s'est développé en un temps court (relativement à son âge supposé) et que le système n'a pas connu d'altération considérable après la formation des cristaux d'aragonite.

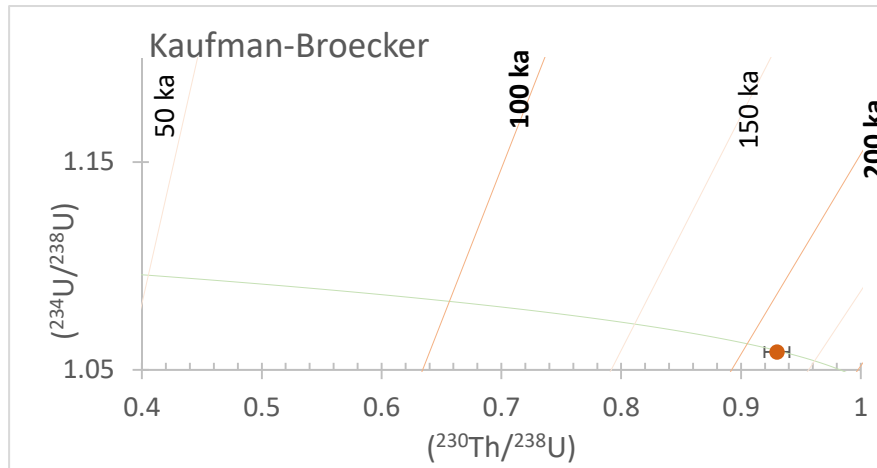


Figure IV-22 : Projection du rapport d'activité moyen obtenu pour Aq 13 (Diagramme concordia selon le modèle de Kaufman and Broecker, 1965)

Toutes les ROI définies conduisent à des âges cohérents qui sont tous associés au MIS 7 (excepté pour la ROI 12, correspondant à la deuxième image) (figure IV-23). La somme des données de toutes les ROI conduit à un âge moyen de 216,6 (+18,4 -16,1) ka. Cet âge est en bon accord avec les résultats obtenus avec le protocole chimique (voie liquide). Notons que cet âge correspond à la recristallisation de l'échantillon, qui apparaît habituellement peu de temps après la formation initiale du corail.

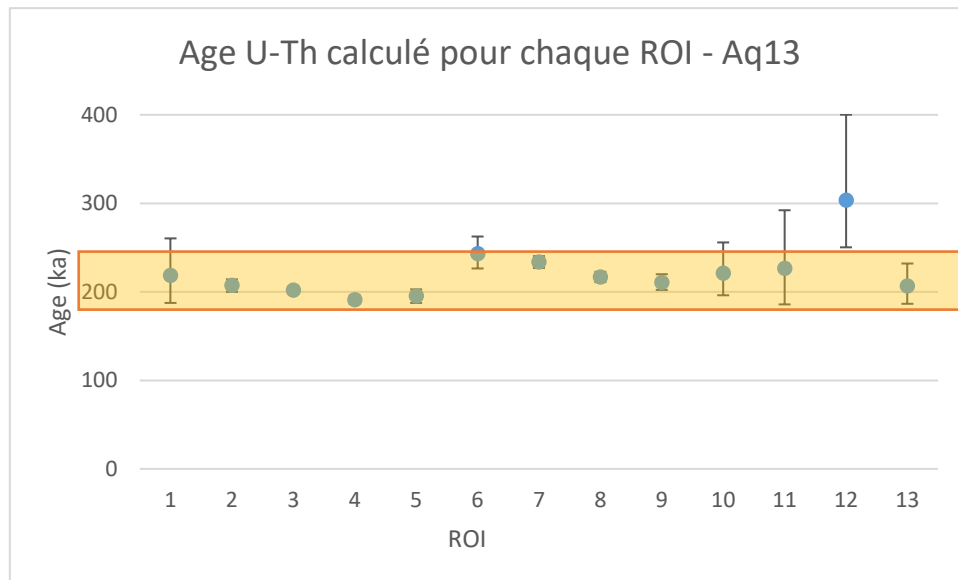


Figure IV-23 : Distribution des âges U-Th calculés pour chaque ROI - Aq13.

La plage jaune correspond au MIS 7.



Le micro-échantillonnage par ablation laser et l'imagerie nous permettent aussi de nous intéresser plus en détail aux calices visibles sur l'image 2. Ces calices représentent la partie la plus poreuse de l'échantillon, et donc la plus sensible à la cristallisation en aragonite. Des observations de lames minces réalisées au LSCE ont permis de mettre en évidence le développement de baguettes d'aragonites secondaires formant des franges autour de ces calices, qui se sont formées in situ du fait des conditions naturelles. Ces cristaux secondaires résultent de la précipitation d'une eau de mer dont la signature isotopique est, a priori, identique à celle du corail primaire. La concentration en uranium dans ces cristaux permet, quant à elle, de tracer la concentration de la solution mère dans laquelle se sont développés ces cristaux. Nous pouvons alors aisément imaginer des épisodes de recristallisation à partir d'une solution plus riche en uranium du fait de phénomènes de dissolution de carbonates voisins, ou même, d'apports exogènes d'uranium (basaltes, granites, roches riches en uranium, etc.).

Au travers de l'imagerie du  $^{238}\text{U}$ , nous pouvons discerner ces franges qui présentent des intensités systématiquement plus élevées autour des calices. La concentration en uranium dans ces franges est estimée à 5 à 6 ppm environ. Ces zones peuvent alors être identifiées comme des zones potentiellement recristallisées. Une sélection minutieuse de ces franges a été réalisée, afin de délimiter 2 zones : une première caractérisée par de fortes teneurs en uranium, s'apparentant à une zone recristallisée ; et une seconde avec des teneurs en uranium plus faibles (voir figure IV-24).

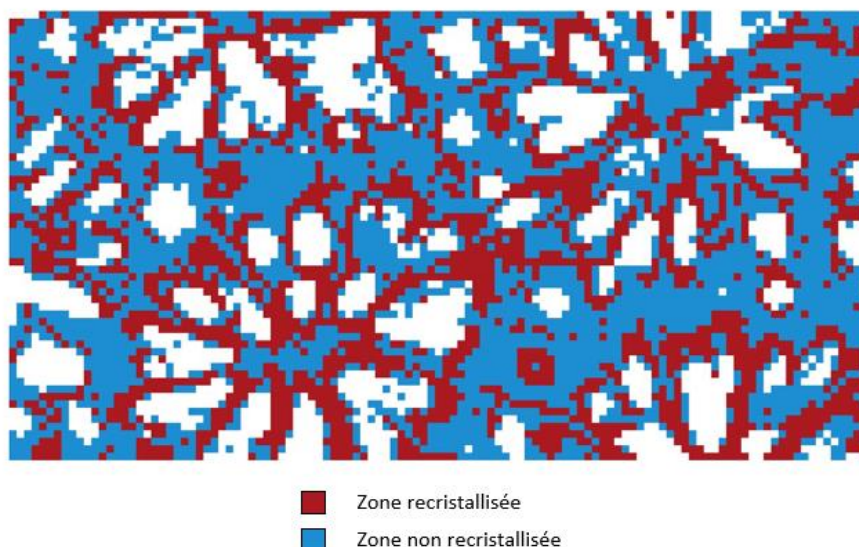


Figure IV-24 : Segmentation de l'image (2) de l'échantillon Aq 13 selon les zones recristallisées ou non.

	Intensité U (ions/seconde)	Âge (ka)	Quantité approximative de matière ablatée
<b>Zone recristallisée</b>	~200 000	212.1 ( $\pm 21.5$ )	0.006 mg
<b>Zone non recristallisée</b>	~100 000	248.8 (+33.7 -26.1)	0.004 mg

Tableau IV-3 : Âges calculés pour l'échantillon Aq13. Pour la correspondance des zones, se référer à la figure 4-24.

Bien que l'incertitude associée soit large en raison du peu de matière analysée (quelques microgrammes), un âge plus jeune est obtenu dans la zone considérée comme recristallisée, qui est cohérent avec les résultats obtenus par U-Th liquide sur cet échantillon (table IV-3). Cet épisode de recristallisation apparaîtrait alors presque 40 ka après la formation du corail dont l'âge est estimé grâce à la zone considérée non recristallisée. Ces conclusions sont de plus en accord avec l'histoire régionale supposée de ce récif corallien décrit par les géologues israéliens qui l'ont étudié (Bar *et al.*, 2018; Lazar and Stein, 2011).

#### b. Spéléothèmes pauvres en uranium

Deux fragments de spéléothèmes, Salam 12 et BC01H ont été utilisés au cours de cette étude en tant que références inter-laboratoires.

### 1) *Présentation des échantillons et données disponibles :*

Le premier fragment, Salam 12, a été prélevé dans la grotte Salamandre, dans le Gard (France) (Pons-Branchu *et al.*, 2004). Ce spéléothème a été daté par U-Th au LSCE (*Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement*), en utilisant une approche traditionnelle par voie chimique telle que décrite par Pons-Branchu *et al.*, 2014. La teneur en uranium mesurée est de  $167.6 \pm 0.1$  ppb, pour un âge de  $104.32 \pm 0.83$  ka.

Le deuxième fragment étudié, BC01H, provient de la grotte Buca Cava dell'Onice, au nord de l'Italie. Celui-ci a été daté par les mêmes techniques et protocoles que présenté précédemment, également au LSCE. La teneur en uranium est plus basse,  $44.14 \pm 0.03$  ppb, pour un âge de  $84.29 \pm 0.85$  ka.

Les informations disponibles pour ces échantillons sont résumées dans la table IV-4. Ces datations par voie liquide ont été réalisées à partir d'une centaine de mg de matière pour chaque échantillon.

	Concentration U (ppb)	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	Âge (ka)
<b>Salam 12</b>	$167.6 \pm 0.1$	$0.618 \pm 0.002$	$1.036 \pm 0.001$	$104.32 \pm 0.83$
<b>BC01H</b>	$44.14 \pm 0.03$	$0.539 \pm 0.002$	$1.016 \pm 0.002$	$84.29 \pm 0.85$

Tableau IV-4 : Valeurs de référence pour les échantillons Salam 12 et BC01H mesurées par voie liquide par MC-ICPMS, après mise en solution, spike isotopiques et purification sur résine.

Ces deux fragments de spéléothèmes ont été sélectionnés pour deux raisons principales :

- Leurs teneurs en uranium, relativement faibles. Ceci nous permet de tester et valider le protocole par imagerie isotopique sur des échantillons pauvres en Uranium.
- Leur pureté. En effet, ces fragments translucides (figure IV-25) ne montrent pas de traces de particules détritiques. Cette observation a été confirmée par les premières datations U-Th qui indiquent un taux de  $^{232}\text{Th}$  négligeable.



Figure IV-25 : Photographie de l'échantillon Salam 12.

## 2) *Traitement des images :*

Les données présentées ci-après se basent sur l'analyse des 4 images réalisées pour chaque échantillon. En tout, 7 ROI ont été définies pour l'échantillon Salam 12, et 8 pour l'échantillon BC01H. Ces ROI ont été définies en segmentant les images selon l'intensité du signal de  $^{238}\text{U}$ . Le détail des données obtenues pour chaque ROI est disponible en annexe II.

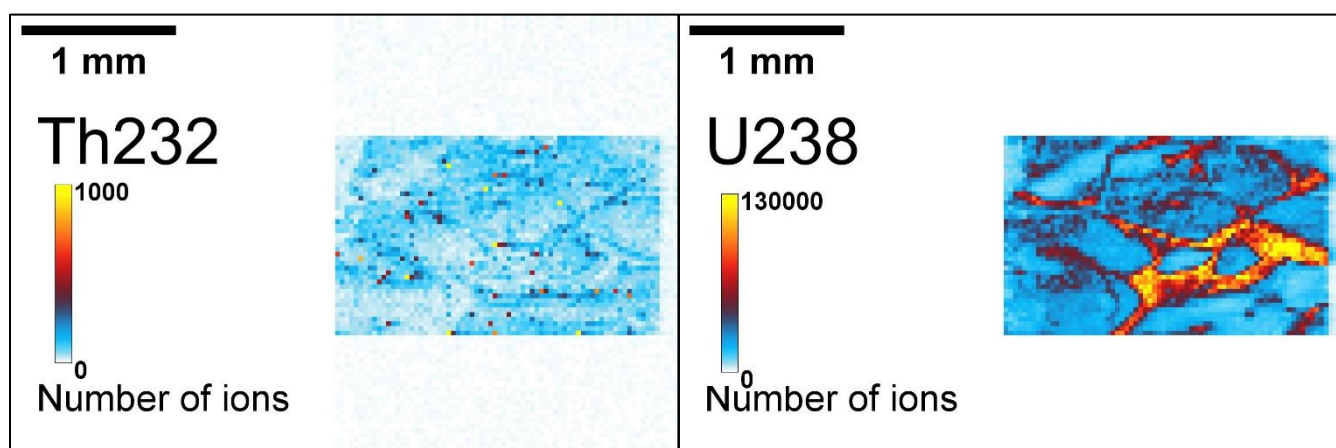


Figure IV-26 : Images du  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de l'échantillon Salam 12. Résolution :  $30\ \mu\text{m}$ .

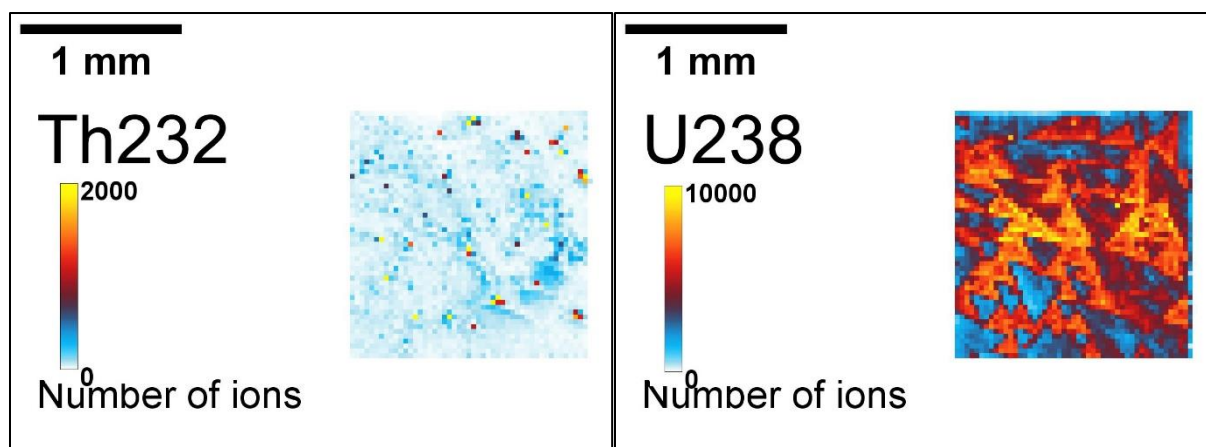


Figure IV-27 : Images du  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de l'échantillon BC01H. Résolution :  $30\ \mu\text{m}$ .

### 3) *Résultats et interprétations*

Les cartographies de ces échantillons montrent d'importantes hétérogénéités en uranium (figure IV-26 et IV-27), malgré leur homogénéité macroscopique. Ces variations pourraient s'expliquer par des phénomènes localisés de diagenèse. Les motifs créés par la répartition de l'uranium au sein de BC01H pourraient également évoquer ceux du système cristallin trigonal constituant la calcite (Martin *et al.*, in press.). Ainsi, cette inhomogénéité apparente pourrait être liée à des variations de la teneur en uranium selon les cristaux, ou encore à une efficacité d'ablation préférentielle selon l'orientation du cristal.

Les rapports d'activité mesurés sont présentés en table IV-5. Ceux-ci sont en accord avec les rapports mesurés par le protocole chimique, malgré une précision moindre notamment en raison de la faible prise d'essai (1 mg dans le cas de l'ablation laser contre 100 mg par voie liquide). Les âges calculés à partir des données fsLA-SF-ICP-MS,  $100\pm 8$  ka pour Salam 12 et  $86+11/-10$  ka pour BC01H, sont eux aussi en bon accord avec ceux obtenus avec le protocole chimique. Tous ces âges, obtenus par voie liquide et par fsLA-SF-ICP-MS, sont présentés sans correction de fraction détritique.

Échantillon	Masse ablatée (mg)	Concentration U (ppb)	Nombre total d'ions $^{230}\text{Th}$ détectés	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	Âge (ka)
<b>Salam 12</b>	1.1	168	3703	666-1252	$0.60 \pm 0.03$ Ref: $0.618 \pm 0.002$	$1.02 \pm 0.02$ Ref: $1.036 \pm 0.001$	$100 +9/-8$ Ref: $104.3 \pm 0.8$
<b>BC01H</b>	1.2	44	1157	15-72	$0.55 \pm 0.05$ Ref: $0.539 \pm 0.002$	$1.11 \pm 0.12$ Ref: $1.016 \pm 0.002$	$86 +12/-11$ Ref: $84.3 \pm 0.9$

Tableau IV-5 : Rapports et âges mesurés pour les échantillons Salam 12 et BC01H.

Une correction détritique des âges de référence (protocole liquide), considérant une valeur standard moyenne du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) de  $1.25 \pm 0.63$ , conduit à des âges de  $103.8 \pm 1.07$  ka pour Salam 12, et  $83.04 \pm 1.46$  ka pour BC01H. La même correction appliquée aux âges LA-ICP-MS donne, un âge de  $100 +9/-8$  ka pour Salam12 et  $86 +12/-11$  ka pour BC01H. Les âges sont donc, là encore, en bon accord avec ceux obtenus par voie liquide, et ce malgré le faible taux de comptage sur le  $^{230}\text{Th}$  (<4000 ions au total pour Salam 12, et <1500 ions pour BC01H).

Le principal avantage de l'approche par imagerie est la possibilité de multiplier le nombre de ROI sélectionnées au sein des différentes images, et donc de réaliser un sous-échantillonnage détaillé du matériau. Ce sous-échantillonnage permet ici, par exemple, de caractériser la fraction détritique par l'application de la technique des isochrones (Figures IV-28 et IV-29).

Pour l'échantillon Salam 12, cette approche isochrone conduit à un âge de  $112 \pm 4$  ka, soit un peu plus grand que l'âge non corrigé. Pour cet échantillon, la large répartition des données, tant en abscisse qu'en ordonnée, amène à un bon alignement des points et donc à une bonne précision sur les rapports déduits, et donc sur l'âge. Cette correction vieillie l'âge calculé en raison d'un intercept négatif, mais livre également à un ratio détritique ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) anormalement élevé pour cet échantillon ( $77 \pm 65$  pour Salam 12, alors que ce même rapport est inférieur à 3 pour BC01H). L'idée qu'une légère correction détritique résulte du calcul isochrone ne peut être totalement exclue pour cet échantillon, mais reste néanmoins assez peu probable compte tenu des rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) élevés (>500) observés dans toutes les ROI définies. L'explication la plus probable de ce vieillissement apparent serait liée au fait que le

calcul isochrone s'avère moins efficace pour les matériaux homogènes que pour ceux qui le sont moins, et conduit à des résultats moins précis (Martin *et al.*, in press.).

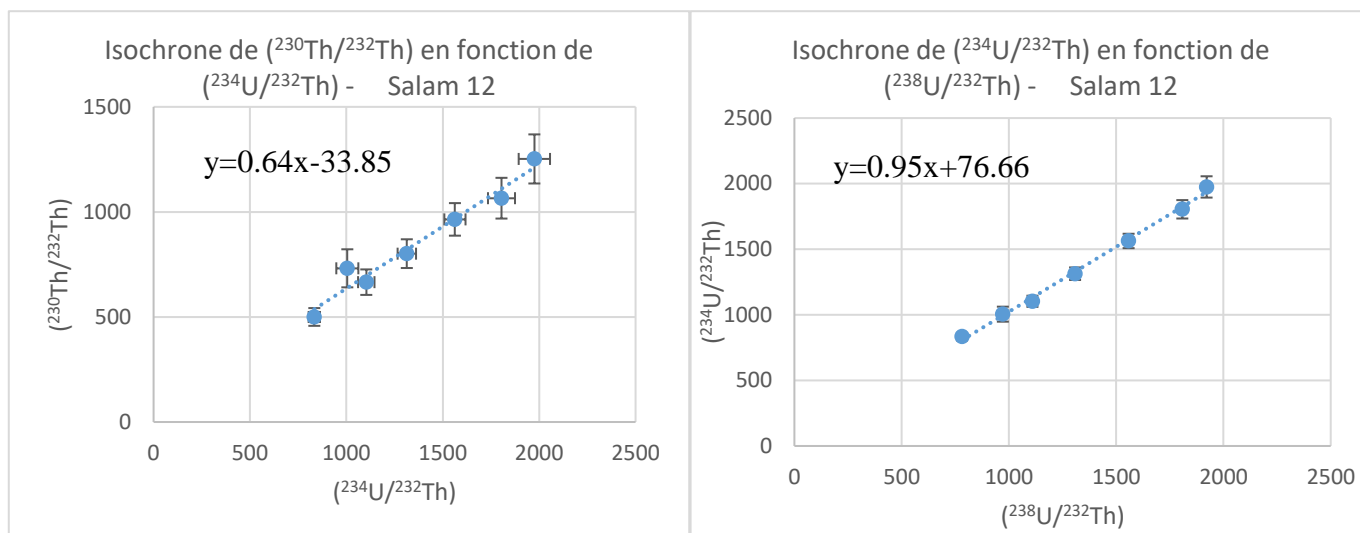


Figure IV-28 : Régressions linéaires pour l'échantillon Salam 12.

Pour l'échantillon BC01H, l'âge calculé par isochrone est de  $71 +44/-31$  ka. Si cet âge reste toujours compatible avec les âges précédemment évoqués, il est aussi bien moins précis. Cette incertitude importante est liée à un manque de dispersion des données au sein de la régression linéaire : l'échantillon n'est pas assez hétérogène, ce qui pénalise l'application du modèle par isochrone.

En dépit d'une précision moindre, les analyses réalisées sur des spéléothèmes de référence montrent l'efficacité de la méthodologie par imagerie isotopique. Les âges obtenus sont en bon accord avec les âges de référence, même pour les échantillons les moins concentrés en uranium (44 ppb pour le plus pauvre analysé au cours de cette comparaison). En outre, cela montre que le protocole utilisé n'induit aucun biais non pris en compte qui pourrait affecter la mesure des radioéléments, que ce soit pendant l'échantillonnage laser ou durant la mesure dans l'ICP-MS.

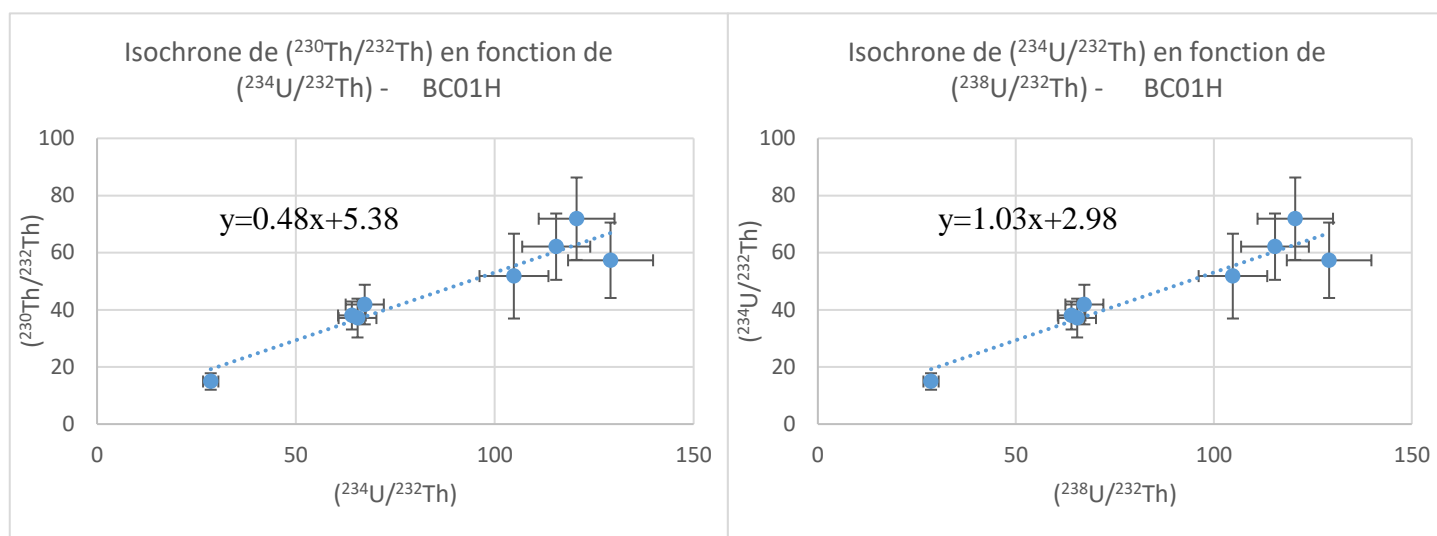


Figure IV-29: : Régressions linéaires pour l'échantillon BC01H.

## V. Discussion

### a. Précision et répétabilité des données

La comparaison des approches par voie liquide et par imagerie isotopique à des fins de datation U-Th de différents types d'échantillons montre que l'approche par imagerie isotopique peut conduire à des résultats fiables.

Les incertitudes associées aux âges obtenus par imagerie isotopique restent toutefois nettement supérieures à celles obtenues par voie liquide et mesure par MC-ICP-MS. Les âges présentés lors des comparaisons précédentes ont des incertitudes associées qui s'échelonnent de 8 % (pour Aq13) jusqu'à 14 % (pour BC01H). Il apparaît clairement que ces incertitudes sont, en grande partie, dépendantes de la teneur en  $^{230}\text{Th}$ , mais aussi de la qualité de la régression linéaire (approche isochrone) dans le cas des échantillons où une correction détritique est nécessaire.

La faible statistique de comptage joue donc un rôle majeur pour ce qui est de l'incertitude finale sur l'âge. Différents phénomènes influencent cette statistique, à savoir la masse d'échantillon analysée, mais également la transmission ionique au sein de l'ICP-MS.



Pour les spéléothèmes étudiés, la masse de matériau échantillonnée par ablation laser est environ deux ordres de grandeur plus faible que la masse utilisée pour la datation par voie liquide. Même si cette faible masse limite la précision sur l'âge, elle ouvre la possibilité d'appliquer cette approche à nombre d'échantillons archéologiques précieux et/ ou de petite taille.

La détection séquentielle des isotopes avec le SF-ICP-MS utilisé pour ces expérimentations nuit aussi en partie à la précision. En effet le temps d'acquisition d'un pixel (1 seconde dans cette étude), doit être partagé entre tous les masses mesurées (229 – 230 -232 -234 -235 -238). Au final, pour chaque radioélément d'un pixel donné cette détection séquentielle implique un temps de comptage plus faible par rapport à une détection simultanée par multicollecion qui compterait en permanence l'ensemble des masses choisies. La méthodologie présentée dans ces chapitres gagnera donc en précision à l'avenir quand un couplage FsLA- MC-ICP-MS avec détection des isotopes mineurs (230Th-234Th-235U) par compteurs d'ions pourra être mis en place.

Notons enfin que la tentative de Spooner *et al.* (2016) d'obtenir un âge U-Th par LA-MC-ICP-MS a conduit à des incertitudes équivalentes à celles de BC01H bien que leurs échantillons présentaient des teneurs presque cent fois plus élevées ; de plus, leurs données affichaient une moins bonne résolution spatiale que celles que nous avons présentées. En revanche, pour des échantillons contenant quelques ppm d'uranium, à l'instar de Aq 13 (3 ppm), la précision atteinte sur les rapports est excellente, inférieure à 2 % pour le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ), et inférieure à 1 % pour le rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) avec seulement quelques mg de matière prélevée.

Enfin, signalons que nos résultats apparaissent comme reproductibles d'une session d'analyse à l'autre et aussi, d'une image à l'autre. La figure IV-30 présente les âges obtenus sur l'échantillon Salam 12 — considéré comme homogène — qui a été analysé à plusieurs reprises, dans les mêmes conditions, durant cinq mois. Chaque âge a été calculé à partir d'une unique image de 2x2 mm, soit environ 0.3 mg de matière ablatée. Malgré les incertitudes non négligeables, il apparaît que tous les âges sont distribués autour de la valeur attendue, la moyenne étant de 101.6 ka.

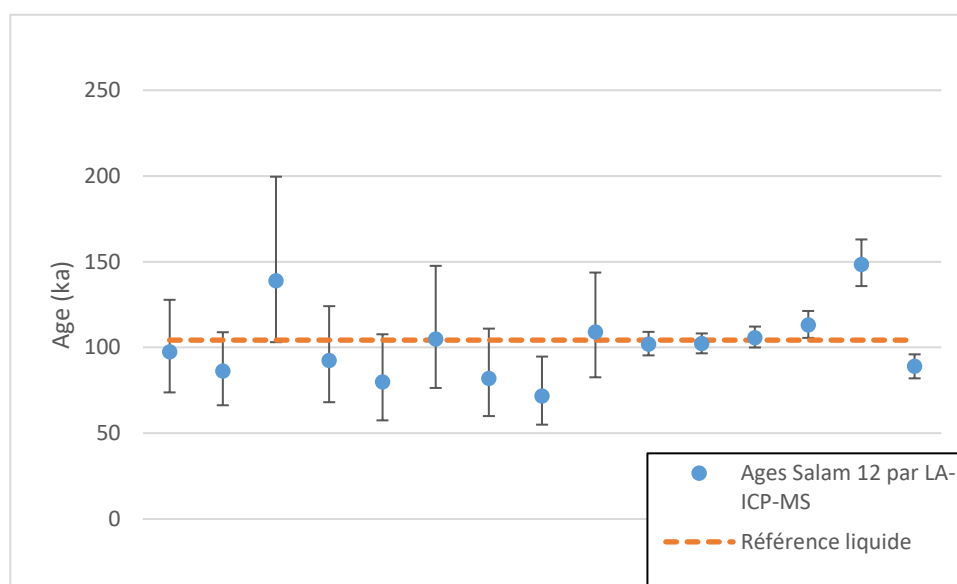


Figure IV-30 : Distribution des âges calculés pour l'échantillon Salam 12 pendant 5 mois

### b. Interprétation des âges U/Th

Au-delà de l'exactitude et de la précision des données analytiques, l'un des enjeux principaux des datations radiométriques est avant tout l'interprétation des données, face à la diagenèse complexe de certains matériaux (Drost *et al.*, 2018). L'évaluation et le contrôle des différents paramètres influant sur les données radiométriques sont un défi et, malheureusement, souvent une limite à la datation.

L'imagerie isotopique offre toutefois la possibilité d'une lecture nouvelle des informations portées par un échantillon. Différentes zones présentant par exemple des âges apparents différents peuvent être discernées, et discutées au vu de la morphologie et des transformations qu'a pu subir l'échantillon (Hoareau *et al.*, 2021). Des critères géochimiques et isotopiques peuvent être définis, et ainsi utilisés pour rechercher l'information la plus pertinente et la plus représentative d'un évènement précis. Cette technique montre également l'avantage de pouvoir regrouper des éléments d'une image, voire de plusieurs, représentant le même évènement.

Une étude fine des images isotopiques réalisées sur l'échantillon de corail Aq 13 a par exemple permis d'identifier et d'analyser de très fines concrétions secondaires d'aragonite

présentes au sein des calices et qui avaient été mises en évidence grâce à l'observation microscopique. La datation par imagerie et le traitement adapté des images ont ainsi permis non seulement de visualiser ce phénomène, mais aussi de distinguer deux phases de cristallisation et de calculer un âge sur chacune d'elles. Cette approche aurait été impossible avec les méthodes de datation U-Th usuelles, notamment par voie chimique, du fait d'un échantillonnage beaucoup plus grossier (résolution > 2 mm contre 30  $\mu\text{m}$  dans le cas de l'imagerie).

La segmentation fine de l'image permet également de mieux cerner les processus d'incorporation de matériaux exogènes (argiles...) comme l'ont montré les cartographies de dents et de coquilles présentées dans ce chapitre, notamment en permettant d'isoler les craquelures et autres pores (cas des coquilles) qui sont autant d'entrées possibles de contaminants. La possibilité d'inspecter les données, mais également de pouvoir traiter séparément différentes zones et, si nécessaire, de traiter à nouveau, mais de manière différente l'image facilite grandement l'interprétation des données. Toutes les informations nécessaires à la caractérisation de l'échantillon, à l'interprétation des données et au calcul de l'âge U-Th sont en effet rassemblées en une seule et unique analyse.

### c. Limitations de l'approche par imagerie

Sur plusieurs aspects, la méthodologie basée sur l'approche par imagerie permet de dépasser des limites inhérentes à l'approche usuelle. Néanmoins, ces améliorations notables se font en dépit de quelques limitations.

Une première est le temps nécessaire à l'obtention d'une datation. En effet, si la préparation de l'échantillon est très rapide, le temps d'analyse avec le LA-ICPMS est plus grand que pour les méthodes usuelles, car une seule image nécessite généralement quelques heures. Ce temps est évidemment lié à la surface ablatée et de telles durées sont nécessaires pour réaliser des cartographies sur de larges surfaces, de sorte à disposer d'une bonne statistique de comptage. De plus, l'étape de traitement de l'image peut représenter à elle seule une durée équivalente à l'analyse par FsLA- SF-ICP-MS, et dépend évidemment de la complexité de l'échantillon traité.

Le deuxième aspect à souligner est la nécessité, comme pour toute analyse expérimentale, d'avoir un regard critique vis-à-vis des données produites. En effet, une automatisation du traitement des images ne peut être envisagée dans la mesure où l'application des seuils de segmentation, pour prendre cet exemple, peut différer d'un échantillon à l'autre. De même, la qualité de la segmentation dépendra principalement de la cohérence des données extraites de ces segmentations (Bolon *et al.*, 1995b). Un grand soin doit donc être apporté à tout traitement, en toute transparence, pour que l'imagerie isotopique devienne un outil de datation U/Th puissant et recherché.

## VI. Bilan du chapitre

---

Le traitement d'image présenté dans ce chapitre est une étape clé des datations U-Th par imagerie isotopique. Cette phase permet d'extraire des informations pertinentes pour une meilleure interprétation et un contrôle accru des données nécessaires au calcul d'un âge U-Th. La technique de segmentation par seuillage des histogrammes, principalement celui du  $^{238}\text{U}$ , permet la sélection de régions d'intérêt en fonction de critères géochimiques et isotopiques définis.

L'application du protocole par FsLA SF-ICP-MS et du traitement d'image à différents matériaux préalablement datés par U-Th par voie chimique a démontré le potentiel de l'imagerie isotopique en termes de justesse et de précision. Les incertitudes obtenues, bien que supérieures à celles associées au protocole liquide, sont grandement dépendantes de la statistique de comptage. Les âges obtenus restent malgré tout assez résolus pour envisager des applications en contexte archéologique. Les comparaisons effectuées ont permis de mettre en lumière les avantages de l'approche par imagerie isotopique, notamment quant à la sélection fine de zones et le calcul d'un âge à partir d'une quantité extrêmement faible de matière (deux ordres de grandeur en dessous des quantités habituellement prélevées).

Les données de l'imagerie par FsLA-SF-ICP-MS, tant par leur fine résolution spatiale que par des seuils de détection particulièrement bas qui sont atteignables, font du protocole présenté dans ce chapitre un outil de datation unique, particulièrement adapté aux échantillons archéologiques de petite taille, et souvent sujet à une diagenèse complexe. Ce protocole a de fait été appliqué à des échantillons issus de sites majeurs du Paléolithique moyen d'Israël, et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

## Références bibliographiques

---

- Abràmoff, M.D., Magalhães, P.J., Ram, S.J., 2004. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International* 36–42.
- Bar, N., Agnon, A., Yehudai, M., Lazar, B., Shaked, Y., Stein, M., 2018. Last interglacial sea levels and regional tectonics from fossil coral reefs in the northeast Gulf of Aqaba. *Quaternary Science Reviews* 191, 41–56. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2018.04.031>
- Bard, E., Hamelin, B., Fairbanks, R.G., 1990. U-Th ages obtained by mass spectrometry in corals from Barbados: sea level during the past 130,000 years. *Nature* 346, 456–458. <https://doi.org/10.1038/346456a0>
- Birch, J.B., 1983. On the power of robust tests in analysis of covariance. *Communications in Statistics - Simulation and Computation* 12, 159–182. <https://doi.org/10.1080/03610918308812309>
- Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A., 1991. U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 543–554.
- Boccaro, A.C., Garnero, L., Bittoun, J., Bloch, I., Chavel, P., Coppé, M., Courjon, D., Heitz, F., Fabre, C., Fink, M., Joyeux, D., Lanièce, P., Léna, P., Lesselier, D., Lounis, B., Réfrégier, P., 2004. Images : Imageries, représentation, modèles, in : Rapport de Conjoncture 2004, Conjoncture. CNRS, pp. 47–68.
- Bolon, P., Chassery, J.-M., Cocquerez, J.-P., Demigny, D., Graffigne, C., Montanvert, A., Philipp, S., Zéboudj, R., Zerubia, J., Maître, H., 1995a. Image et segmentation, in : Cocquerez, J.-P., Philipp, S. (Eds.), *Analyse d'images : Filtrage et Segmentation*, Enseignement de La Physique. MASSON, pp. 1–5.
- Bolon, P., Chassery, J.-M., Cocquerez, J.-P., Demigny, D., Graffigne, C., Montanvert, A., Philipp, S., Zéboudj, R., Zerubia, J., Maître, H., 1995b. *Analyse d'images : Filtrage et segmentation*, Enseignement de la physique. MASSON.
- Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S. (Eds.), 2003. Uranium-series Geochemistry. De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9781501509308>
- Chen, J.H., Lawrence Edwards, R., Wasserburg, G.J., 1986.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  in seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 80, 241–251. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(86\)90108-1](https://doi.org/10.1016/0012-821X(86)90108-1)
- Cheng, H.D., Jiang, X.H., Sun, Y., Wang, J., 2001. Color image segmentation: advances and prospects. *Pattern Recognition* 34, 2259–2281. [https://doi.org/10.1016/S0031-3203\(00\)00149-7](https://doi.org/10.1016/S0031-3203(00)00149-7)
- Drost, K., Chew, D., Petrus, J.A., Scholze, F., Woodhead, J.D., Schneider, J.W., Harper, D.A.T., 2018. An Image Mapping Approach to U-Pb LA-ICP-MS Carbonate Dating and Applications to Direct Dating of Carbonate Sedimentation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 19, 4631–4648. <https://doi.org/10.1029/2018GC007850>
- Grün, R., Schwarcz, H.P., Chadam, J., 1988. ESR dating of tooth enamel: Coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 14, 237–241. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(88\)90071-4](https://doi.org/10.1016/1359-0189(88)90071-4)
- Hoareau, G., Claverie, F., Pecheyran, C., Paroissin, C., Grignard, P.-A., Motte, G., Chailan, O., Girard, J.-P., 2021. Direct U–Pb dating of carbonates from micron-scale femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry images using robust regression. *Geochronology* 3, 67–87. <https://doi.org/10.5194/gchron-3-67-2021>
- Huber, P.J., 2002. John W. Tukey's contributions to robust statistics. *Ann. Statist.* 30.

- Kaufman, A., Broecker, W., 1965. Comparison of Th<sup>230</sup> and C<sup>14</sup> ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville. *Journal of Geophysical Research* (1896-1977) 70, 4039–4054. <https://doi.org/10.1029/JZ070i016p04039>
- Khomri, B., 2019. Apprentissage et optimisation intelligente pour une segmentation robuste d'image (Thèse de Doctorat en Informatique). Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie Département d'informatique, Université Mohamed Khider, Briskra, Algérie.
- Lazar, B., Stein, M., 2011. Freshwater on the route of hominids out of Africa revealed by U-Th in Red Sea corals. *Geology* 39, 1067–1070. <https://doi.org/10.1130/G32257.1>
- Martin, L., Galy, A., Barbotin, G., Claverie, F., Pons-Branchu, E., Tribolo, C., Mercier, N., Pecheyran, C., in press. Isotopic Imaging using fs-LA HR-ICPMS for direct U/Th dating of small archaeological carbonates. *Analytical Chemistry*.
- Otsu, N., 1979. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *EEE transactions on systems, man, and cybernetics* 9, 62–66.
- Pons-Branchu, E., Douville, E., Roy-Barman, M., Dumont, E., Branchu, P., Thil, F., Frank, N., Bordier, L., Borst, W., 2014. A geochemical perspective on Parisian urban history based on U–Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts. *Quaternary Geochronology* 24, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2014.08.001>
- Pons-Branchu, E., Hamelin, B., Brulhetet, J., Bruxelles, L., 2004. Speleothem rupture in karst: tectonic or climatic origin? U-Th dating of rupture events in Salamandre Cave (Gard, southeastern France). *Bulletin de la Société Géologique de France* 175, 473–479.
- Rasband, W.S., 1997. ImageJ. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA.
- Ribot, M., 2021. Quantification du soulèvement tectonique dans le golfe d'Aqaba, faille du Levant (Thèse de doctorat en Sciences de la Terre et de l'Environnement). Université de Paris, Paris.
- Sezgin, M., Bülent Sankur, 2004. Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. *J. Electron. Imaging* 13, 146. <https://doi.org/10.1117/1.1631315>
- Spooner, P.T., Chen, T., Robinson, L.F., Coath, C.D., 2016. Rapid uranium-series age screening of carbonates by laser ablation mass spectrometry. *Quaternary Geochronology* 31, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.10.004>
- Thompson, W.G., Spiegelman, M.W., Goldstein, S.L., Speed, R.C., 2003. An open-system model for U-series age determinations of fossil corals. *Earth and Planetary Science Letters* 210, 365–381. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00121-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00121-3)
- Villemant, B., Feuillet, N., 2003. Dating open systems by the <sup>238</sup>U–<sup>234</sup>U–<sup>230</sup>Th method: application to Quaternary reef terraces. *Earth and Planetary Science Letters* 210, 105–118. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00100-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00100-6)
- Zhang, Y.J., 1996. A survey on evaluation methods for image segmentation. *Pattern Recognition* 29, 1335–1346. [https://doi.org/10.1016/0031-3203\(95\)00169-7](https://doi.org/10.1016/0031-3203(95)00169-7)
- Zhang, Y.J., Gerbrands, J.J., 1994. Objective and quantitative segmentation evaluation and comparison. *Signal Processing* 39, 43–54. [https://doi.org/10.1016/0165-1684\(94\)90122-8](https://doi.org/10.1016/0165-1684(94)90122-8)

## **Chapitre V: Application de la datation U-Th par imagerie fsLA-SF-ICP-MS à l'étude du Paléolithique moyen du Levant.**

Ce chapitre présente l'application du protocole de datation U-Th par imagerie isotopique à des échantillons issus de sites clés du Paléolithique moyen du Levant, à savoir : Skhul, Tinshemet, Misliya et Nesher Ramla.

En fonction de leur disponibilité, divers matériaux ont été étudiés : des spéléothèmes, des dents de mammifères, des coquilles d'escargots ou encore des coquilles d'œufs d'autruches. Pour chaque gisement, nous discuterons l'interprétation des âges U-Th obtenus à partir des images isotopiques, leur degré de fiabilité, et leur apport dans le contexte archéologique dans lequel ils s'inscrivent.

### **I. Skhul cave**

---

#### **a. Le gisement :**

Le gisement de Skhul situé sur la pente ouest du Mont Carmel à la sortie de Nahal Ha'Mearot (Wadi el Mugharah), au sud de la ville d'Haïfa, tient une place particulièrement importante dans la Préhistoire du Levant puisqu'il fut l'un des tout premiers fouillés dans la région et livra nombre de vestiges du Paléolithique moyen qui, aujourd'hui encore, sont riches d'enseignement. De plus, il se trouve à seulement 160 m environ du gisement de Tabun dont la longue séquence stratigraphique sert toujours de référence localement.

#### **1) *Présentation générale :***

Les fouilles menées sur le site de Skhul par Mc Cown en 1931 et 1932 ont été réalisées en parallèle de celles de Tabun (qui étaient dirigées par Garrod). Le site de Skhul se compose



aujourd'hui d'une petite grotte et d'une vaste terrasse située environ 11 m au-dessus du niveau actuel du Wadi el Mugharah. Trois unités stratigraphiques ont été identifiées (Garrod and Bate, 1937; McCown and Keith, 1939) (figure V-1) :

- *La couche A* : située au sommet de la séquence, cette couche sédimentaire est épaisse de 20 à 50 cm et renferme un matériel éclectique et dispersé dans le temps, incluant aussi bien des silex Levallois-moustériens que des tessons Natoufiens (Mésolithique), donc beaucoup plus récents.
- *La couche B* : cette couche, immédiatement sous-jacente à A, est beaucoup plus imposante puisqu'elle représente près de 2 mètres de sédiments bréchifiés. Elle a été activement fouillée et a livré les restes d'au moins dix individus trouvés en sépulture et associés à une industrie moustérienne à débitage Levallois. De nombreux restes fauniques sont aussi présents dans cette unité stratigraphique, notamment des restes de bovidés qui ont permis à Bate de lier cet assemblage aux couches moustériennes C et D de Tabun.

En 1937, l'étude de l'industrie de cette couche ont conduit Garrod and Bate (1937) à la rapprocher de celle de Tabun C. Plus récemment, Meignen et Bar-Yosef (1988) ont également proposé un rapprochement avec l'industrie associée aux restes *Homo Sapiens* de la grotte de Qafzeh.

Cette couche B est subdivisée par certains auteurs en deux phases distinctes, B1 et B2 (B1 étant au-dessus de B2), sur la base de la dureté du matériel sédimentaire associé (B2 se montrant particulièrement indurée) (Grün *et al.*, 2005).

- *La couche C* : elle est la troisième identifiée par Mc Cown. Elle se caractérise par un dépôt sablonneux, lui aussi bréchifié, de faible épaisseur (maximum 30 cm). Si la couche C ne semble pas présenter de restes fauniques, la faible quantité d'objets moustériens qui y ont été retrouvés ont eux aussi été rapprochés de l'industrie de Tabun C.

La difficulté principale dans l'étude de ce site tient au fait que la plupart des interprétations reposent sur la description du gisement donnée par Mc Cown (dans Garrod and Bate, 1937), et sur du matériel archéologique qui, dans sa grande majorité, fut découvert lors des fouilles des années 1930. Ainsi, les indices structurels et ceux liés à l'industrie semblent indiquer une occupation continue du site, et les sépultures, considérées comme non-intrusives, seraient contemporaines du sédiment de la couche B. Pour autant, la chronologie des inhumations reste incertaine, bien que la sépulture de Skhul IX, qui selon les observations de

McCown reposait presque directement sur le lit rocheux au plus profond de la séquence, soit probablement l'une des plus anciennes. (Garrod and Bate, 1937).

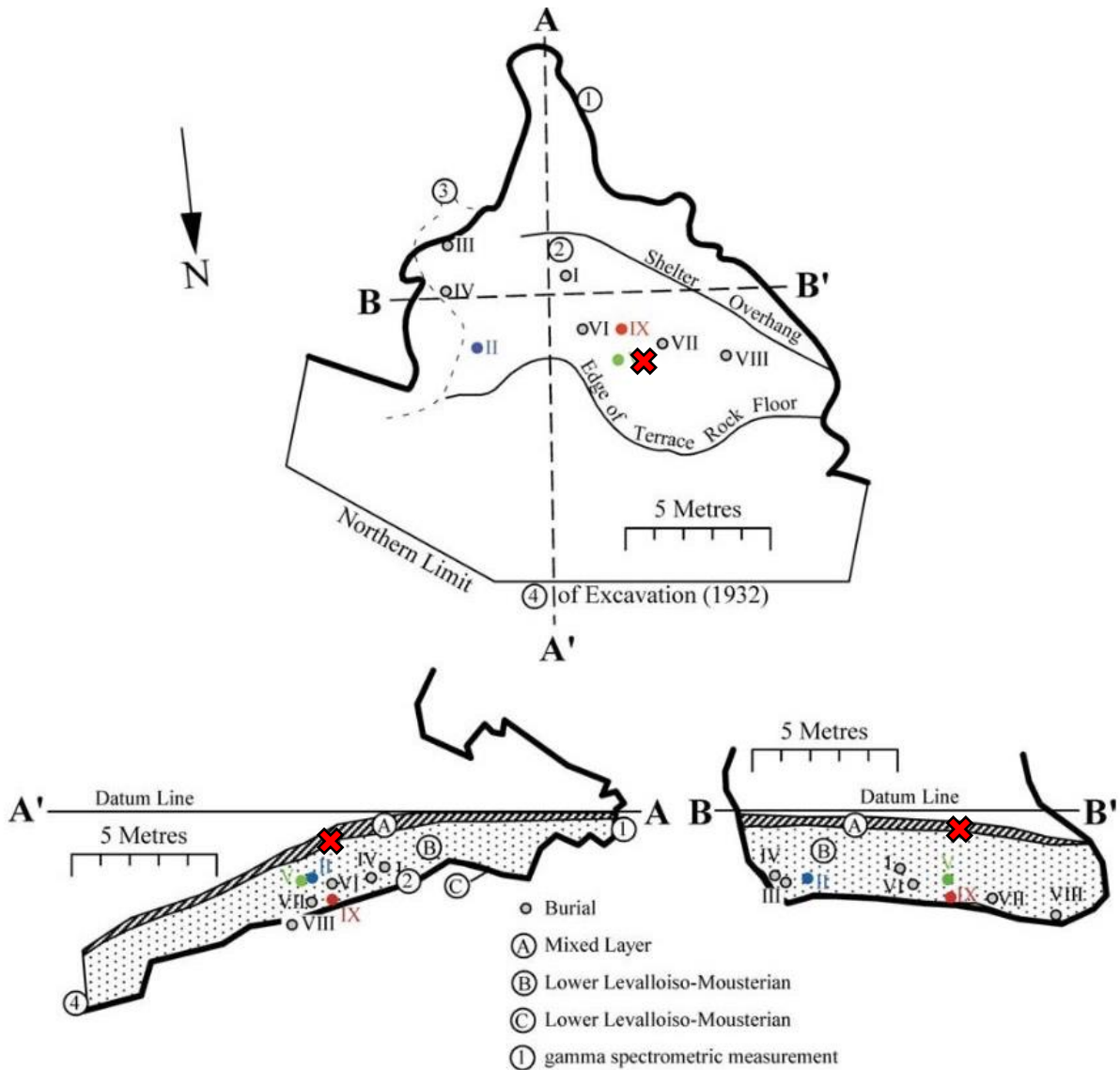


Figure V-1 : Emplacement des sépultures humaines de Skhul (projection des positions sur les plans respectifs) (d'après les plans de Garrod and Bate, 1937) issue de Grün et al., 2005.

Figure supérieure : Vue du dessus ; Figure inférieure gauche : coupe nord-sud ; Figure inférieure droite : coupe est-ouest.

La croix rouge indique l'emplacement de l'échantillon étudié dans cette partie.

## 2) *Datations disponibles :*

La datation des vestiges humains inhumés dans ce site revêt un caractère particulièrement important puisque cet ensemble est, avec celui de Qafzeh, l'un des plus importants jamais mis au jour au Levant.

Les premières tentatives de datation à l'aide de méthodes radiométriques remontent aux années 80 et ont été focalisées sur la couche B. Les premiers résultats sont des âges U-Th obtenus sur des travertins prélevés dans l'alcôve située près de l'emplacement de Skhul III (Schwarcz, 1980) (voir figure V-1). Le premier travertin, daté de  $79 \pm 4$  ka, est considéré par les auteurs comme contemporain de la partie supérieure de la couche B. Cependant, il ne peut être exclu que sa croissance ait en fait été postérieure à la mise en place des sépultures, faisant alors de cette datation un âge minimum. Les autres travertins étudiés par cet auteur ont, quant à eux, donné des âges supérieurs à 350 ka en raison de pollutions importantes. De plus, comme les fouilles des années 1930 ont pratiquement vidé la cavité, la corrélation entre les âges obtenus et les restes humains est difficile à établir (Millard, 2008).

Trois études ont ensuite été menées visant à appliquer les méthodes de datation paléodosimétriques (ESR et TL) au site de Skhul (Grün *et al.*, 2005 ; Mercier *et al.*, 1993 ; Stringer *et al.*, 1989). Ces études ont toutefois été confrontées à une difficulté commune : celle d'estimer la dose externe reçue par les échantillons (silex et dents) en raison, principalement, de la disparition du contexte sédimentaire dans lequel ils avaient été mis au jour. Aussi ces auteurs ont-ils adopté des approches différentes pour estimer au mieux un débit de dose externe moyen applicable à tous les échantillons, bien que cette hypothèse ne soit très probablement vérifiée seulement qu'en partie (Millard, 2008). A cette difficulté s'ajoute le fait que la plus grande partie du matériel extrait par Mc Cown et Garrod, aujourd'hui conservé principalement dans les collections du *British Museum*, n'a pas d'affectation exacte de coordonnées. Ce manque de localisation précise fait qu'il est aujourd'hui difficile d'établir un lien clair entre ce matériel archéologique et les restes humains.

En 1989, Stringer *et al.* ont appliqué la méthode ESR à deux dents de bovidés issues des collections du *British Museum*, reliées à la couche B sans avoir davantage de précision quant à leur localisation exacte. En déduisant la dose externe à partir des teneurs en U, Th et K mesurées à partir des sédiments encore accolés aux dents, mais aussi sur des échantillons de sédiment issus des collections, ils ont proposé des âges moyens de  $81 \pm 15$  ka (modèle *Early Uptake*) et  $101 \pm 12$  ka (modèle *Linear Uptake*).

La thermoluminescence a également été appliquée à 6 silex chauffés provenant de la couche B (Mercier *et al.*, 1993), eux aussi extraits des collections du *British Museum* issues des fouilles des années 1930. Une réévaluation du débit externe a été réalisée en tenant compte, en particulier, de la géométrie de la falaise adjacente et en évaluant au mieux la teneur en eau d'après les données connues pour des gisements voisins. Une grande incertitude (30 %) fut associée à cette estimation afin de tenir compte de l'inhomogénéité des teneurs en radioéléments au sein des sédiments et de l'hypothèse sur la teneur en eau. Ceci conduisit à un âge moyen de  $119 \pm 18$  ka pour l'ensemble des silex issus de la couche B.

Plus récemment, Grün *et al.* (2005) ont réalisé des datations ESR/US sur un ensemble de 4 fossiles (dents et ossements) de bovidés, dont la localisation et par conséquent le lien entre ces échantillons et les restes humains, semble mieux maîtrisés. Les auteurs ont ainsi pu réévaluer et affiner le débit de dose externe et ont, au final, proposé un âge moyen ESR/US de  $102 \pm 26$  ka pour la couche B. Au vu de ces résultats, Skhul IX est présenté comme étant plus vieux que 90 ka, avec un âge probablement proche de 131 ka (d'après la datation de la surface externe d'un ossement). Skhul II est quant à lui estimé à  $116 +43/-24$  ka par ESR/US et Skhul V à  $93 +21/-12$  ka par ESR.

Finalement, Millard (2008), sur la base d'une réévaluation des débits de dose utilisés pour obtenir les datations paléodosimétriques présentées précédemment (TL et ESR), conclut en une réinterprétation des données précédentes, la meilleure estimation pour l'occupation du site et les vestiges associés correspond selon lui à la plage temporelle 36 - 158 ka.

**b. Échantillon étudié :**

Afin de mieux délimiter le cadre chronologique de la couche B de Skhul, des prélèvements ont été réalisés par nos soins directement sur des spéléothèmes. Le spéléothème dont les résultats sont présentés ici, SK18US2, est un fragment de plancher stalagmitique prélevé au centre de la terrasse ( $Z=20.37$ ). L'emplacement du prélèvement est indiqué par une croix rouge sur la figure V-1 et sur les photos du site (figure V-2). Cet échantillon présente un intérêt tout particulier puisqu'il est situé au sommet d'un monticule bréchifié, à la limite des excavations menées dans la brèche qui témoignent de l'extraction par Mc Cown en 1931-1932 d'un bloc contenant les sépultures de Skhul V et VII (voir figure V-2). Faute d'une datation directe des vestiges humains, cet échantillon qui correspond à la partie supérieure de la couche B, nous offre quand même la possibilité de délimiter temporellement la séquence sous-jacente.



Figure V-2 : Photographies du site et localisation de l'échantillonnage.

*Image supérieure gauche* : vue en direction du sud de la terrasse et de l'entrée de la grotte ; *Image supérieure droite* : vue en direction du nord de la terrasse avec l'emplacement des blocs extraits par Mc Cown ; *Image inférieure* : Emplacement de l'échantillon au sommet de la brèche. La croix rouge indique l'emplacement de l'échantillon SK18US2 (clichés : A. Galy).

Cet échantillon a été prélevé directement à la disqueuse et représente un bloc d'environ 5 cm de large et 2 à 3 cm d'épaisseur. La formation calcitique blanchâtre qui constitue le spéléothème se distingue bien dans la brèche l'encadrant (figure V-3). Au laboratoire, ce bloc a été placé dans de la résine, puis découpé pour obtenir une tranche qui a été polie afin de disposer d'une coupe transversale du plancher stalagmitique. Cette configuration a permis de mettre en application le protocole décrit au chapitre 3.



Figure V-3 : Coupe de l'échantillon SK18US2 à gauche, tranche après mise en résine et découpe à droite. L'encadré rouge indique la fenêtre d'ablation.

c. Traitement des images et observations :

L'imagerie isotopique a été réalisée sur la tranche de l'échantillon SK18US2 (figure V-3). La zone d'ablation est indiquée par l'encadré rouge. Les images obtenues pour le  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  sont présentées en figures V-4 A, B et C, ainsi que les images des rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) et ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ), respectivement en figures V-4 D et E.

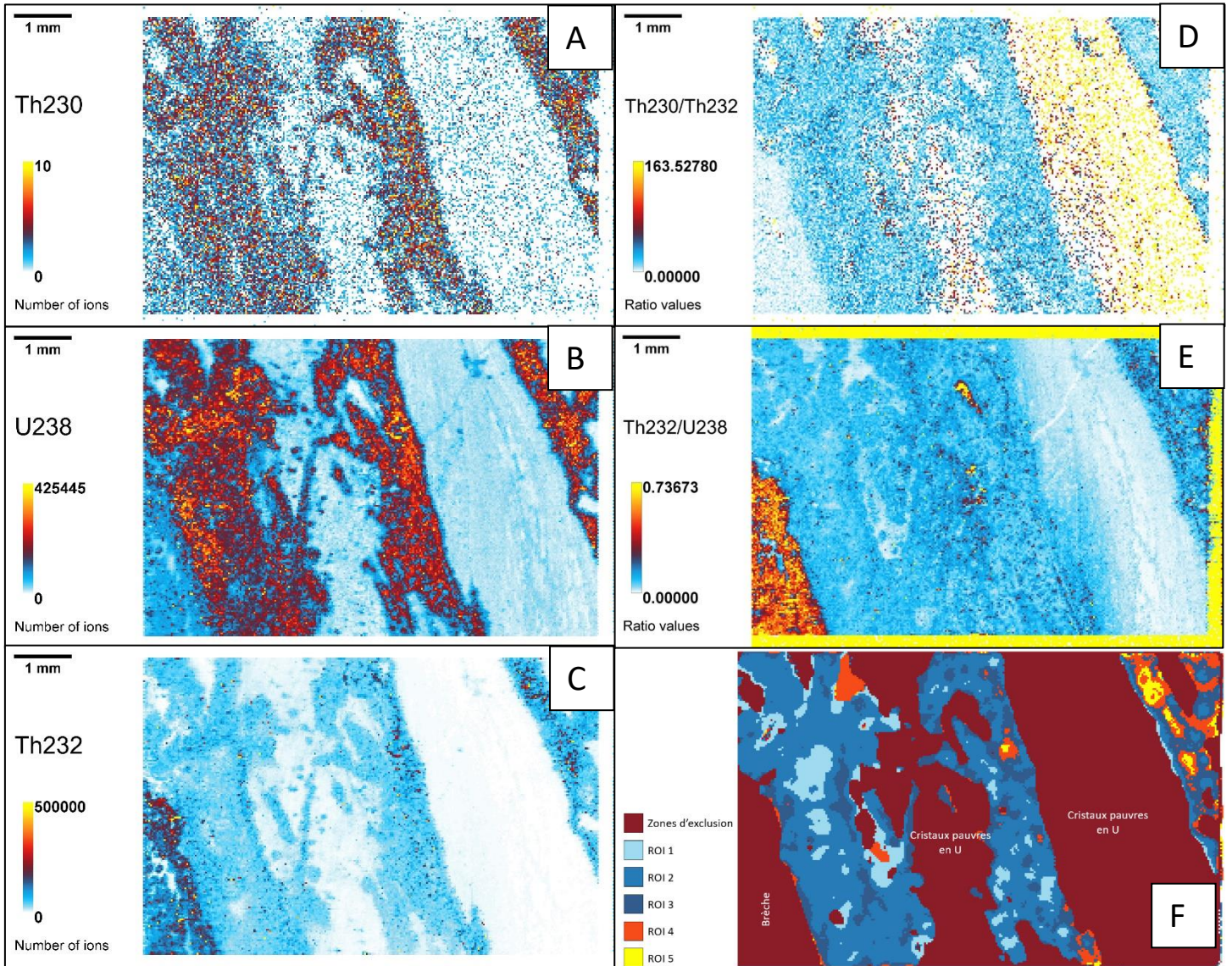


Figure V-4 : Images isotopiques obtenues pour l'échantillon SK18US2. Résolution 30  $\mu\text{m}$ .

A, B et C : Images des isotopes  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  respectivement ; D et E : Images des rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) et ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) respectivement ; F : Segmentation de l'image selon le rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) et zones d'exclusion.

Les images isotopiques montrent différents éléments :

- La partie inférieure gauche de l'image. Elle est notamment caractérisée par des teneurs plus faibles que la moyenne en uranium et plus élevées en  $^{232}\text{Th}$ , ce qui donne en conséquence un rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) élevé. Cette zone correspond à un morceau de brèche, comme l'a montré une observation de photographies microscopiques, et a de fait été exclue des analyses.
- Les cristaux pauvres en  $^{238}\text{U}$  (0.2 à 0.3 ppm) et en  $^{232}\text{Th}$  (figure V-4 F). Ils se caractérisent par un équilibre au sein de la chaîne de désintégration de l'uranium et donc par un âge apparent infini. De tels cristaux pourraient correspondre à des

fragments de la paroi rocheuse de l'abri surplombant la terrasse, englobés dans la concrétion calcitique au moment de sa formation. Ces zones ont également été exclues de l'analyse.

- Les zones interstitielles localisées entre les cristaux pauvres en uranium. Ces zones correspondent au plancher stalagmitique. Les teneurs en uranium y varient entre 2 et 3 ppm.

En raison de contaminations très probables de l'échantillon par des matériaux externes (typiquement des particules d'argile incorporées dans le plancher stalagmitique au moment de sa formation), une division du rapport d'activité ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) en cinq intervalles a été effectuée, amenant à la définition de 5 ROI distinctes illustrées en figure V-4 F, et dont les données sont présentées dans le tableau V-1.

	Qté matière (mg)	( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) non cor	±	( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ )	±	( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ )	±
<b>ROI 1</b>	0.17	0.845	0.013	17.685	0.246	18.701	0.049
<b>ROI 2</b>	0.96	0.947	0.006	13.223	0.084	12.470	0.033
<b>ROI 3</b>	0.34	0.983	0.010	10.068	0.097	9.343	0.024
<b>ROI 4</b>	0.08	1.069	0.022	7.867	0.142	7.093	0.019
<b>ROI 5</b>	0.02	1.117	0.041	6.731	0.216	6.074	0.016

Tableau V-1 : Rapports d'activités au sein des différentes ROI définies pour l'échantillon SK18US2. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.

#### d. Discussion et interprétation des données

##### 1) *Âge obtenu par l'imagerie U-Th :*

Les données isotopiques associées à ces 5 ROI ont permis de construire les courbes isochrones présentées en figure V-5 et d'aboutir à un âge corrigé de la fraction détritique égale à 137,8 +18,0-15,2 ka.



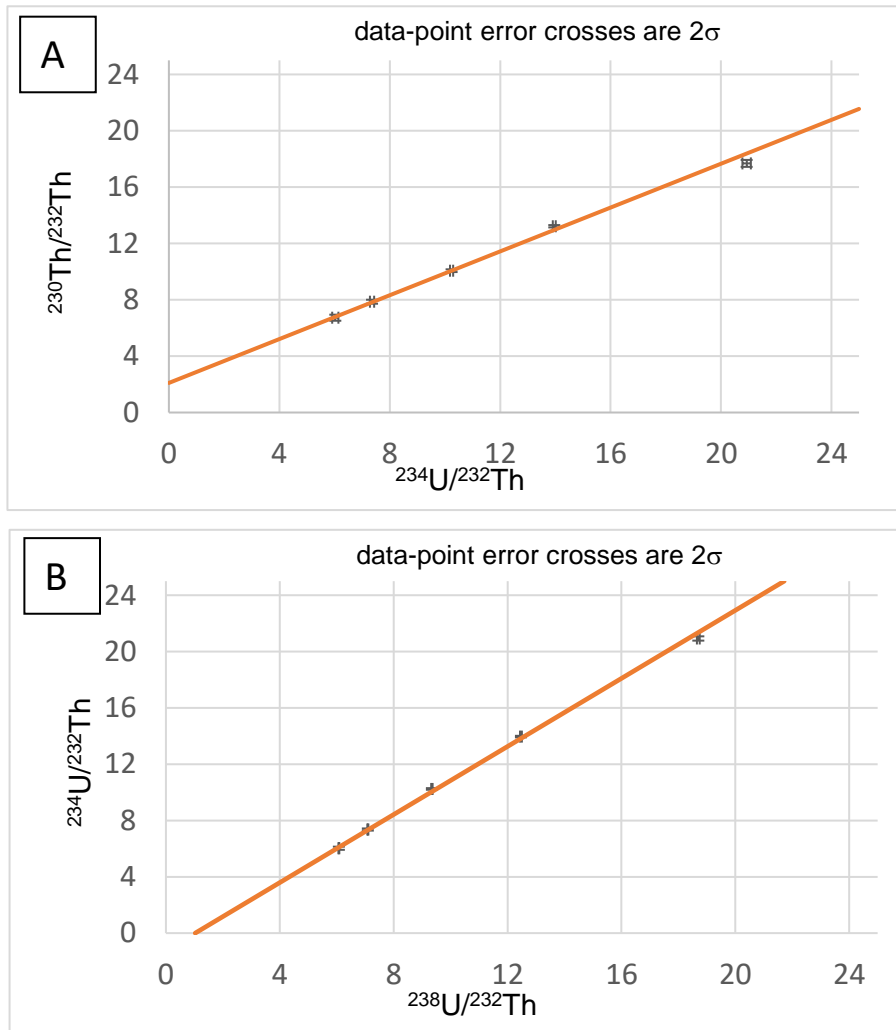


Figure V-5 : Isochrones – A : ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction de ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) ; B : ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction de ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ).

## 2) Discussion des données, et apports de l'imagerie :

L'imagerie isotopique a donc permis, dans un temps très restreint (quelques heures), d'obtenir un âge pour la couche B du site de Skhul ( $137,8 \pm 18,0-15,2$  ka). Notons aussi que ce résultat a été obtenu à partir d'une masse totale ablatée de seulement 1,57 mg, correspondant à des sous-échantillons allant de 0.02 à 0.96 mg (tableau V-1).

Toutefois, l'incertitude associée à cet âge, calculée à partir de l'erreur standard sur la pente (voir chapitre 4), est relativement grande, voisine de 13 %. Dans le détail, elle résulte d'un calcul de régression itératif qui permet d'améliorer l'ajustement tout en réduisant l'influence des *outliers* (Bischoff and Fitzpatrick, 1991). Au-delà de ce point, il faut néanmoins garder en tête que la stratégie de définition des ROI joue un rôle essentiel : la précision obtenue

sur le coefficient de régression s'améliore en effet proportionnellement avec l'augmentation de l'écart-type de la distribution des variables qui sont ici les rapports ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{U}$ ) et ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) utilisés dans le cas du calcul du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) corrigé. En d'autres termes, et comme on peut le comprendre intuitivement, un plus grand étalement des points sur l'axe des abscisses des isochrones permet une meilleure précision sur le calcul itératif du coefficient de régression. C'est en définissant les ROI directement à partir du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) que les variations les plus grandes du rapport ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) sont obtenues. Cette approche nécessite donc la mise en place d'un sous-échantillonnage (dans notre cas les ROI) qui tienne compte des variations de U et Th. L'imagerie isotopique à haute résolution est aujourd'hui l'unique moyen de réaliser un tel sous-échantillonnage.

Par ailleurs, cet exemple montre aussi que cette approche a permis d'identifier finement différents éléments qui ont alors été facilement exclus de la suite des analyses. À l'inverse, un échantillonnage global n'aurait probablement pas permis d'exclure les cristaux pauvres en uranium identifiés au milieu du dépôt calcitique et leur prise en compte dans le calcul de l'âge aurait alors entraîné une surestimation de celui-ci, non liée à la présence de pollutions détritiques (contenant beaucoup d'argiles), mais en raison de l'équilibre dans la chaîne de désintégration du  $^{238}\text{U}$  caractérisant ces cristaux.

Après ces remarques, nous pouvons néanmoins nous demander si l'incertitude associée à l'âge pourrait être réduite. En fait, malgré la stratégie de définition des ROI mise en place, les points définissant les isochrones demeurent assez peu étalés. Il est ici important de souligner que le nombre de ROI créées à partir de la segmentation du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) et les valeurs de seuils utilisées pour cette segmentation, n'influent pas sur l'isochrone produite (et donc sur l'âge calculé et sa précision) si les points sont redondants. Cet étalement limité des points d'isochrone traduit en fait une relative homogénéité de la zone sélectionnée (environ 8x5 mm) en termes de pollution détritique. Lors de prochaines analyses, des images isotopiques réalisées en d'autres zones de l'échantillon pourraient permettre l'obtention de points additionnels, distincts des points actuels, qui viendraient alors affiner la définition des courbes isochrones.

### 3) *Comparaison de l'âge obtenu avec les datations déjà disponibles :*

Même si l'incertitude associée à l'âge que nous avons présenté est plus conséquente que ce qui aurait été obtenu par voie liquide, l'approche très sélective utilisée ici permet d'accorder

un certain crédit de confiance à ce résultat. De plus, nous connaissons la localisation exacte de l'échantillon prélevé, ce qui n'était pas le cas des échantillons auxquels ont été appliquées les méthodes de datation paléodosimétriques.

L'âge obtenu par imagerie U-Th pour la couche B apparaît ainsi légèrement plus grand que les âges TL et ESR publiés par pour cette couche (Grün *et al.*, 2005 ; Mercier *et al.*, 1993 ; Stringer *et al.*, 1989) (figure V-6). En tenant compte des incertitudes, l'âge que nous proposons est toutefois compatible avec les données de Grün *et al.* (2005) et Mercier *et al.* (1993), mais cela impliquerait une mise en place rapide du plancher stalagmitique après le dépôt des sédiments, et l'enfouissement des fossiles analysés par ESR. Une autre possibilité qui ne peut être exclue serait une surestimation de la dose externe utilisée pour calculer les âges TL et ESR, qui seraient alors sous-estimés. Comme cela a déjà été mentionné plus haut, les auteurs ayant réalisé les datations paléodosimétriques pour le site de Skhul (Grün *et al.*, 2005 ; Mercier *et al.*, 1993 ; Millard, 2008 ; Stringer *et al.*, 1989) ont insisté grandement sur le fait que la principale difficulté est liée à l'estimation de la dose externe reçue par les échantillons (du fait d'une méconnaissance de leur environnement d'enfouissement et d'hypothèses nécessaires sur l'évolution de cette dose au cours du temps).

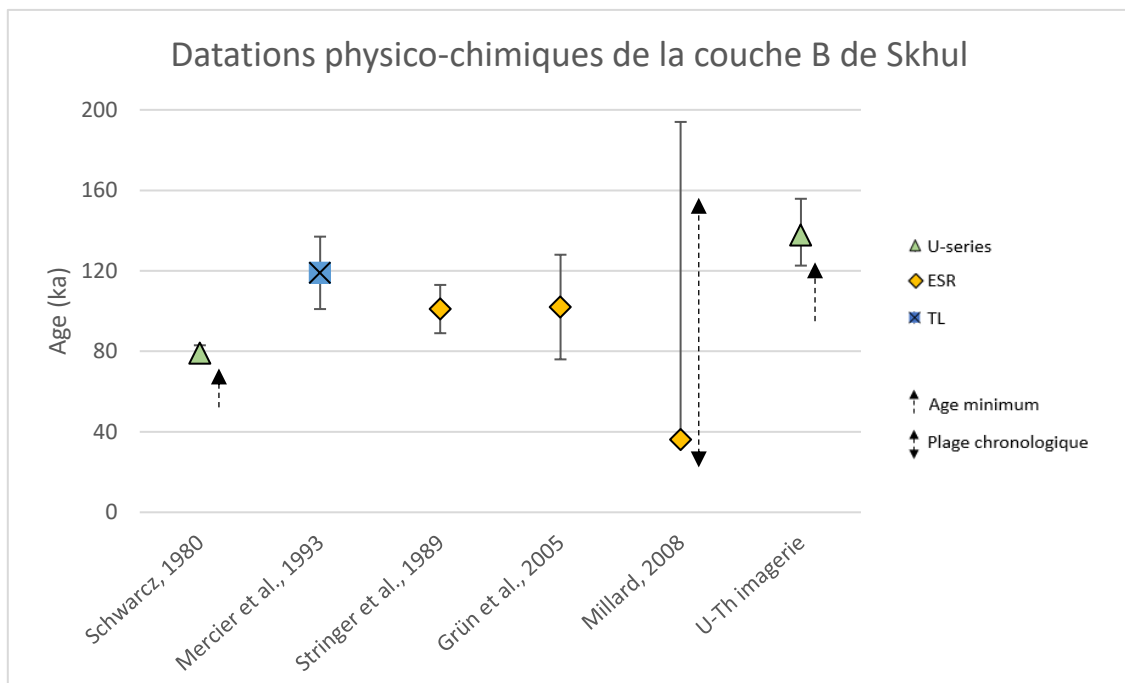


Figure V-6 : Comparaison des datations disponibles pour la couche B du site de Skhul.

Par conséquent, si l'âge obtenu (137,8 +18,0-15,2 ka) est correct, cela implique une mise en place de la couche B durant le MIS 6 ou, si l'on tient compte de la borne supérieure de cet intervalle ( $137,8 - 15,2 = 122,6$  ka) au plus tard au tout début du MIS 5. Ce résultat serait ainsi compatible avec la partie haute de la plage chronologique (36 et 158 ka) proposée par Millard (2008).

Dans le contexte plus général du peuplement du Levant au Pléistocène moyen, notre résultat va dans le sens des conclusions déjà avancées par Mercier *et al.* (1993) et Stringer *et al.* (1989), qui envisageaient une antériorité de la population représentée à Skhul par rapport aux vestiges humains de Qafzeh. Par ailleurs, ce résultat peut être comparé aux datations disponibles pour le site voisin de Tabun, séquence de référence pour les cultures moustériennes du Levant. En effet, comme nous avons déjà pu le souligner, l'étude de l'industrie liée à la couche B de Skhul amena Garrod et Bate (1937) à la rapprocher de celle de l'unité C de Tabun (figure V-7). Depuis, les datations paléodosimétriques réalisées sur des échantillons de Tabun ont conduit à deux chronologies légèrement décalées : une chronologie établie par luminescence place ainsi l'unité C de Tabun au sein du MIS 6 (Mercier *et al.*, 1995; Mercier and Valladas, 2003; Richard *et al.*, 2021) tandis que la chronologie établie par ESR la situe autour de la fin du MIS 6 et au début du MIS 5 (Grün *et al.*, 1991; Grün and Stringer, 2000). Si les rapprochements lithiques entre la couche B de Skhul et l'unité C de Tabun sont exacts, l'âge minimum d'environ 138 ka que nous avons obtenu pour la couche B de Skhul irait alors plutôt dans le sens de la chronologie établie par luminescence. Il faut toutefois rester prudent, car l'épaisseur relativement importante de la couche C de Tabun pourrait en fait correspondre à un intervalle de temps relativement long (plusieurs dizaines de millénaires) et, si tel était le cas, cela expliquerait le léger décalage existant entre les résultats de la luminescence et de l'ESR.

Enfin, notons que les fossiles de Skhul seraient aussi voisins dans le temps du fossile de Nesher Ramla dont l'âge est de plus de 120 ka (Zaidner *et al.*, 2021) (voir partie IV).

Pour conclure, nous sommes bien conscients que cet unique échantillon ne peut à lui seul permettre de redéfinir les chronologies des sites évoqués, mais sa datation et le crédit que l'on peut lui accorder par rapport à des résultats plus anciens, connus pour leurs faiblesses, permet d'alimenter le débat quant à la contemporanéité des assemblages moustériens du Levant et des populations qui les ont produites.

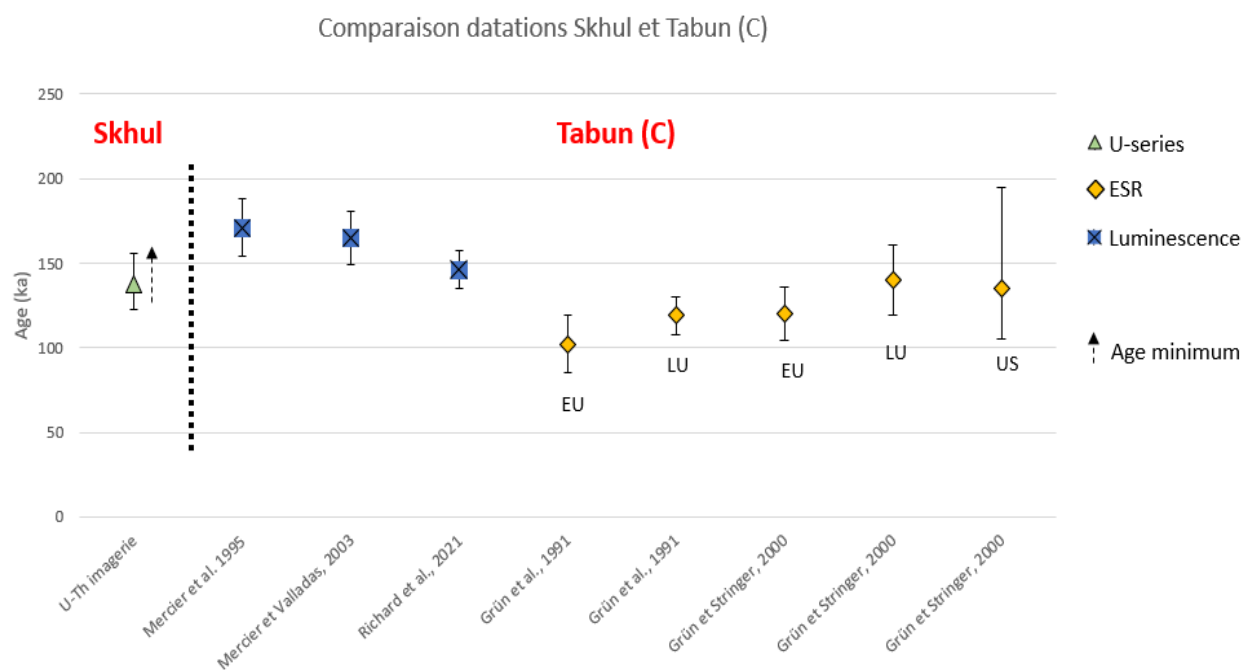


Figure V-7 : Comparaison de la datation par imagerie U-Th de SH18US2 aux données disponibles pour Tabun (C). (Données issues de Grün et al., 1991 ; Grün and Stringer, 2000 ; Mercier et al., 1995 ; Mercier and Valladas, 2003 ; Richard et al., 2021)

## II. Tinshemet

---

La grotte de Tinshemet est un site archéologique particulièrement important pour l'étude des populations paléolithiques du Levant puisqu'y ont été mis au jour des restes humains dont deux squelettes complets en connexion anatomique (position fléchie), un individu adulte et un enfant, et plusieurs fragments osseux humains dont des fragments crâniens appartenant à au moins cinq individus.

### a. Le gisement :

Tinshemet est situé à environ 80 km au sud du Mont Carmel, dans la région du Shanon. Depuis les années 1940, la présence de vestiges (silex), dans cette grotte et en surface de la terrasse qui la prolonge, est connue, mais pour autant, jusqu'à récemment, aucune donnée n'avait été acquise dans un cadre scientifique rigoureux. Ce n'est qu'en 2015 que les premières fouilles ont été entreprises dans le but de comparer ce gisement à celui de Nesher Ramla, situé à seulement quelques kilomètres et qui sera étudié dans la suite de ce chapitre, ainsi qu'à ceux du Mont Carmel et de Galilée (Zaidner *et al.*, 2014). La problématique principale de cette étude est de comprendre si ces deux gisements voisins présentent des vestiges témoignant d'une tradition locale, différente de celles du Mont Carmel situé plus au nord, et si les vestiges qu'ils renferment reflètent leur fonction principale de camp de chasse.



Figure V-8 : Photographie du site de Tinshemet avec en premier plan la terrasse, et en arrière plan l'entrée de la grotte.

Les fouilles entreprises depuis 2017 se sont concentrées principalement sur la terrasse (figure V-8) ainsi que sur l'entrée et la première chambre de la grotte (voir figure V-9). Celles-ci ont permis de mettre au jour un ensemble stratigraphique bréchifié, particulièrement bien conservé. L'industrie lithique montre de nombreuses similarités avec celles retrouvées dans les sites de Skhul et Qafzeh, et est donc associée au Paléolithique moyen. Elle s'accompagne de nombreux restes fauniques (dont une très grande concentration de coquilles de gastéropodes), des restes de foyers, mais aussi différents éléments probablement symboliques associés aux restes humains, à savoir de l'ocre, des coquillages marins et des outils en basalte provenant de Galilée. (Y. Zaidner, communication personnelle, juin 2019)

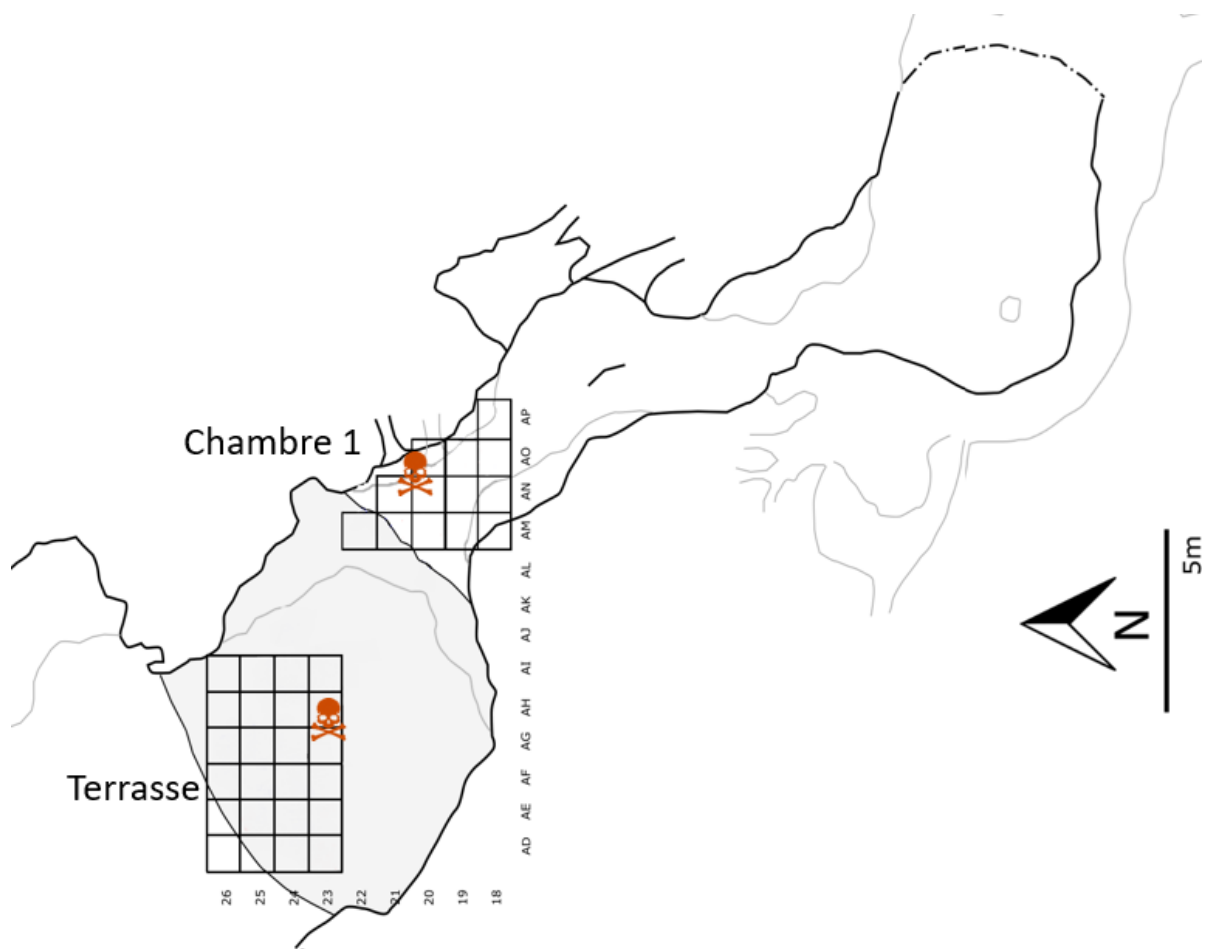


Figure V-9 : Plan de fouilles du site de Tinsihmet. Les icônes de squelettes représentent l'emplacement des fossiles humains retrouvés.

De par sa grande richesse déjà avérée, ce site présente un fort potentiel pour l'étude des populations paléolithiques. De plus, sa fouille bénéficie des techniques les plus modernes ce qui permettra d'en extraire un maximum d'informations.

Depuis le début des fouilles, des géochronologues ont été intégrés à l'équipe internationale et pluridisciplinaire qui étudie ce gisement. À l'heure actuelle, même si aucune datation n'a encore été publiée en raison du caractère récent des découvertes réalisées de premières données chronologiques préliminaires sur l'ancienneté des dépôts ont pu être produites. Des datations par thermoluminescence de silex chauffés ont ainsi été réalisées à l'IRAMAT-CRP2A (Institut de recherche sur les Archéomatériaux – Centre de recherche en physique appliquée à l'archéologie, Pessac) en partenariat avec le LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette). Elles indiqueraient un âge voisin de 110 ka environ pour les dépôts de la terrasse. Cette première estimation s'accorde bien avec les résultats de l'OSL obtenus pour ces mêmes dépôts et réalisés au laboratoire de luminescence du *Geological Survey of Israel*, Jérusalem. Ces résultats encore très préliminaires devront être finalisés avant d'en tirer toutes les conséquences. Ceux-ci restent néanmoins très cohérents avec les similarités observées entre les industries Levallois de Tinsihmet et celles de Skhul ou Qafzeh.

Parallèlement aux résultats obtenus avec les méthodes de datation paléodosimétriques, nous avons naturellement cherché à mettre en œuvre notre approche pour obtenir des âges U-Th sur différents supports.

**b. Présentation des échantillons :**

De par leur importance, les restes humains ont focalisé l'attention de l'équipe pluridisciplinaire et, pour notre part, nous avons cherché à préciser l'âge d'enfouissement de l'adulte découvert sur la terrasse. Celui-ci, découvert dans le carré AG24, a été extrait en bloc pour qu'une fouille minutieuse puisse être réalisée en laboratoire.



Les premiers échantillons que nous avons prélevés sont des concrétions calcaires, formées au-dessus de la brèche, au sommet de la séquence archéologique renfermant les industries du Paléolithique moyen (Figure V-10). Ces échantillons, nommés Tin19FS2 et Tin19FS3, ont été prélevés sur la terrasse en pente, sur le côté nord du carré AH23, alors non fouillé (Z= 87.46 et Z=87.58, respectivement). Leur datation constituera donc un *terminus ante quem* pour l'âge des dépôts renfermant les restes humains.



Figure V-10 : Photographie des concrétions calcaires au sommet de la séquence archéologique, sur la terrasse.



Figure V-11 : Photographies de l'échantillonnage des concrétions calcaires en bloc.

Les deux blocs présentés en figure V-11 ont été découpés directement dans la brèche. Des tranches transversales ont ensuite été préparées pour l'ablation laser suivant le protocole décrit précédemment en chapitre 3.

Afin d'établir une chronologie présentant une connexion plus forte avec les restes humains, un échantillonnage de coquilles d'escargots a aussi été réalisé, directement dans le bloc de brèche qui a été extrait pour être fouillé en laboratoire. Ces coquilles composées de carbonates de calcium sont en effet susceptibles d'être datées par U-Th (voir chapitre 2). Bien que Kaufman *et al.* (1971) aient souligné la complexité des incorporations et des migrations d'uranium dans de telles coquilles, et leur impuissance à les résoudre, l'approche que nous mettons en œuvre peut nous permettre de contourner ces difficultés et d'apporter ainsi un nouveau regard sur ce matériau qui est très commun en contexte archéologique.

Six échantillons de coquilles d'escargot (espèce *Levantina caesareana* (Mousson 1854) (identification D. Bar-Yossef) ont été prélevés, tous reliés au bloc extrait contenant les restes humains. Comme les coquilles de cette espèce sont très fines, quelques centaines de  $\mu\text{m}$  d'épaisseur seulement, les restes de péristome et de columelle (figure V-12) ont été privilégiés dans la sélection des échantillons du fait de leur épaisseur plus importante. Les fragments sélectionnés présentent tous de la brèche et des sédiments adhérant à leur surface. La première étape a donc consisté à retirer à l'aide d'un pinceau les matières peu adhérentes et friables. Au vu de la fragilité de ces échantillons, ils ont ensuite été enrobés dans la résine avec les sédiments résiduels, afin de préserver au mieux leur intégrité.

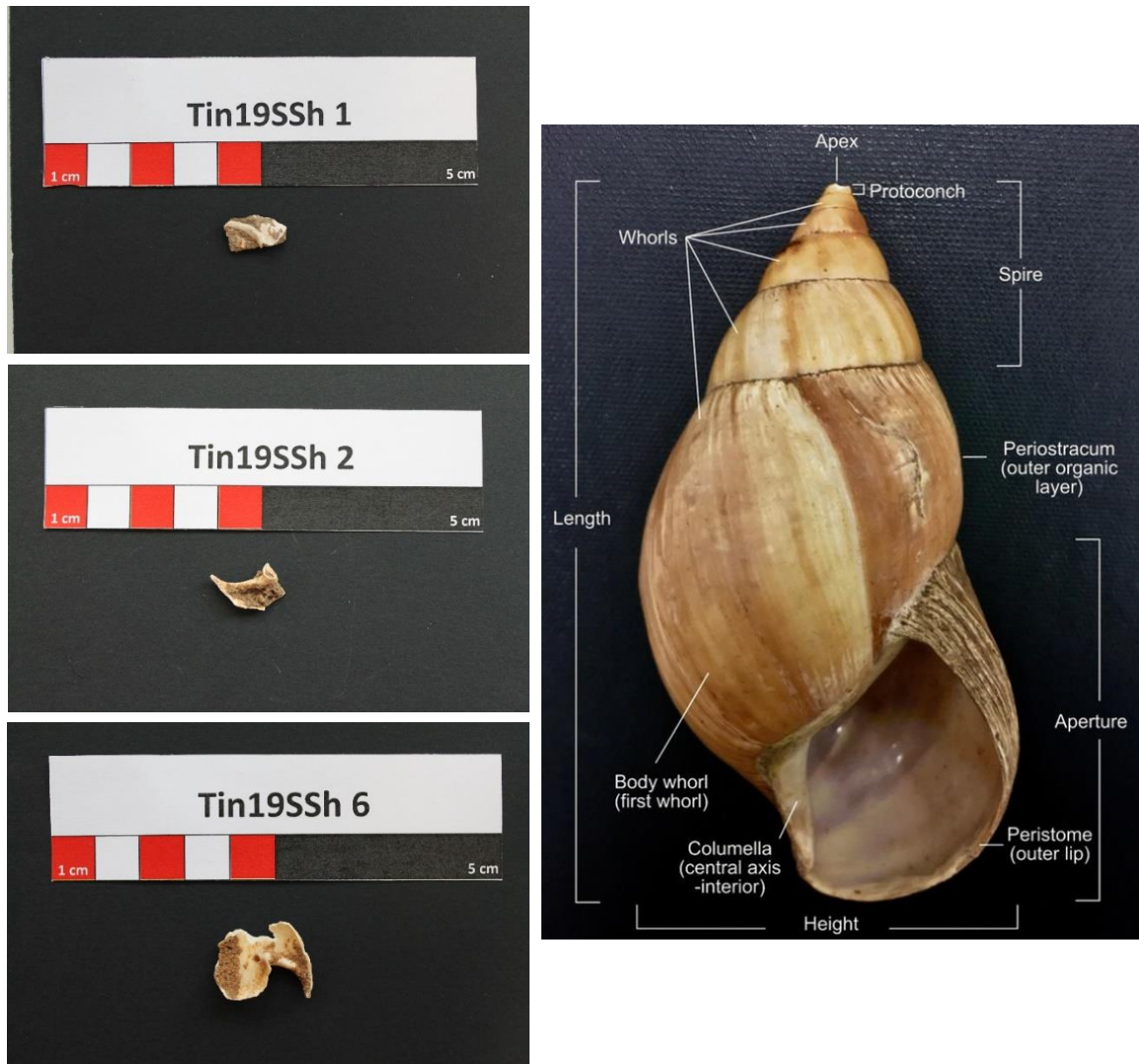


Figure V-12 : Exemples des échantillons prélevés (à gauche) et différents éléments constituant une coquille de gastéropode. Tiré de Miller et al. (2018) (à droite)

Les deux types de matériaux sélectionnés (spéléothèmes et coquilles d'escargots) présentent des caractéristiques et des comportements différents vis-à-vis des radioéléments. Chacun a donc été analysé en suivant une méthodologie qui lui est adaptée (la même méthodologie étant appliquée à chaque ensemble de matériaux).

c. Datation des concrétions calcaires :

1) *Traitement des images et observations :*

Trois images ont été réalisées pour l'échantillon Tin19FS2 et deux pour l'échantillon Tin19FS3. Les images présentant les concentrations en  $^{232}\text{Th}$  et en  $^{238}\text{U}$  (après normalisation par le  $^{43}\text{Ca}$ ) sont présentées en figure V-13. L'image de  $^{238}\text{U}$  montre une relative homogénéité de ce radioélément, avec une concentration moyenne de 500 ppb environ (figure V-14).

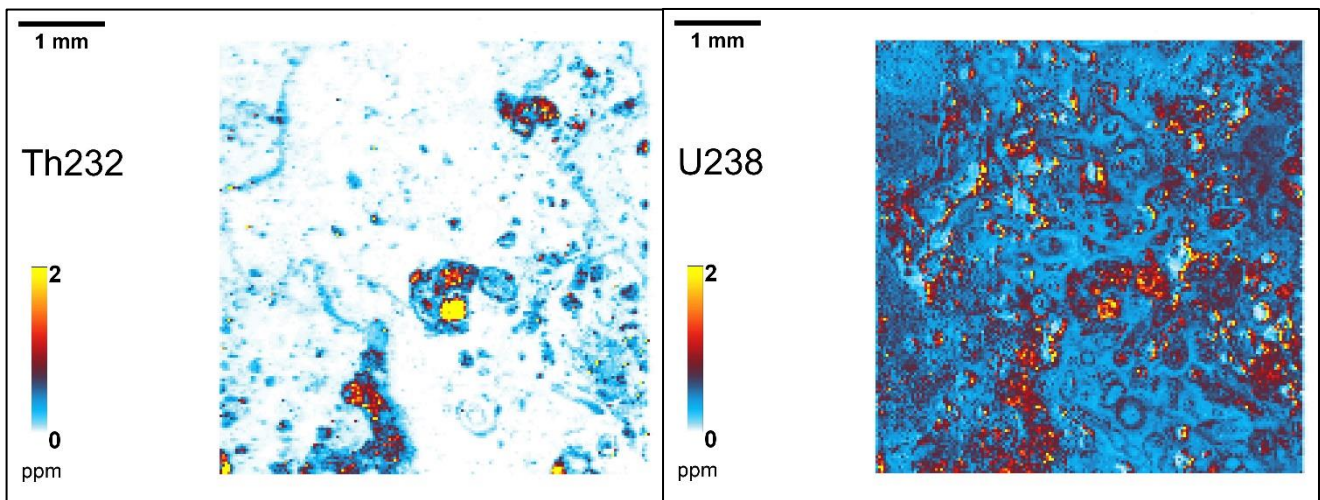


Figure V-13 : Images en concentration (ppm) du  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de l'échantillon Tin19FS2. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

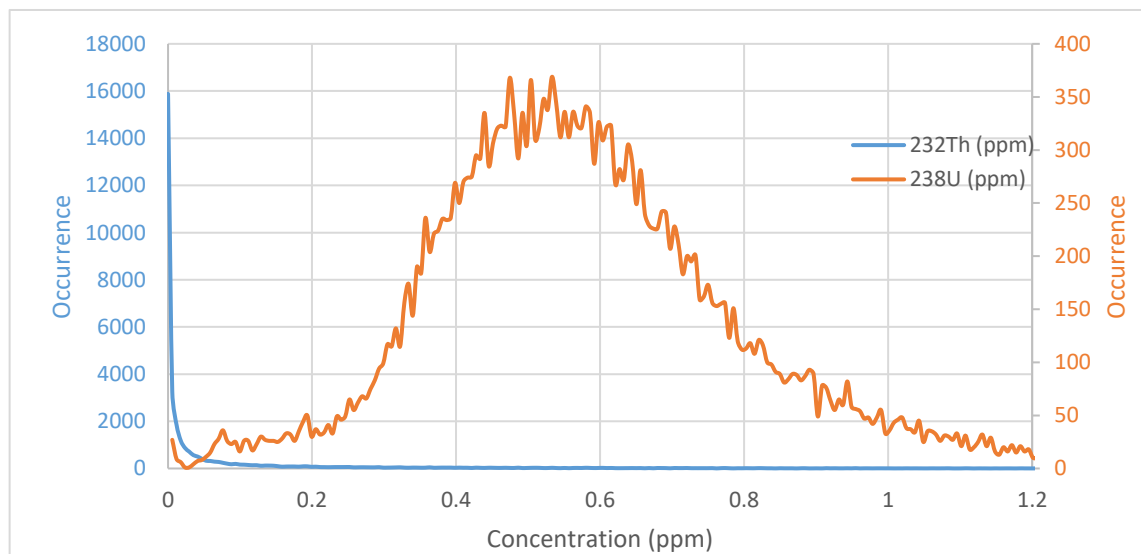


Figure V-14 : Distribution de la concentration en uranium et thorium au sein de l'échantillon Tin 19FS2

La concentration en thorium ( $^{232}\text{Th}$ ) est quant à elle particulièrement faible pour un spéléothème, une centaine de ppb dans les zones les plus riches, et  $<5$  ppb pour les zones les plus claires. On notera que ces basses teneurs concernent la majorité des pixels représentés (figure V-14).

Quelques inclusions quasi-circulaires sont toutefois visibles sur l'image du  $^{232}\text{Th}$ , présentant des teneurs particulièrement élevées (1 ou 2 ppm); elles correspondent probablement à de l'argile. Ces zones ont été exclues de l'analyse grâce au seuillage des valeurs hautes en  $^{232}\text{Th}$ .

Ces spéléothèmes présentent de grandes similitudes avec celui provenant de la grotte de Skhul. Par conséquent, des contaminations diffuses par de l'argile (et donc difficilement identifiables par la technique du seuillage du  $^{232}\text{Th}$ ) ne peuvent être exclues. Aussi la méthodologie consistant à subdiviser l'image en différentes ROI sur la base du rapport d'activité ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) a été employée. Ceci a permis de construire des courbes isochrones et d'en déterminer les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) corrigés de la fraction détritique. Pour l'échantillon Tin19FS2, 15 ROI ont été définies au total (en prenant en compte toutes les images), et 8 pour l'échantillon Tin19FS3. La figure V-15 présente les isochrones réalisées pour ces deux échantillons.

À l'issue du traitement, nous avons obtenu des âges de  $15.6\pm 0.2$  ka et  $32.4\pm 2$  ka pour les échantillons Tin19FS2 et Tin19FS3, respectivement.

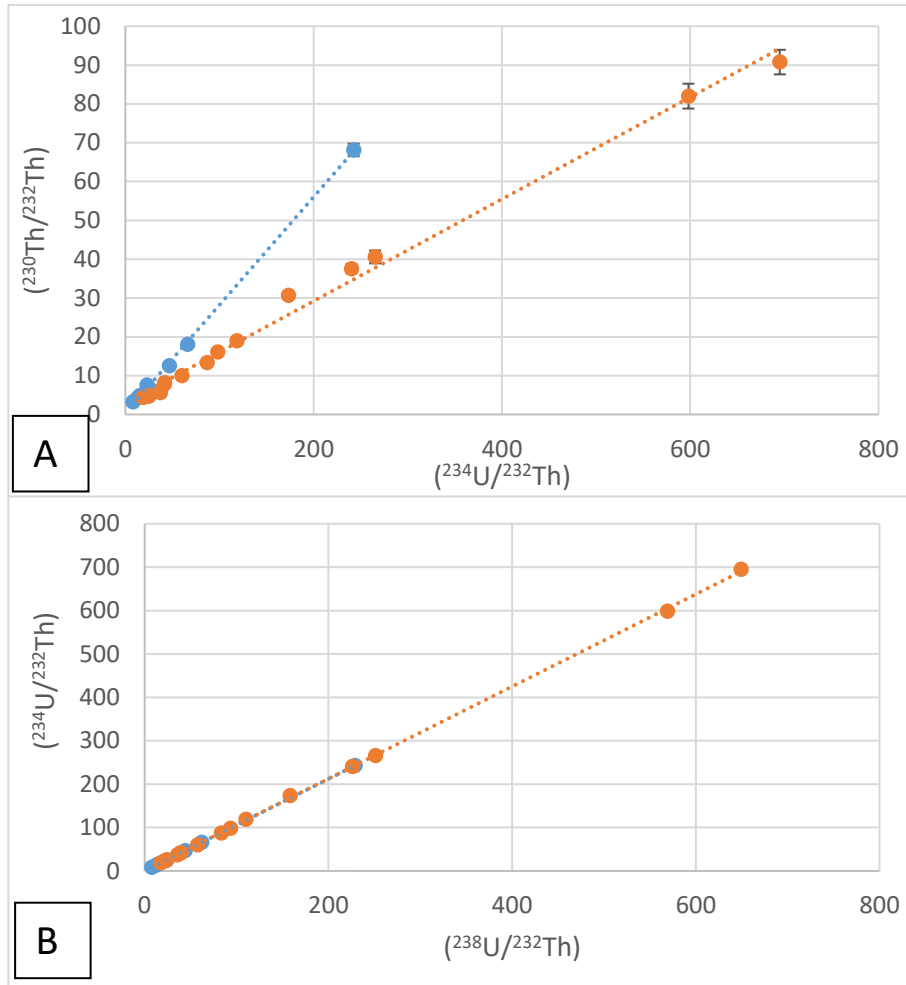


Figure V-15 : Isochrones – A :  $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$  en fonction de  $(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})$  ; B :  $(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})$  en fonction de  $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ . Courbe orange : Tin19FS2 ; Courbe bleue : Tin19FS3.

## 2) *Interprétation et discussion des données :*

Ces âges ont nécessité un échantillonnage par ablation laser relativement faible, de 4.9 mg environ pour Tin19FS2, et 2.6 mg pour Tin19FS3. Le sous-échantillonnage réalisé dans la définition des ROI permet en outre de mettre en évidence l'hétérogénéité du matériau, aussi bien en ce qui concerne l'uranium que le thorium. Comme nous avons pu le souligner précédemment, les points étalés sur l'axe des abscisses des isochrones impactent directement la précision sur la régression linéaire itérative, puisque l'âge résultant a alors une précision améliorée. Aussi, et bien que ces spéléothèmes soient jeunes et présentent des teneurs en uranium plus faibles que celles mesurées pour l'échantillon de Skhul, les incertitudes sur les

âges (toujours données à 95 % de l'intervalle de confiance) sont inférieures à 1.5 % pour Tin19FS2 qui présente le jeu de points le plus étalé ( $\sigma(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})=210$ ), et proche de 6 % pour Tin19FS3 ( $\sigma(^{234}\text{U}/^{232}\text{Th})=78$ ).

La dispersion des points sur l'abscisse est accentuée par la présence de zones présentant des teneurs en  $^{232}\text{Th}$  très faibles, inférieures à la ppb. Bien que dans ces zones la correction de thorium détritique puisse paraître inutile, celles-ci conduisent à des points dont les valeurs de ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) sont particulièrement élevées, ce qui améliore la précision finale sur l'âge. Cet effet est plus important que la simple augmentation de la statistique de comptage, car ces échantillons sont pauvres en uranium et relativement jeunes. Les âges qui ont d'ailleurs pu être calculés à partir des zones les moins contaminées en thorium détritique de l'échantillon Tin19FS2 (calculés en amont de l'isochrone) présentaient des incertitudes associées de près de 10 %, en ne prenant en compte que la statistique de comptage.

La datation de ces spéléothèmes souligne donc non seulement l'efficacité des régressions linéaires itératives des isochrones, mais également celle de la stratégie de définition des ROI mise en place pour ce type de matériaux, bien que la dispersion des points de l'isochrone soit en grande partie liée à la nature même de l'échantillon étudié. Cela souligne également le besoin de multiplier les images pour un échantillon afin d'exploiter au maximum son hétérogénéité.

La datation des concrétions calcaires déposées au sommet de la brèche conduit à des âges minimums pour la séquence du Paléolithique moyen sous-jacente. Ici, comme nous pouvons le constater pour l'isochrone ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) vs ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) (figure V-15), les deux jeux de points présentent des pentes distinctes qui reflètent deux événements eux aussi distincts, correspondant à la formation de ces matériaux. Néanmoins, ces deux jeux de données pour l'isochrone ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) vs ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) montrent un très bon alignement, ce qui va dans le sens d'une source unique d'uranium pour la formation successive de ces deux concrétions.

Finalement, ces âges minimums apparaissent comme très jeunes par rapport aux vestiges présents dans les couches sous-jacentes. Aussi, il est probable que ces spéléothèmes soient le résultat de conditions climatiques particulièrement favorables à leur formation, conditions qui existaient plusieurs milliers voire dizaines de milliers d'années après l'occupation du site par des populations paléolithiques.

d. Datation des coquilles d'escargots :

Les coquilles d'escargots ont été prélevées au niveau du bloc qui fut extrait du site ; leur relation avec les vestiges humains est par conséquent plus forte que celle existant entre les spéléothèmes et ces mêmes vestiges. La datation de ces coquilles est donc capitale pour préciser l'ancienneté de ces restes humains.

1) *Observations générales*

Bien que chacune des coquilles étudiées présente des spécificités dans la distribution en uranium et thorium, que nous discuterons par la suite, certaines observations semblent s'appliquer à l'ensemble des échantillons sélectionnés.

Les images des coquilles d'escargots présentent un schéma général caractérisé par des variations par couche de la teneur en  $^{238}\text{U}$  (voir figure V-16) qui sont corrélées à la structure en couche de croissance, comme cela a déjà été observé pour divers mollusques terrestres et marins (Helama *et al.*, 2015; Martin *et al.*, in press.). Dans le cas d'images de fragments particulièrement fins (500  $\mu\text{m}$  ou moins), ces couches sont toutefois plus difficilement

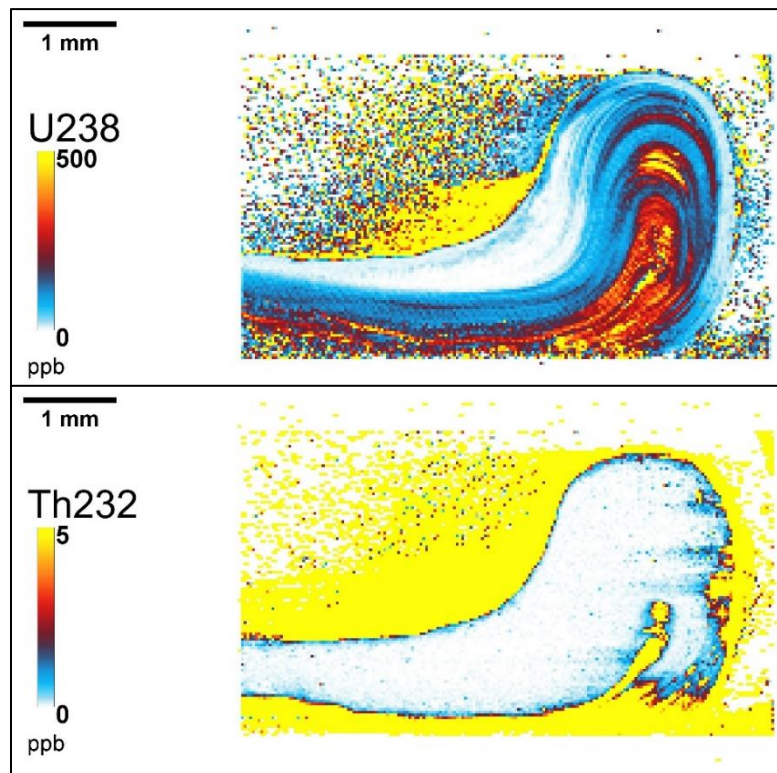


Figure V-16 : Images des isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  au sein de la coquille Tin19SSh6. Résolution 30  $\mu\text{m}$ .



discernables (figure V-17 et figure V-19). Ce schéma de distribution des radioéléments est le même pour tous les descendants de  $^{238}\text{U}$  que nous avons mesurés.

Par ailleurs, aucune variation significative du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) et de l'âge apparent au sein de ces couches n'a pu être mise en évidence. Cela va dans le sens d'une source unique d'uranium pour toutes les couches constituant la coquille d'escargot, et donc une incorporation d'uranium au sein de ces couches en un laps de temps réduit (qui correspond en fait à la durée de formation de la coquille, donc à la durée de vie de l'escargot).

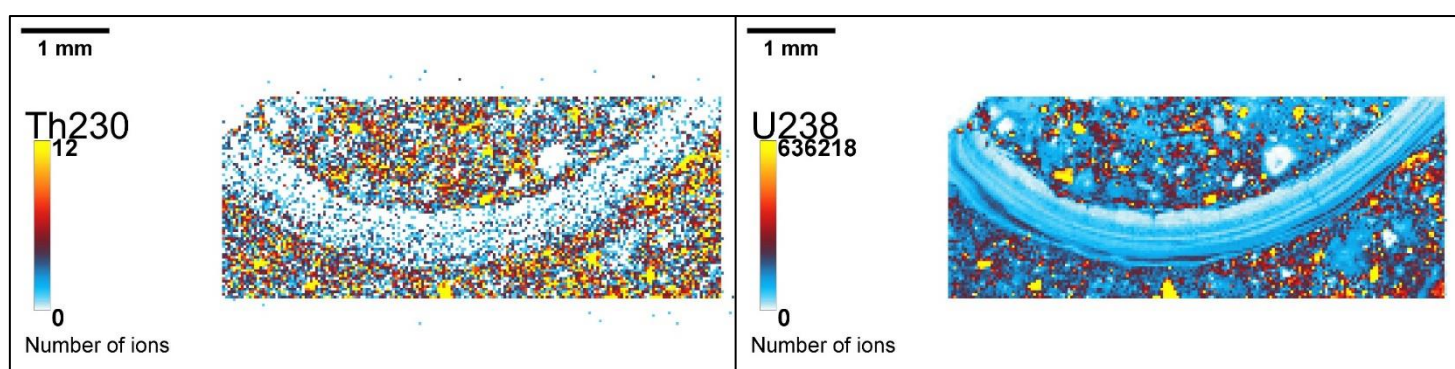


Figure V-17 : Images des isotopes  $^{230}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de la coquille Tin19SSh8. Résolution :  $30\ \mu\text{m}$ .

Les teneurs en uranium de ces échantillons sont, en moyenne, autour de 30 à 50 ppb. Dans certains cas, comme pour la coquille Tin19SSh6 présentée en figure V-16, ces teneurs varient fortement d'une couche à l'autre, de quelques ppb jusqu'à environ 200 à 300 ppb.

Les teneurs en  $^{232}\text{Th}$  apparaissent basses pour la plupart des échantillons ( $<3$  ppb), bien que certaines incorporations localisées ponctuellement soient discernables, avec des teneurs environ 10 fois plus élevées (figure V-18). Ces zones considérées comme des pollutions n'ont pas été prises en compte dans la suite des analyses.

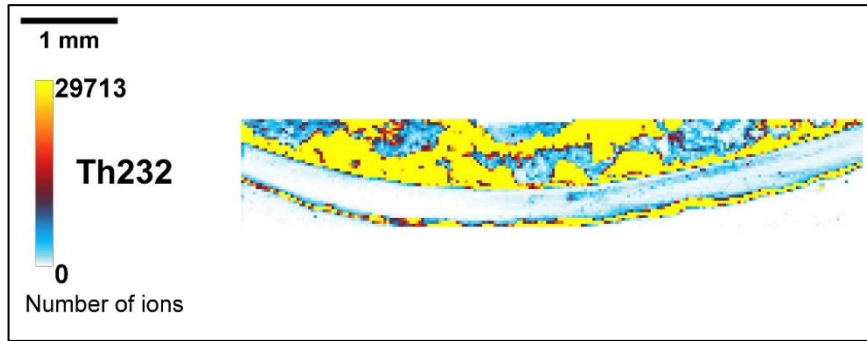


Figure V-18 : Image de l'isotope  $^{232}\text{Th}$  au sein de la coquille Tin19SSh7. La partie droite de l'échantillon présente des teneurs en  $^{232}\text{Th}$  dix fois plus élevées que la partie gauche. Résolution 30  $\mu\text{m}$ .

Les teneurs relativement basses à la fois en uranium et en thorium sont voisines des teneurs originelles supposées pour ce type d'échantillons ; cela semble indiquer une assez bonne conservation des échantillons étudiés et, au moins en première approximation, l'absence post-mortem d'une incorporation massive de radioéléments. Néanmoins, comme les coquilles des mollusques reflètent l'environnement géochimique de croissance de l'animal (Schöne, 2008), les teneurs mesurées devraient être comparées à celles d'un échantillon moderne de la même espèce, vivant dans un environnement similaire. Malheureusement, pour cette étude, nous n'avons pas pu, pour le moment, avoir accès à un tel échantillon.

Certaines caractéristiques des distributions de radioéléments peuvent être problématiques dans le cadre d'une datation U-Th. Pour certains échantillons, les intensités en  $^{232}\text{Th}$  s'avèrent ainsi systématiquement plus élevées sur les parties en contact avec les sédiments, sur une bande fine d'à peine 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, tant sur la face interne qu'externe des coquilles. Ces fines zones traduisent une contamination en  $^{232}\text{Th}$  issue des sédiments environnants, potentiellement liée à la désintégration des couches organiques superficielles des coquilles. Si ce phénomène reste spatialement très limité, il prend proportionnellement une importance plus particulière pour les échantillons très fins.

Dans quelques cas qui seront développés par la suite, des fissures et de nombreuses craquelures sont discernables. Ceci a préférentiellement été observé sur des fragments fins, donc potentiellement plus fragiles à toute contrainte mécanique. Certaines de ces fractures sont assez larges et montrent l'incorporation de particules argileuses (traduites par un rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  particulièrement élevé).

Certains échantillons présentent quant à eux des craquelures beaucoup plus fines qui ne se caractérisent que par une augmentation de l'intensité en  $^{238}\text{U}$ , sans variation notable du  $^{232}\text{Th}$  (figure V-19).

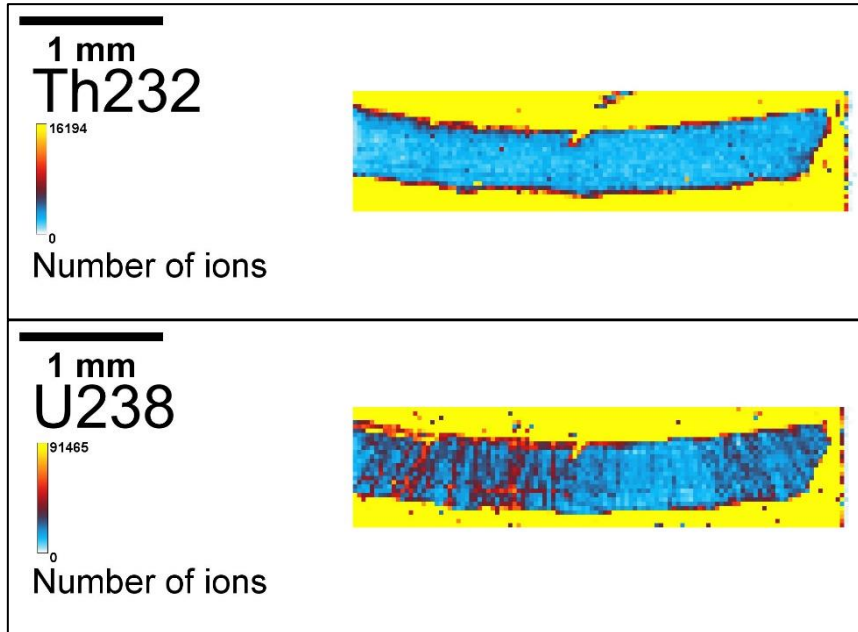


Figure V-19 : Images des isotopes  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de la coquille Tin19SSh9. Résolution  $30\ \mu\text{m}$ .

## 2) *Traitement des images*

Afin de comparer au mieux les résultats obtenus sur ce panel d'échantillon, les images ont toutes été traitées suivant la même méthodologie :

- Exclusion des zones présentant des valeurs hautes du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ), ainsi que des intensités particulièrement fortes en  $^{238}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Ce travail d'exclusion a grandement été guidé par l'identification morphologique de l'échantillon, mais également par l'identification morphologique des craquelures.
- Une segmentation de l'image par seuillage du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) a ensuite été mise en place (après application d'un filtre médian afin de faire ressortir des variations significatives) dans le but de mettre en exergue de potentielles contributions détritiques significatives, pouvant impacter l'âge.
- Finalement, dans le cas de rapports isotopiques stables d'une ROI à l'autre, ces ROI ont été sommées pour augmenter la statistique de comptage et calculer un âge unique moyen par coquille.

Le tableau V-2 présente les différents échantillons étudiés, leur localisation par rapport au bloc contenant les restes humains, et le nombre d'images réalisées. Le bloc a été extrait dans le carré AG24, au sein de la couche B1. La couche B0 est la couche supérieure.

<i>Échantillon</i>	<i>Provenance</i>	<i>Nombre d'images réalisées</i>	<i>Masse totale ablatée (considérant les zones d'exclusion) (mg)</i>	<i>Partie de la coquille échantillonnée</i>	<i>État général</i>
<i>Tin19SSh1</i>	AF23d – couche B0	2	1.9	Coupe longitudinale du columelle	Excellent
<i>Tin19SSh2</i>	AE23 – couche B0	4	2	Coupe transversale du columelle	Légères fissures
<i>Tin19SSh6</i>	AG24 – couche B1	5	3.2	Coupe transversale du péristome	Excellent
<i>Tin19SSh7</i>	AG24 – couche B1	5	1.1	Coquille fine	Fissures
<i>Tin19SSh8</i>	AG24 – couche B1	5	1.1	Coquille fine	Légères fissures
<i>Tin19SSh9</i>	AG24 – couche B1	3	0.5	Coquille fine (couleur noire → chauffe ?)	Nombreuses craquelures

Tableau V-2 : Localisation et état de conservation des échantillons de coquilles d'escargots étudiés.

### 3) *Interprétation des données de l'imagerie*

Le traitement des données de l'imagerie met en exergue trois schémas de distribution des radioéléments distincts au sein de cet échantillonnage : les coquilles non-polluées, montrant toutes le même comportement, et les coquilles polluées, dans lesquels deux comportements seront distingués et appréhendés par la suite au travers des échantillons Tin19SSh7 et Tin19SSh9.

#### (i) Les coquilles non polluées :

Cette première catégorie rassemble la majorité des échantillons que nous avons étudiés, à savoir Tin19SSh1, Tin19SSh2, Tin19SSh6 et Tin19SSh8. Les images présentées dans la suite de cette section se réfèrent toutes à l'échantillon Tin19SSh6 (figure V-20) qui représentera un exemple des caractéristiques observées.

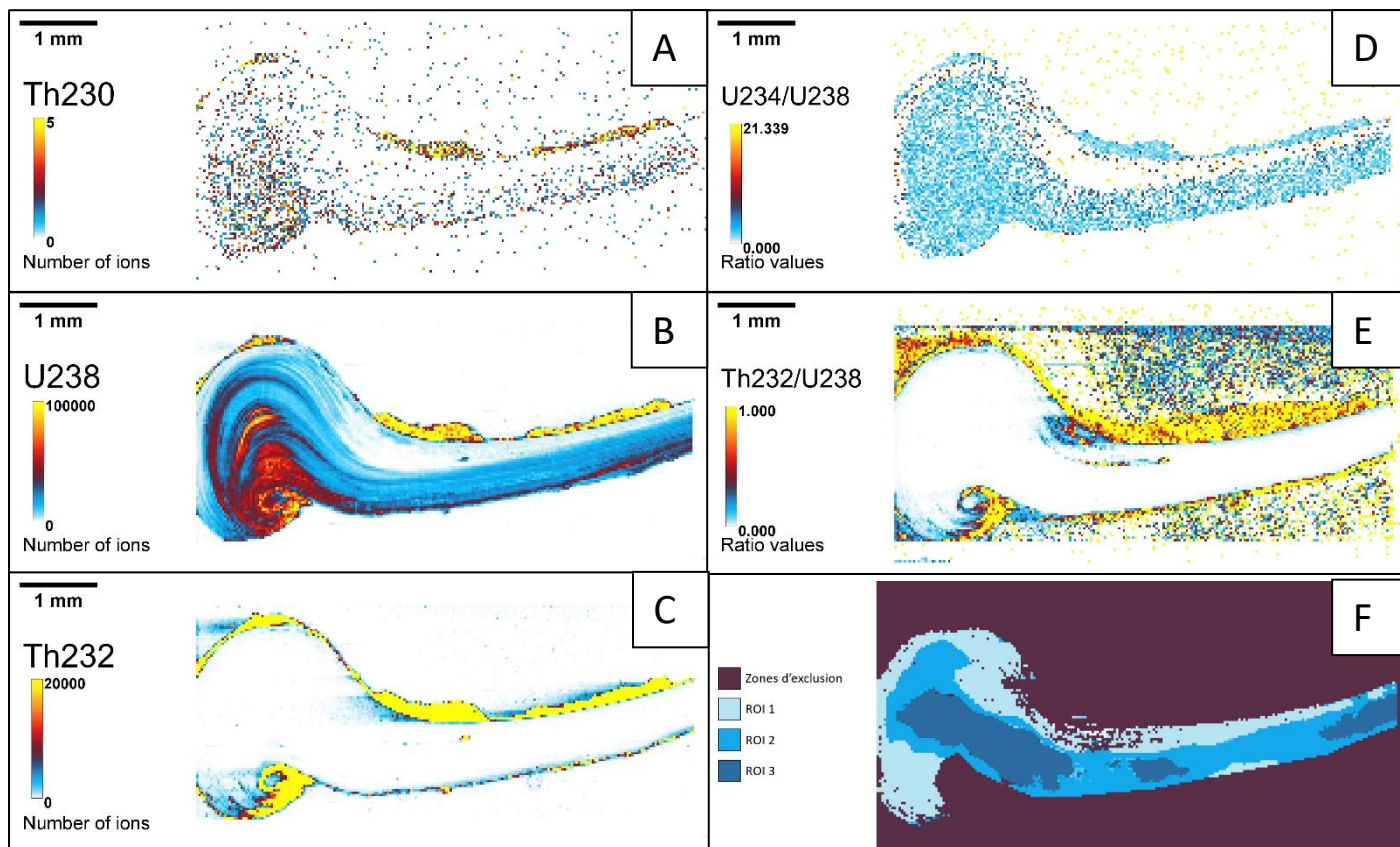


Figure V-20 : Images isotopiques réalisées sur l'échantillon Tin19SSh6. Résolution : 30  $\mu$ m.  
 A : Image du  $^{230}\text{Th}$  ; B : Image du  $^{238}\text{U}$  ; C : Image du  $^{232}\text{Th}$  ; D : Image du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ; E : Image du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) ; F :  
 segmentation de l'image par seuillage du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ )

Ces échantillons regroupent la plupart des observations mentionnées précédemment, à savoir une variation par couche des intensités en  $^{238}\text{U}$  et de très faibles teneurs en  $^{232}\text{Th}$ . Les échantillons Tin19SSh2 et Tin19SSh8 présentaient des fissures avec une entrée de thorium détritique aisément identifiable ; cela a conduit à définir une zone d'exclusion. Après une subdivision de l'image en différentes ROI (3 à 4 par image, en fonction de la taille de celle-ci), il s'avère que les rapports d'activité semblent stables au sein des zones choisies. Aussi, les différentes ROI ont finalement été sommées. Le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) mesuré au sein de chaque ROI est particulièrement élevé (>500), ce qui indique une contamination négligeable en thorium détritique. Les rapports finaux ainsi que les âges calculés pour chaque échantillon sont donnés dans le tableau V-3.

Échantillon	Ions $^{230}\text{Th}$ comptés	Rapport (signal/fond) pour le $^{230}\text{Th}$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	±	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	±	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	±	Âge
<b>Tin19SSh1</b>	18233	30	3325	54	0.661	0.006	1.199	0.005	<b>113.3 (+3.3/-3.5)</b>
<b>Tin19SSh2</b>	26731	>200	559	65	0.992	0.009	1.380	0.006	<b>272 (+728/-17)</b>
<b>Tin19SSh6</b>	8957	17	678	40	0.741	0.009	1.201	0.006	<b>138.9 (+6.4/-6.0)</b>
<b>Tin19SSh8</b>	8992	124	627	36	0.639	0.008	1.294	0.007	<b>105.5 (±4.1)</b>

Tableau V-3 : Rapport d'activités et âges calculés pour les coquilles d'escargots non polluées de Tinshemet. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.

Comme nous pouvons le constater, le rapport signal/fond du  $^{230}\text{Th}$  est plutôt élevé et le nombre d'ions mesurés pour cet isotope offre une statistique de comptage satisfaisante. Ainsi, les âges calculés présentent des incertitudes relativement faibles, de 3 à 6 % (à 95 % de l'intervalle de confiance) malgré la très faible quantité de matière analysée (<3 mg). L'échantillon Tin19SSh2 présente une exception, avec une incertitude particulièrement grande en raison de l'aspect asymptotique de la courbe de croissance du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ), s'aplatissant tout particulièrement à partir de 200 ka environ (voir chapitre 2.I).

Ici, la sélection fine des zones, mais également la cohérence des rapports d'activité mesurés permet un contrôle sur la qualité des données U-Th.

### (ii) Identification des échantillons non-valides

Si les échantillons présentés dans la section précédente présentent tous les critères de validité attendus dans le cadre d'une datation U-Th, les deux derniers échantillons apparaissent plus problématiques.

Tin19SSh7 :

Cet échantillon présente différents signes d'incorporation de radioéléments, notamment en  $^{232}\text{Th}$ . La figure V-21 montre par exemple une augmentation d'un facteur 10 des teneurs en cet isotope du thorium dans la moitié droite de l'échantillon (estimées à environ 50 ppb dans cette zone), résultant en une augmentation significative du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ). Cette augmentation en  $^{232}\text{Th}$  peut être corrélée avec la présence de fissures horizontales (figure V-22). Ainsi, les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) mesurés au sein des différentes ROI apparaissent beaucoup plus faibles que pour les échantillons présentés dans la section précédente, variant de 44 à 122 environ.

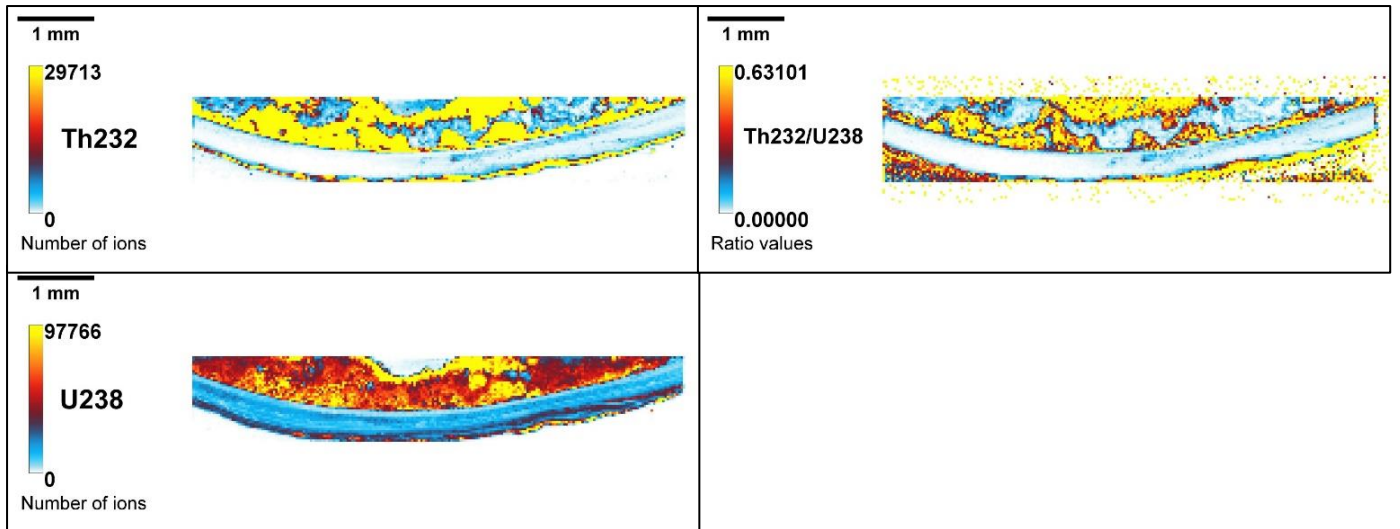


Figure V-21 : Images isotopiques pour l'échantillon Tin 19SSh7. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

Si ces fissures ont constitué une porte d'entrée pour des particules relativement riches en  $^{232}\text{Th}$ , nous pouvons également suspecter que de l'eau ait percolé à travers cet échantillon. Afin de tester cette hypothèse, des variations significatives du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) ont été recherchées partant du principe que l'uranium est particulièrement sensible à tout lessivage. Néanmoins, au vu des faibles teneurs en  $^{238}\text{U}$  et donc en  $^{234}\text{U}$ , et du bruitage des données, nous n'avons pu observer les variations du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) qu'après avoir défini les ROI. Ainsi, pour cette image, 4 ROI ont été définies selon la méthodologie de traitement décrite précédemment (figure V-23).



Figure V-22 : Observation microscopique de l'échantillon Tin19SSh7.

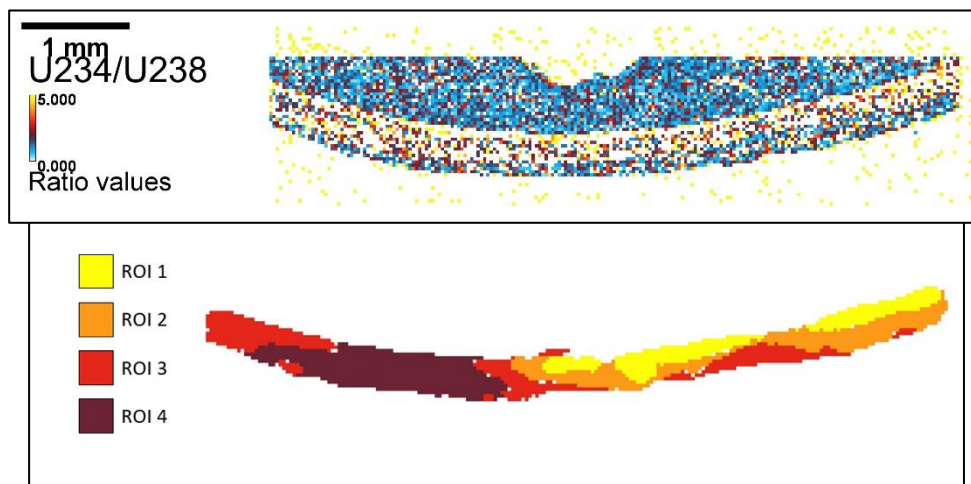


Figure V-23 : Image du rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de la coquille Tin 19SSh7, et segmentation par seuillage du  $^{238}\text{U}$ . Résolution :  $30\ \mu\text{m}$ .

Il apparaît que les rapports ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) mesurés sont stables (aux incertitudes près) pour les trois premières ROI définies. La dernière ROI présente, quant à elle, un rapport significativement plus faible (figure V-24) que nous interprétons comme un signe de lessivage. Les âges apparents calculés tendent également vers cette hypothèse dans la mesure où ils sont systématiquement élevés ( $> 250\ \text{ka}$ ), le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) étant même parfois supérieur à 1 (âge incalculable).

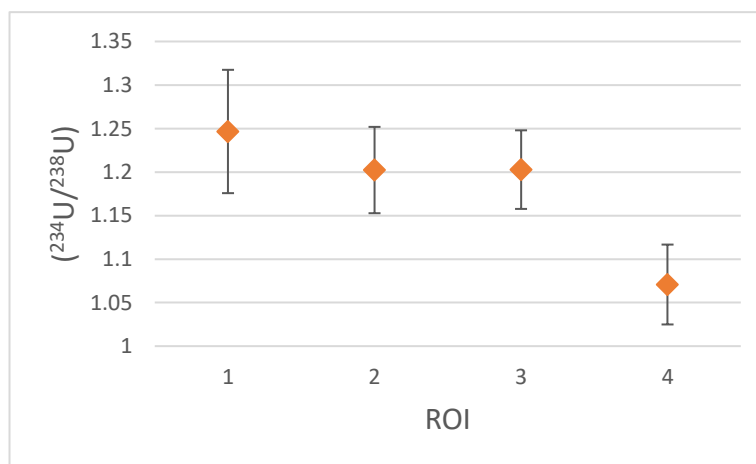


Figure V-24 : Distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des différentes ROI pour l'échantillon Tin19SSh7.

Tin19SSh9 :

Ce deuxième échantillon montre lui aussi des signes de mauvaise conservation. Alors que la distribution en  $^{238}\text{U}$  semble homogène pour tous les autres échantillons étudiés, ou bien



corrélée aux stries de croissance de la coquille, la distribution est différente pour Tin19SSh9. Des microfissures sont en effet observables (figure V-25) et se caractérisent par une augmentation de l'intensité en  $^{238}\text{U}$  d'un facteur 2. Cette distribution pourrait alors s'expliquer par la formation de microcraquelures lors de l'enfouissement, par où les eaux interstitielles plus riches en uranium auraient pu circuler. Aussi, les âges calculés dans ces zones apparaissent-ils systématiquement jeunes (<85 ka). La distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  au sein des ROI délimitées (figure V-26) montre en outre une chute significative de ce rapport au sein d'une zone présentant de nombreuses microcraquelures, signe potentiel de lessivage.

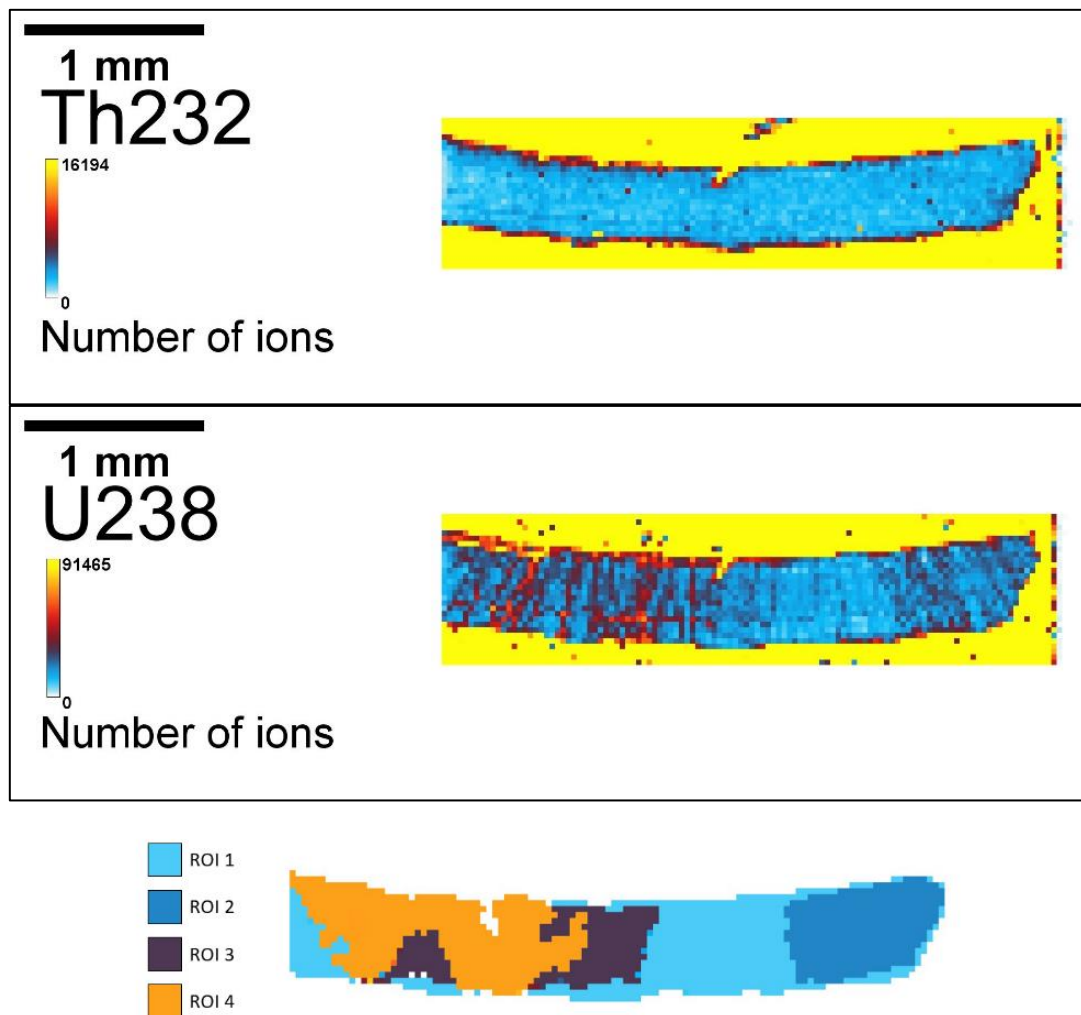


Figure V-25 : Images des isotopes  $^{232}\text{Th}$  et  $^{238}\text{U}$  au sein de la coquille Tin19SSh9, et segmentation par seuillage du  $^{238}\text{U}$ .  
Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

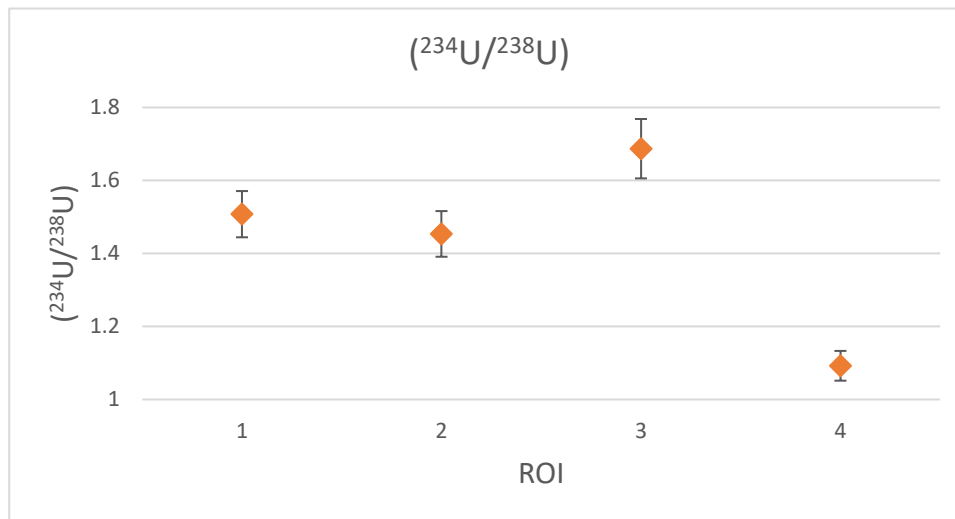


Figure V-26 : Distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des différentes ROI pour l'échantillon Tin19SSH9.

Aucune variation semblable n'est visible sur l'image du  $^{232}\text{Th}$ . Néanmoins, les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) calculés pour les ROI (voir tableau V-4), que ce soit dans les zones de craquelures ou en dehors, sont particulièrement faibles pour cette coquille (de 0.3 à 31 en tenant compte de toutes les images) par rapport à ceux estimés pour les coquilles considérées comme bien préservées (>500). Ceci témoigne d'une importante pollution en  $^{232}\text{Th}$ . La multiplication des images sur différentes parties de cette coquille n'a fait que renforcer nos conclusions.

ROI	Ions $^{230}\text{Th}$ comptés	Rapport (signal/fond) pour le $^{230}\text{Th}$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ (h)	±	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	±	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	±
ROI 1	141	10	17	1.530	0.703	0.069	1.508	0.063
ROI 2	147	13	26	2.193	0.795	0.076	1.454	0.063
ROI 3	111	13	31	3.099	0.763	0.084	1.687	0.081
ROI 4	189	7	25	1.910	0.768	0.065	1.092	0.041

Tableau V-4 : Rapports d'activités mesurés au sein des ROI définies sur l'échantillon Tin19SSH9 et présentées en figure 5-25. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.

Pour les différentes raisons évoquées précédemment, les deux derniers échantillons apparaissent particulièrement problématiques, ne remplissant pas les critères qui permettent habituellement l'obtention d'un âge U-Th fiable. Aussi, ceux-ci ont-ils été rejetés. L'imagerie apparaît donc particulièrement efficace pour sélectionner les échantillons et permettre l'identification des sources d'erreur potentielles.

#### 4) *Discussion des âges des coquilles*

Pour l'étude de ce site, nous avons eu la chance d'avoir accès à un panel assez large d'échantillons de coquilles d'escargots. Ainsi, une sélection des coquilles les mieux adaptées à la datation par les séries de l'uranium a pu être faite conduisant à l'obtention de 4 dates (pour les coquilles Tin19SSh1, Tin19SSh2, Tin19SSh6 et Tin19SSh8).

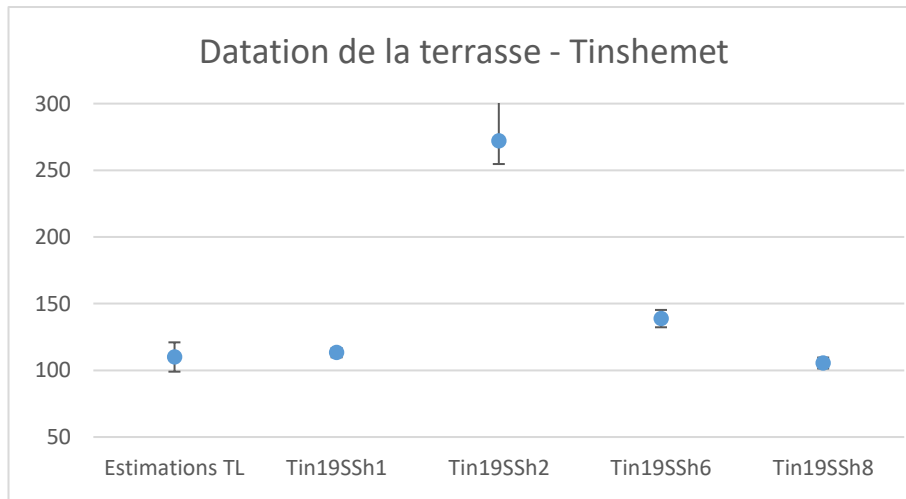


Figure V-27 : Comparaison des âges par datation U-Th par imagerie et des premières estimations TL

Parmi ces échantillons, la coquille Tin19SSh2 a donné un âge particulièrement grand bien que cet échantillon, comme les trois autres, présente un état de conservation satisfaisant. Il ne semble donc pas y avoir d'explication d'ordre méthodologique à ce résultat et nous envisageons donc l'hypothèse que cet échantillon soit effectivement bien plus ancien que les trois autres et qu'il ait été déplacé d'une couche plus profonde jusqu'à la couche où il a été découvert. Pour tester cette hypothèse, il sera intéressant de suivre l'avancement de la fouille et d'analyser des coquilles provenant des couches plus profondes.

Les trois autres âges U-Th sont plus précis que le précédent, mais ils présentent une certaine dispersion. La coquille Tin19SSh1 est la seule à provenir de la couche supérieure (B0) et son âge ( $113,3 \pm 3,3 - 3,5$  ka) constitue donc un terminus ante quem pour les vestiges humains issus du bloc et associés à la couche B1 sous-jacente. Les deux échantillons Tin19SSh6 et Tin19SSh8 proviennent de cette couche B1 et du même carré AG24. Pour autant, leurs âges respectifs ( $138,9 \pm 6,4 / -6,0$  et  $105,5 \pm 4,1$  ka) sont significativement différents. Des analyses fines du sédiment environnant ainsi que la datation d'autres coquilles seront certainement nécessaires pour comprendre ces différences et espérer réduire la plage temporelle à laquelle les vestiges humains sont associés. Les datations devront aussi être réparties entre la terrasse et la cavité de sorte à préciser les étapes de mise en place des sédiments dans ce gisement.

Malgré les imprécisions qui existent encore, ces trois résultats peuvent être comparés à ceux obtenus récemment par TL sur des silex chauffés (figure V-27). Globalement, les âges U-Th sont cohérents avec les estimations TL et, à ce jour, on peut dire que ce site a probablement été occupé au plus tôt à la fin du MIS 6 ou au début du MIS 5.

Les découvertes réalisées sur le site de Tinsihemet montrent des similitudes avec les sites de Skhul et Qafzeh (de par les industries lithiques, les inhumations et l'emploi de matériaux non-utilitaires...). Ces similitudes ne sont donc pas surprenantes si l'on retient une certaine proximité chronologique entre ces gisements (figure V-28). Toutefois, il faudra aller plus loin en termes de résolution chronologique pour quantifier les légères différences temporelles observables à partir des rares données dont nous disposons aujourd'hui.

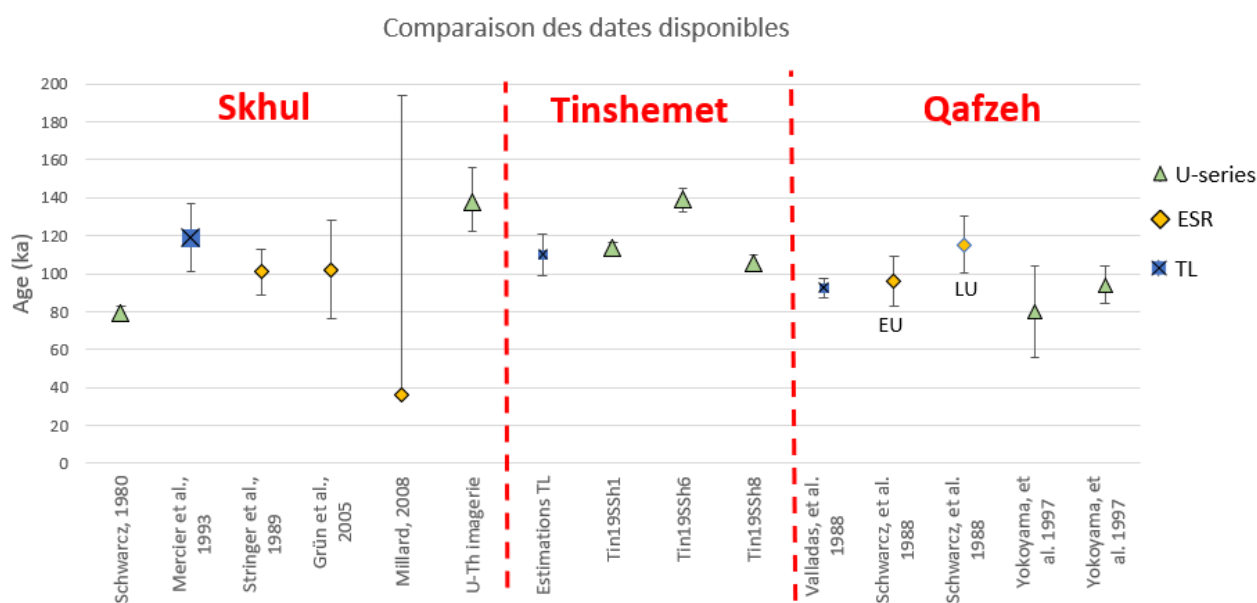


Figure V-28 : Comparaison des dates disponibles pour les sites de Skhul, Qafzeh et Tinsihemet. (Données issues de Grün et al., 2005 ; Mercier et al., 1993 ; Millard, 2008 ; Schwarcz, 1980 ; Schwarcz et al., 1988 ; Stringer et al., 1989 ; Valladas et al., 1988 ; Yokoyama et al., 1997)

Cet objectif est atteignable, car la méthodologie que nous avons mise en œuvre conduit à des incertitudes bien plus restreintes que celles liées aux datations paléodosimétriques disponibles pour le Levant. Par ailleurs, elle s'appuie sur des matériaux (les coquilles d'escargot) jusqu'ici délaissés à des fins de datation. Il y a donc un espoir d'affiner prochainement la chronologie des sites du Paléolithique moyen de cette région.

### III. Misliya

---

#### a. Le gisement :

Le site de Misliya est l'une des grottes emblématiques du Mont Carmel. Celle-ci a récemment connu un regain d'intérêt suite à la mise au jour de restes humains appartenant à la lignée d'*Homo sapiens* et datés de près de 185 ka, reculant ainsi d'environ 60 ka la sortie de ce groupe d'Afrique (HersHKovitz *et al.*, 2018).

#### 1) *Présentation générale*

Le site de Misliya est situé à 12 km environ au sud de la ville d'Haïfa, sur la falaise occidentale du Mont Carmel, à quelques kilomètres seulement des sites de Nahal Me'arot (Skhul, Tabun, Jamal...). Le gisement découvert en 1925 par Brotzen n'a été fouillé que plusieurs dizaines d'années plus tard, à la suite de sondages réalisés dans les années 1980 et 1990 qui indiquèrent la présence d'épais dépôts renfermant des artefacts en silex attribués au Paléolithique moyen et inférieur (Olami, 1984; Weinstein-Evron *et al.*, 2003b). Ce site se trouve à une altitude d'environ 90 m et est aujourd'hui un abri sous roche, bien que plusieurs indices suggèrent l'existence passée d'une vaste grotte (Valladas *et al.*, 2013, Weinstein-Evron *et al.*, 2012 ; Weinstein-Evron and Zaidner, 2017). Le gisement se compose de trois ensembles orientés vers l'ouest : la terrasse inférieure, moyenne et supérieure (figure V-29).

Les couches archéologiques du Paléolithique moyen présent au niveau de la terrasse supérieure, mais aussi du Paléolithique inférieur (Acheulo-Yabrudien) identifié en terrasse moyenne, ont livré de nombreux vestiges au cours des fouilles réalisées entre 2001 et 2010 (Weinstein-Evron *et al.*, 2003a ; Weinstein-Evron and Zaidner, 2017 ; Zaidner *et al.*, 2006, Zaidner and Weinstein-Evron, 2016). Ces sédiments sont pour la plupart fortement bréchifiés. Les couches moustériennes auxquelles nous nous intéressons plus particulièrement, présentes en terrasse supérieure, sont ainsi bréchifiées jusqu'au niveau de la *dripline* (la ligne séparant la zone protégée par l'abri des eaux de pluie et de ruissellement de celle qui ne l'est pas), après laquelle les sédiments sont beaucoup plus meubles. C'est dans cette seconde zone que les fouilles ont été concentrées.

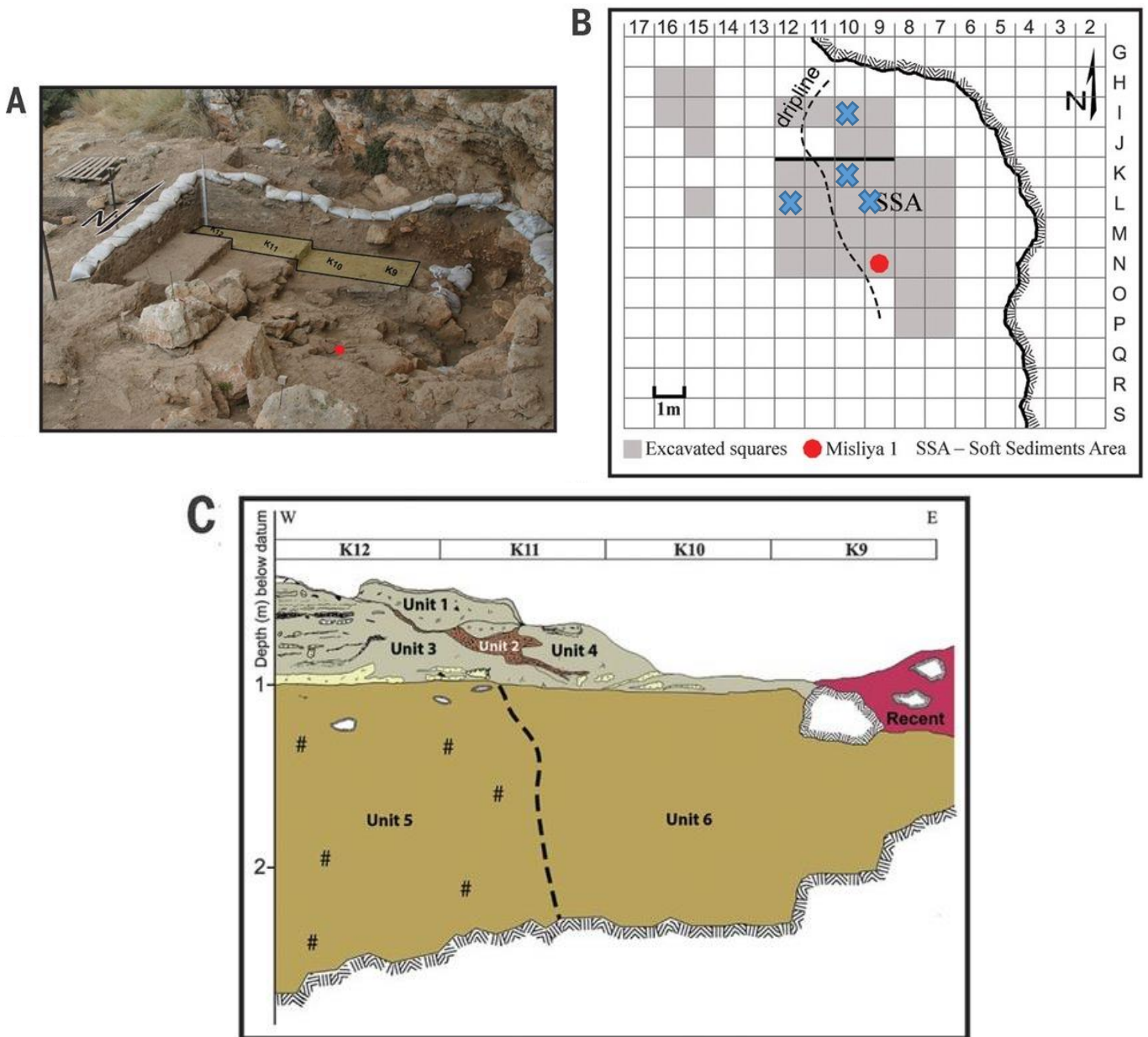


Figure V-29 : Fouilles du site de Misliya (terrasse supérieure). A : Photographie des fouilles et localisation de Misliya-1 (point rouge) ; B carte des fouilles (grille de 1 m<sup>2</sup>) avec localisation de Misliya-1 (point rouge) et des échantillons de coquilles d'œuf d'autruche étudiés (croix bleues) ; C : Coupe stratigraphique du site selon les carrés K9 à K12. (D'après Hershkovitz et al., 2018).

La séquence stratigraphique renfermant des industries moustériennes s'étale, au niveau de la terrasse supérieure, sur environ 2.5 à 3 m d'épaisseur. Celle-ci a livré de très nombreux artefacts lithiques (plus de 80 000 fragments), une faune variée (daim, gazelle, œufs d'autruche...) et quelques restes humains. La forte densité de foyers montre une occupation intensive du site, tout au long des différentes phases de mise en place des sédiments.

Les outils taillés montrent l'utilisation de la méthode Levallois et leur diversité (présence de lames, pointes, éclats) a permis de les rapprocher des industries trouvées dans la

couche E du site d'Hayonim (Meignen, 1998), et dans la couche D de Tabun (Zaidner and Weinstein-Evron, 2012). Ils correspondent donc à un Moustérien levantin ancien.

Misliya est un site clé dans l'étude des dynamiques de peuplement du Levant au cours du Pléistocène. En effet, le fossile Misliya-1 qui est constitué d'un maxillaire gauche quasi complet provenant d'un individu adulte, a été mis au jour dans le carré N9, dans la partie supérieure de l'unité 6 de la terrasse supérieure. Les caractéristiques morphologiques présentées par ce fossile ont conduit Hershkovitz *et al.* (2018) à l'attribuer à la lignée d'*Homo Sapiens* du Levant, en soulignant notamment l'existence de caractères proches de ceux des fossiles de Djebel Irhoud. L'autre intérêt majeur de ce fossile tient au fait qu'il est associé à des vestiges du Paléolithique moyen, et plus précisément aux formes les plus anciennes des industries moustériennes levantines. D'un point de vue chronologique, différentes méthodes de datation ont été mises en œuvre et ont permis de conclure que Misliya-1 est, à ce jour, un des plus vieux représentant d'*Homo Sapiens* connu hors d'Afrique.

## 2) *Datations disponibles*

Les premières datations ont été réalisées par l'application de la TL à des silex chauffés (Valladas *et al.*, 2013). Une partie des échantillons provient des niveaux Acheulo-Yabrudien identifiés sur la terrasse inférieure. Les autres sont tous associés à la terrasse supérieure, autour des carrés L15-I15 et N12-L10. Ces prélèvements, étagés en stratigraphie, avaient pour objectif de définir un cadre chronologique général pour ce gisement, mais également de préciser chronologiquement la transition entre l'Acheulo-Yabrudien et le Paléolithique moyen ancien. Cette transition a ainsi été située à Misliya autour de 250 ka, entre les MIS8 et 7 (Valladas *et al.*, 2013).

La publication concernant les restes de Misliya-1 et leur attribution en 2018 à la lignée *Homo sapiens* (Hershkovitz *et al.*, 2018) a aussi été l'occasion de présenter des datations complémentaires, centrées autour du fossile retrouvé dans les couches supérieures de l'unité VI, unité qui s'étend sur au moins 1 m d'épaisseur (figure V-29-C). Ainsi, un âge U-Th de  $70.2 \pm 1.6$  ka fut obtenu sur la dentine d'une dent du maxillaire, tandis qu'un encroutement calcitique situé sur ce fragment de mâchoire donna un âge de  $185 \pm 8$  ka. Enfin, la méthode ESR-US appliquée à l'émail d'une dent du fossile donna un âge de  $174 \pm 20$  ka. Nous ne discuterons pas ici ces résultats (voir Hershkovitz *et al.*, 2018 pour plus de détails), mais compte tenu des informations chronologiques qu'ils fournissent, ces auteurs ont finalement placé ce fossile au début du MIS 6, il y a donc plus de 170 ka.

Pour autant, l'approche utilisée pour les datations U-Th n'a pas fait l'unanimité au sein de la communauté scientifique comme le soulignent Sharp et Paces (2018). Ces auteurs considèrent en effet que l'interprétation des résultats U-Th est erronée en raison de l'ouverture du système pour l'encroustement calcitique daté. Ils affirment ainsi que l'âge minimum attribuable à ce fossile est au mieux 60 à 70 ka.

Face à cette polémique, nous avons fait le choix d'appliquer notre méthodologie à des vestiges qui n'avaient pas encore été exploités, à savoir des coquilles d'œuf d'autruches.

**b. Présentation des échantillons :**

L'imagerie fsLA SF-ICP-MS a été appliquée à des fragments de coquilles d'œuf d'autruches dans le but de les dater par la méthode U-Th. Cinq coquilles ont été analysées provenant toutes d'une zone assez limitée spatialement, et de carrés situés au niveau de la terrasse supérieure. Ces échantillons sont répartis sur l'épaisseur de la couche attribuée au Paléolithique moyen ancien. Les informations relatives à la localisation de ces échantillons sont données dans le tableau V-5. Contrairement aux autres, les échantillons MS19OES1 et MS19OES6 proviennent d'une zone particulièrement bréchifiée du site où de l'eau a probablement circulé abondamment.

<b><i>Échantillon</i></b>	<b><i>Carré</i></b>	<b><i>Profondeur</i></b>	<b><i>Nature du sédiment environnant</i></b>
<b><i>MS19OES1</i></b>	L12c	205-210	Bréchifié
<b><i>MS19OES3</i></b>	L9	155-160	Mou
<b><i>MS19OES6</i></b>	L12c	210-215	Bréchifié
<b><i>MS19OES7</i></b>	K10d	195-200	Mou
<b><i>MS19OES9</i></b>	I10	380	Mou

*Tableau V-5 : Localisation des échantillons de coquilles d'œufs d'autruches analysés.*

Tous les échantillons sont relativement grands (plusieurs cm) et leur épaisseur est d'environ 2 mm. Ceux-ci sont de couleur blanchâtre et ne montrent donc pas de signe pouvant indiquer qu'ils ont été chauffés dans le passé (voir figure V-30). Après avoir été dépoussiérés au pinceau, ils ont été mis dans de la résine, puis découpés et polis afin d'offrir une tranche prête pour l'analyse.





Figure V-30 : Photographie de l'échantillon MS19OES9.

L'observation microscopique des tranches ainsi préparées (voir un spécimen en figure V-31) montre assez peu de zones par lesquelles les radioéléments auraient pu s'introduire dans la coquille ; nous pouvons noter toutefois la présence des pores et aussi de quelques fractures. L'imagerie par fsLA SF-ICP-MS offre toutefois la possibilité d'éviter ces zones qui sont potentiellement problématiques pour la datation U-Th. On note aussi que la zone des cônes se distingue clairement de celle de palissade, mais elle est moins lisse que cette dernière et présente des microcraquelures.

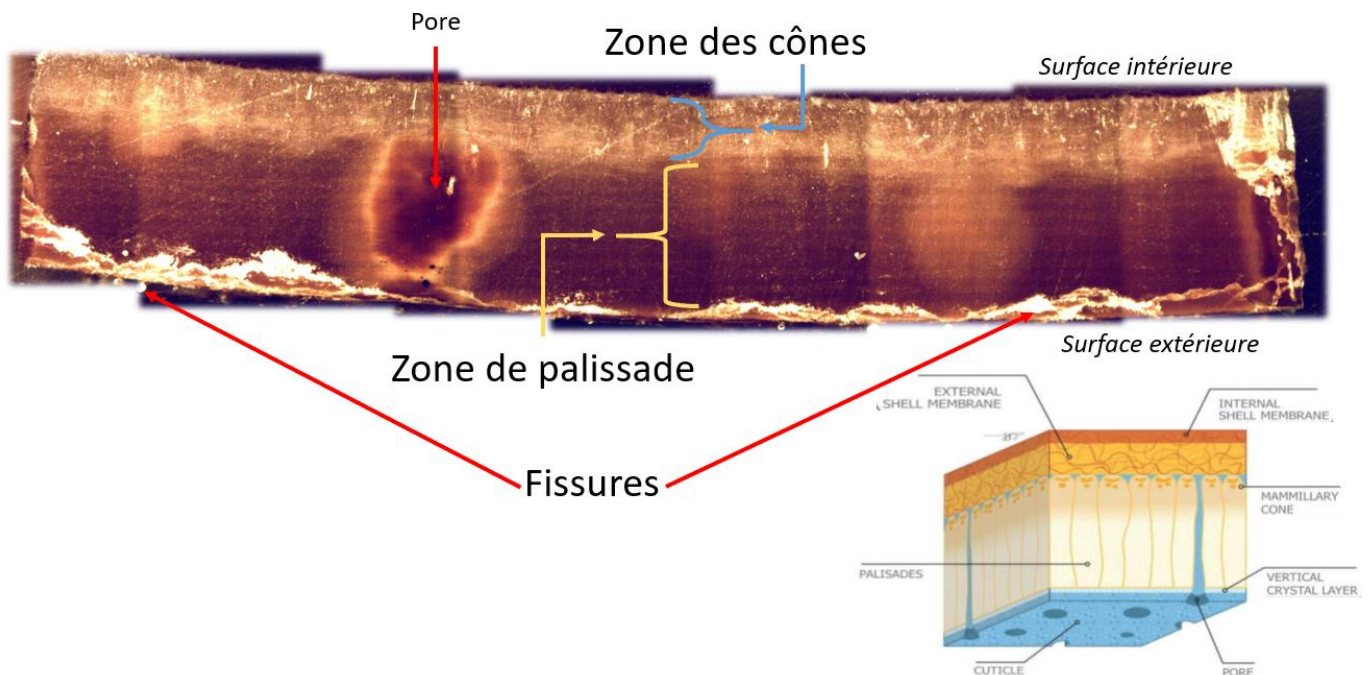


Figure V-31 : Observation microscopique de la coquille MS19OES9, comparaison avec la structure d'une coquille d'œuf illustrée par (Hincke, 2012)

Par convention, toutes les images de coquilles d'œufs d'autruches présentées par la suite sont orientées avec la surface intérieure (zone des cônes) vers le haut et donc, la zone de palissade se situe dans la partie inférieure de l'image.

c. Imagerie isotopique : observation et traitements

1) *Sélection des échantillons :*

La datation par U-Th de coquilles d'œufs d'autruche est fonction de leur état de conservation. Aussi une pré-sélection des échantillons a-t-elle été réalisée grâce à l'imagerie isotopique : pour gagner en temps d'analyse, il est en effet important de rejeter les échantillons montrant un mauvais état de conservation, et donc peu susceptibles de conduire à un âge U-Th fiable, pour s'intéresser particulièrement aux échantillons les mieux conservés. Ceci est réalisable en combinant les observations macroscopiques et les distributions de l'uranium et du thorium dans les zones cartographiées.

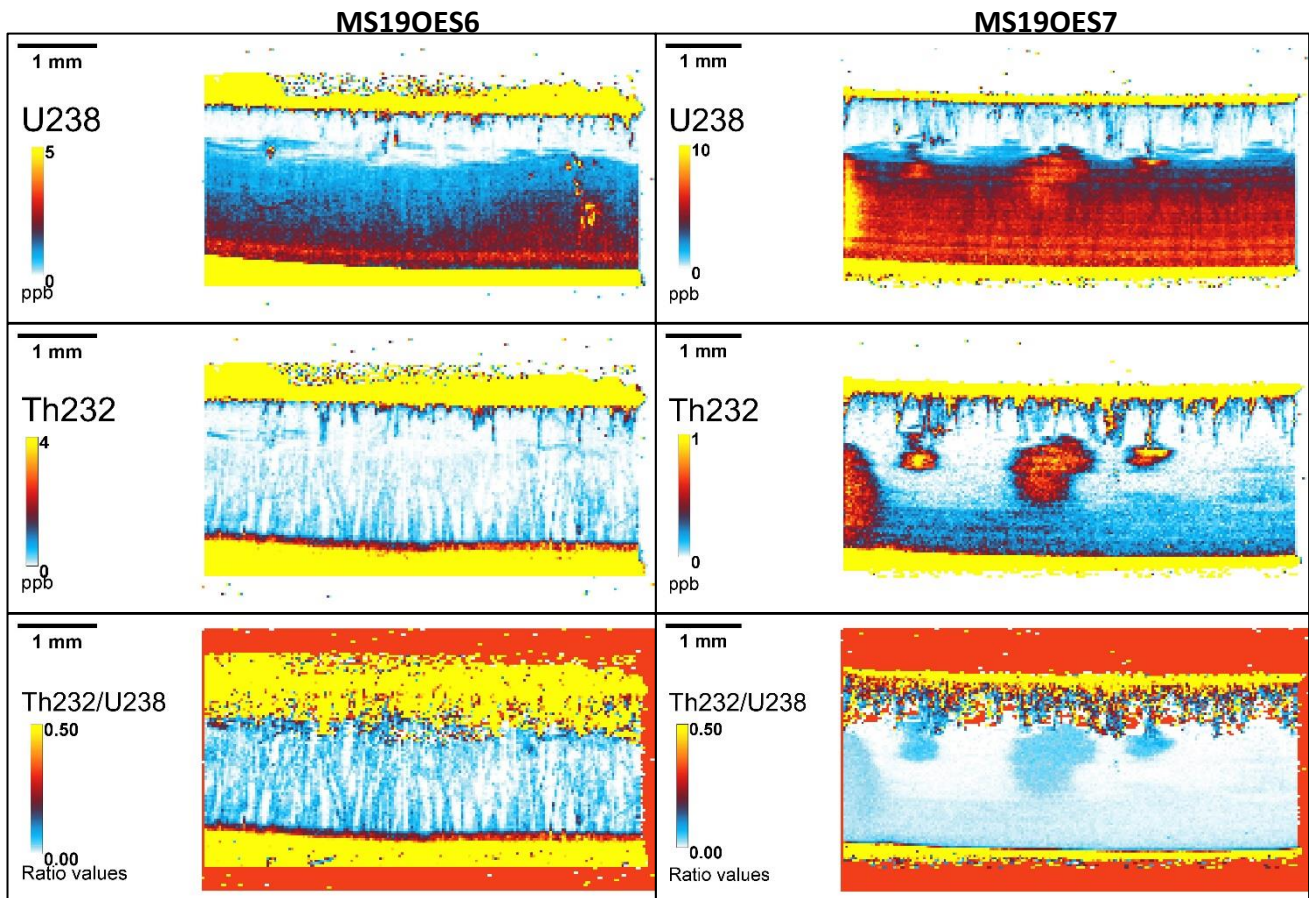


Figure V-32: Images des isotopes  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  et du rapport  $(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})$  pour l'échantillon MS19OES6 (à gauche) et MS19OES7 (à droite). Résolution: 30  $\mu\text{m}$ .

Pour le site de Misliya, deux classes de distributions en uranium et thorium ont été distinguées : elles sont illustrées avec les échantillons MS19OES6 et MS19OES7 (figure V-32).

(i) **Identification des échantillons non-adaptés**

Le premier échantillon, MS19OES6 (colonne gauche de la figure V-32) montre des teneurs différentes en uranium entre la zone des cônes (<1 ppb) et la zone de palissade (1 à 5 ppb). On note également un gradient de ces éléments depuis la surface extérieure de la coquille (en bas) vers l'intérieur. Une distribution similaire s'observe aussi pour la coquille présentée à droite (échantillon MS19OES7). Ce type de gradient n'est pas une surprise ; il a déjà été observé dans des coquilles d'œufs d'autruches archéologiques (Martin *et al.*, in press.; Sharp *et al.*, 2019) et semble être le signe d'un front d'incorporation en uranium. Néanmoins, pour ces deux échantillons, cette incorporation semble particulièrement limitée dans la mesure où les teneurs en  $^{238}\text{U}$  mesurées sont très proches des teneurs estimées pour des coquilles modernes, à savoir autour de 1 ppb.

L'image du  $^{232}\text{Th}$  (en concentration) de l'échantillon MS19OES6 montre une répartition hétérogène de ce radioélément, dessinant des formes qui s'apparentent morphologiquement à de très nombreuses microfissures, tant au niveau des cônes que de la zone de palissade. Cela conduit alors à une distribution du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) qui suit ces mêmes formes. Ceci traduit une mauvaise conservation de cet échantillon dans sa globalité puisque ces microcraquelures, qui peuvent avoir été le siège de mobilisations complexes de radioéléments, recouvrent l'ensemble de celui-ci. Notons toutefois que cet échantillon est le seul à présenter un tel état de mauvaise conservation et nous n'avons pas poursuivi les analyses sur ce dernier.

(ii) **Schéma de répartition des radioéléments dans les coquilles d'apparence saine**

Toutes les autres coquilles étudiées présentent une répartition des radioéléments, mais aussi des teneurs, similaire à l'échantillon MS19OES7 ; celui-ci sera donc utilisé comme exemple dans la suite de cette section.

La répartition en  $^{238}\text{U}$  dans cette coquille est semblable à la coquille précédemment présentée : de très faibles teneurs en  $^{238}\text{U}$  dans la zone des cônes (quelques dizaines de ppt, voire moins), et des valeurs plus importantes dans la zone des palissades (environ 5 ppb en moyenne) qui varient selon un léger gradient depuis la surface externe. Notons aussi que ces

teneurs sont légèrement supérieures dans ces coquilles « saines » que dans la coquille qui a été écartée (MS19OES6). Cette différence peut s'expliquer par sa localisation différente au sein du gisement, et donc à une diagenèse différente. Néanmoins, les teneurs en  $^{238}\text{U}$  restent ici particulièrement basses.

### Zone des cônes

La zone des cônes représente la plus petite partie analysée (bande supérieure, environ 500 à 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Pour cette zone, les teneurs en  $^{238}\text{U}$  sont estimées autour de quelques dizaines de ppt ou moins, ce qui est très bas. Il est donc probable que ces teneurs soient voisines des teneurs originelles de cette zone, au moment où la coquille s'est formée.

Cette zone montre néanmoins de nombreuses microfissures (que l'on retrouve chez tous les échantillons étudiés). Ce phénomène pourrait être lié à la nature même de la zone des cônes (présentant des cristaux de taille et structure différente que la zone de palissade (Richards *et al.*, 2000)) et au fait que ces cristaux n'y soient pas aussi bien préservés que dans la zone des palissades. Seules des analyses cristallographiques permettraient de vérifier cette hypothèse. Ainsi, les teneurs en  $^{232}\text{Th}$  au voisinage de ces fissures restent très faibles (de l'ordre du ppt ou moins), mais elles atteignent des valeurs cent à mille fois plus élevées (généralement entre 0.5 et 1 ppb) dans les microfissures, ce qui constitue au final une pollution non négligeable. L'image du ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) révèle ce phénomène avec un rapport particulièrement élevé dans la zone des cônes.

Par conséquent, en considérant (1) la taille très réduite de la surface représentant les cônes, (2) les très faibles teneurs en  $^{238}\text{U}$  rendant la détection de son descendant  $^{230}\text{Th}$  (dont nous estimons la teneur inférieure à la ppq) indistinguable du fond spectral, et (3) les pollutions en thorium détritique, nous avons choisi d'écarter la zone des cônes du traitement final des images.

### Zone de palissade

La zone de palissade, visible en partie inférieure, est plus épaisse que la zone des cônes (environ 1.5 mm en moyenne). Elle présente des concentrations moyennes en  $^{238}\text{U}$  d'environ 5 ppb. Le gradient observé est très faible puisque les teneurs varient d'environ 5 ppb à la face extérieure, à 2 ppb en limite de la zone des cônes.

Les teneurs en  $^{232}\text{Th}$  sont estimées à quelques ppt seulement et apparaissent homogènes sur la zone. Notons néanmoins la présence de zones circulaires, limitées spatialement, où les

teneurs en uranium augmentent (jusqu'à quelques dizaines de ppb) parallèlement aux teneurs en  $^{232}\text{Th}$  qui s'élèvent alors jusqu'à quelques centaines de ppt. Ces points de pollution sont liés à la présence de pores sous-jacents, par lesquelles a pu entrer de la matière détritique résultant en une pollution du volume avoisinant. Comme ils sont aisément identifiables, ils peuvent être facilement exclus lors du traitement des images.

Après avoir écarté ces domaines qui sont potentiellement problématiques en vue d'une datation U-Th, la zone résiduelle au niveau des palissades apparaît comme relativement homogène, tant en ce qui concerne l'uranium que le  $^{232}\text{Th}$ . Les teneurs de ce radioélément dans cette zone étant particulièrement faibles, le rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) est lui aussi particulièrement bas.

## 2) *Traitement des images*

### (i) Zones d'exclusions

La première étape du traitement d'image a consisté à définir les zones d'exclusion. La sélection a ainsi débuté par un seuillage des valeurs hautes du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) ( $>0.05$  dans le cas de la coquille MS19OES7 présentée ici). Les zones présentant de fortes teneurs en  $^{232}\text{Th}$  et en  $^{238}\text{U}$ , correspondant morphologiquement à l'interface entre la coquille et la résine, et indiquant la présence de sédiment, ont de fait été écartées. Ensuite, les critères utilisés pour l'échantillon MS19OES7, dont les images ont toutes été réalisées lors d'une courte session, ont entraîné l'exclusion de zones présentant des signaux en  $^{232}\text{Th} > 150$  ions par pixel, et l'exclusion des zones dont l'intensité en  $^{238}\text{U}$  était supérieure à environ 1500 à 2000 ions par pixel, selon les images.

### (ii) Recherche d'indices de lessivage

La deuxième étape du traitement d'image a porté sur la recherche d'indices pouvant indiquer des lessivages. Pour ce faire, et comme cela a été décrit dans le chapitre 4, nous avons exploité les variations significatives du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) qui, pour un échantillon se comportant en système clos, doit rester constant puisque la source d'uranium est considérée comme unique (Eyal and Fleischer, 1985). Ainsi, toute variation significative de ce rapport peut être considérée comme un indice de lessivage. Néanmoins, il est important de rappeler que ce seul indice ne peut malheureusement pas être considéré comme un critère unique et sans équivoque de lessivage.

Au vu du caractère discret lié au faible signal de  $^{234}\text{U}$  (environ 0.05 ions par seconde en moyenne) (figure V-33), plusieurs ROI ont été définies en seuillant l'image du  $^{238}\text{U}$  dans le but de faire apparaître les variations du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) en fonction des teneurs en uranium. Cette action a été effectuée après application d'un filtre médian, avec un champ d'action de 3 pixels de rayon. Trois à quatre ROI ont ainsi été définies pour chaque image (figure 5-33 C). La figure V-34 présente les rapports ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) des différentes ROI de l'échantillon MS19OES7, avec les incertitudes associées.

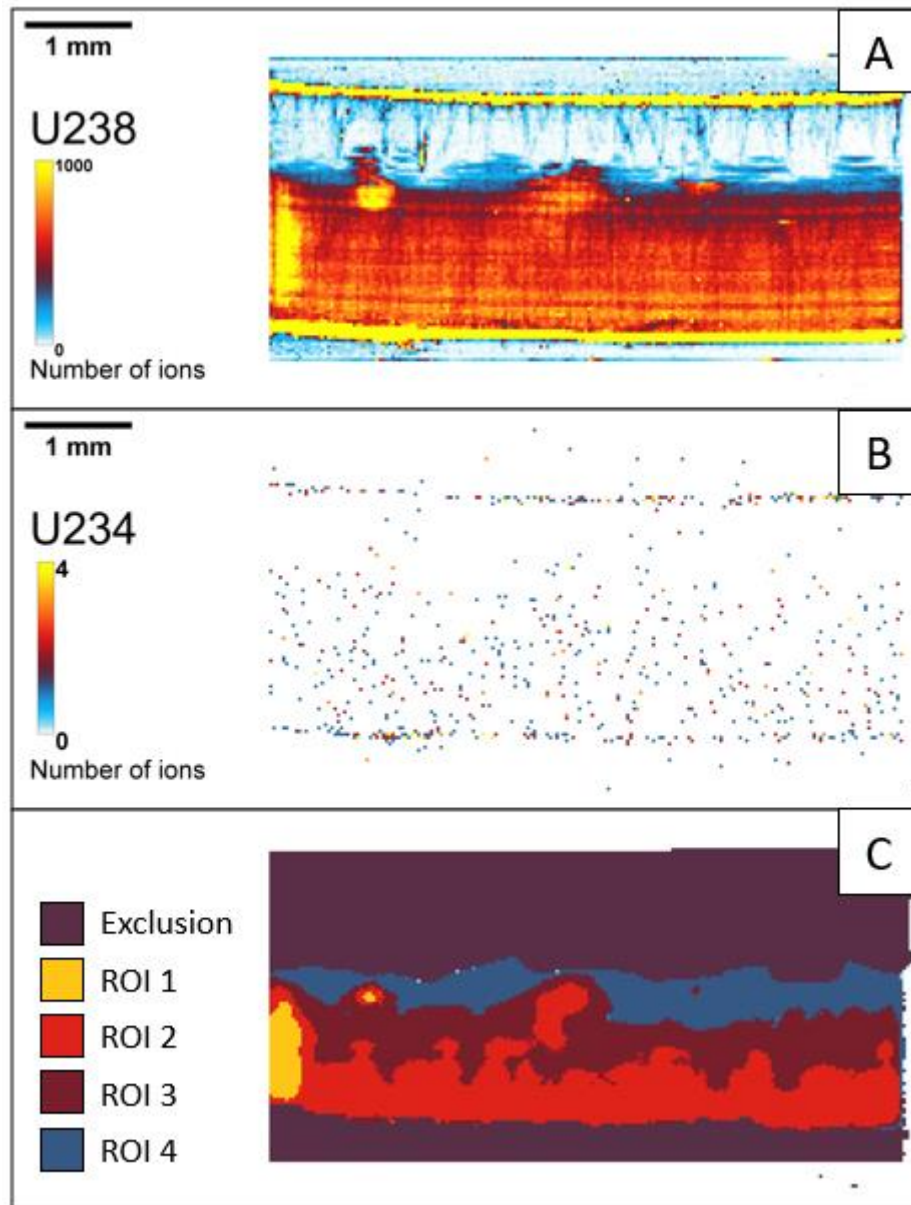


Figure V-33 : Images de l'isotope  $^{238}\text{U}$  (A),  $^{234}\text{U}$  (B) et segmentation par seuillage du  $^{238}\text{U}$  (C) pour l'échantillon MS19OES7. Résolution :  $30\ \mu\text{m}$ .

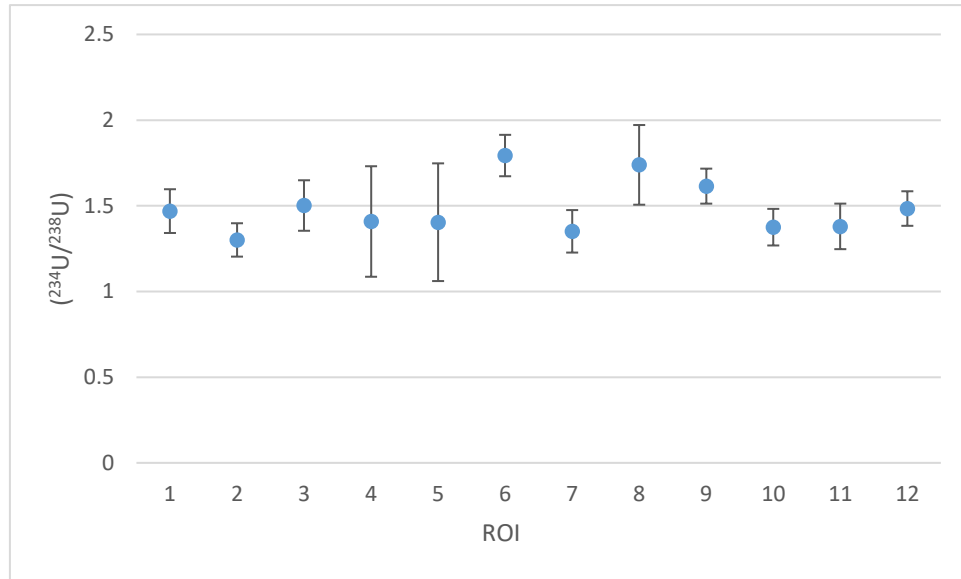


Figure V-34 : Distribution du rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) selon les ROI définies par seuillage du  $^{238}\text{U}$  au sein des images réalisées pour l'échantillon MS19OES7

Bien que des variations soient observables, aucune de ces valeurs ne se distingue significativement des autres, et nous pensons que ces variations sont uniquement dues à la très faible statistique de comptage. En effet, les incertitudes s'étalent de 7 à 22 % selon les ROI. Nous avons donc considéré qu'aucun point ne pouvait être considéré comme un *outlier*. Des variations similaires ont été observées pour les autres échantillons étudiés et dans chacun des cas, elles sont liées à des incertitudes assez importantes liées aux faibles taux de comptage.

Au vu de ces données, mais également du fait du bon état de conservation général des coquilles, aucune des ROI définies n'a été considérée comme ayant subi un lessivage. Dans la suite du traitement, toute la zone de palissade (à l'exception des zones d'exclusions évoquées précédemment) a donc été exploitée.

(iii) Création des ROI finales et mesures des rapports d'activités

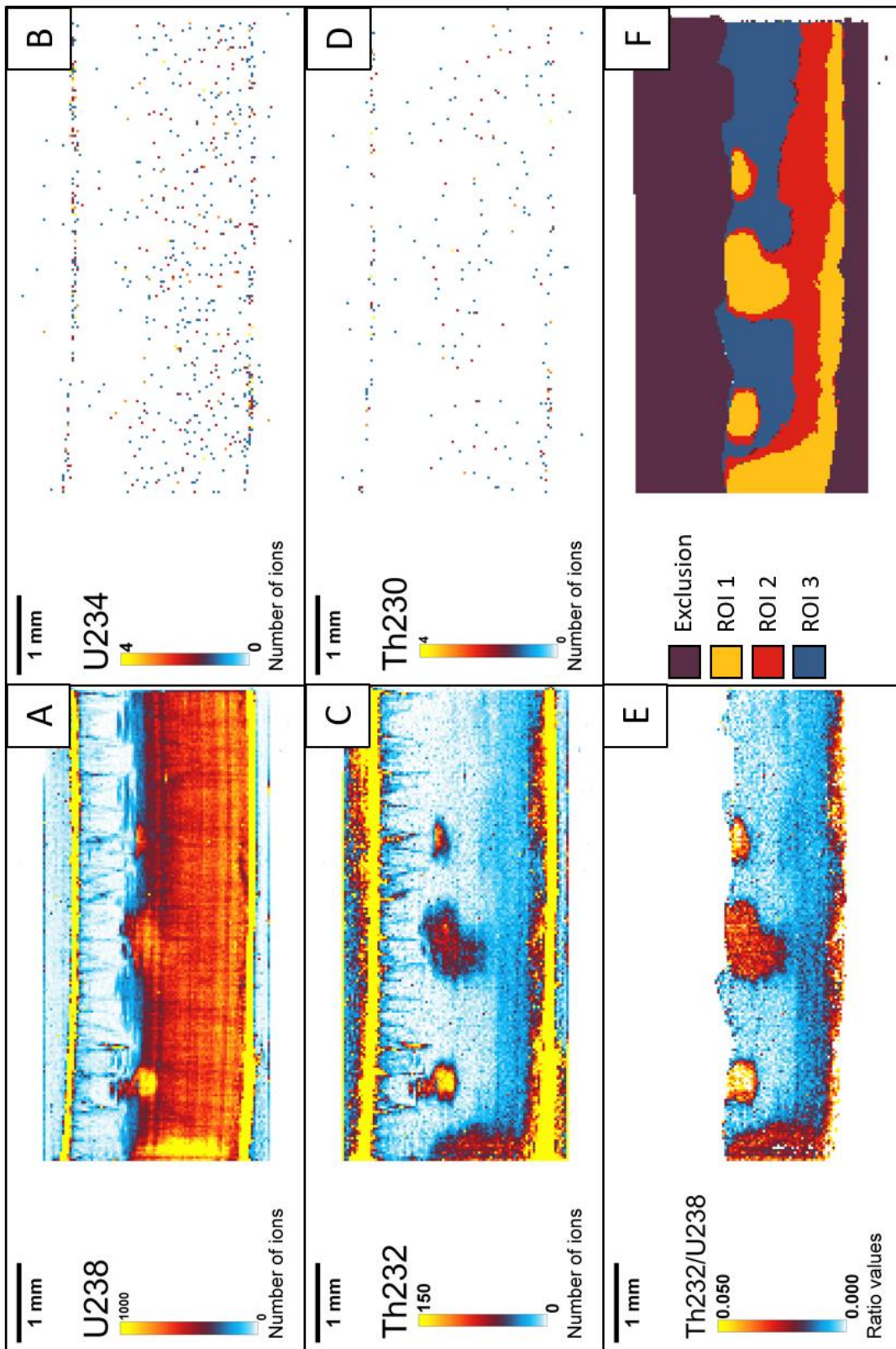


Figure V-35 : Images des isotopes  $^{238}\text{U}$  (A),  $^{234}\text{U}$  (B),  $^{232}\text{Th}$  (C),  $^{230}\text{Th}$  (D), du rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  au sein des palissades (E) et segmentation par seuillage du rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  pour l'échantillon MS19OEST. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .



La segmentation de la zone de palissade en ROI peut éventuellement aider à mettre en évidence une éventuelle évolution de l'âge en fonction de celles-ci, évolution qui pourrait être due à une pollution détritique (bien que les échantillons sélectionnés montrent des teneurs en  $^{232}\text{Th}$  à première vue négligeables). Un exemple de cette segmentation est montré en figure V-35-F, accompagné des images associées aux isotopes  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  (figure V-35-A à D) et au rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) (figure V-35-E).

Le détail des rapports d'activité mesurés pour les ROI de l'échantillon MS19OES7 est donné dans le tableau V-6. Les incertitudes sont particulièrement élevées et reflètent les faibles statistiques de comptage dans chaque ROI, tout particulièrement lorsque l'isotope  $^{230}\text{Th}$  est impliqué (seulement 3 ions  $^{230}\text{Th}$  mesurés dans certaines ROI). La subdivision des images en fonction d'éventuelles contaminations détritiques montre néanmoins qu'il n'y a pas d'évolution de l'âge (approximé par le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ )) concordant avec une augmentation de la pollution détritique de la ROI considérée (caractérisé par le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ )). Cette pollution relative reste en effet relativement faible avec des rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) s'étalant de 36 environ jusqu'à  $>500$ . Aussi, les mesures réalisées sur cet échantillon confirment les observations faites précédemment, et semblent indiquer une très bonne conservation de cette coquille.

ROI	Ions $^{230}\text{Th}$ mesurés	Rapport (signal/fond) pour le $^{230}\text{Th}$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	±	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	±	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	±
1	3	6.7	42.391	26.232	1.026	0.731	1.596	0.563
2	10	4.7	35.889	12.485	0.796	0.311	1.323	0.234
3	3	11.2	92.864	55.972	1.089	0.759	3.333	1.172
4	39	9.4	68.436	11.528	1.269	0.253	1.463	0.155
5	56	6	111.324	16.066	1.020	0.169	1.228	0.101
6	45	4.4	348.428	57.607	0.729	0.134	1.558	0.126
7	44	5.3	52.273	8.197	0.907	0.161	1.547	0.129
8	48	5.5	157.455	23.618	0.868	0.147	1.795	0.140
9	55	5.7	621.011	86.968	1.433	0.241	1.551	0.145
10	63	5	55.622	7.677	0.737	0.113	1.484	0.101
11	60	6.1	147.738	20.590	0.903	0.143	1.540	0.116
12	46	4.7	659.588	107.398	0.917	0.170	1.419	0.127

Tableau V-6 : Rapports d'activités mesurés pour chaque ROI de l'échantillon MS19OES7. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.

Au final, et pour améliorer la précision sur l'âge, les comptages de toutes les ROI ont été sommés.

d. Limites de l'approche par imagerie

Les données acquises pour les échantillons MS19OES1 (4 images), MS19OES3 (3 images), MS19OES7 (3 images) et MS19OES9 (4 images) sont présentées dans le tableau V-7.

Échantillon	Masse ablatée (mg)	Ions $^{230}\text{Th}$ mesurés	Signal $^{230}\text{Th}/\text{fond}$	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	±	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	±	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	±	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	±	Âge
MS19OES1	2.40	520	3.8	<b>6.63</b>	2.00	<b>0.91</b>	<b>0.07</b>	1.24	0.08	1.41	0.05	-
MS19OES3	1.97	401	4.9	93.11	20.37	<b>1.12</b>	<b>0.09</b>	1.55	0.11	1.39	0.06	-
MS19OES7	1.85	472	6.3	106.66	19.57	<b>0.93</b>	<b>0.06</b>	1.37	0.08	1.50	0.04	216 (+784/-62)
MS19OES9	1.57	296	4.3	178.72	52.06	<b>1.06</b>	<b>0.11</b>	1.32	0.12	1.26	0.06	-

Tableau V-7 : Données mesurées par imagerie pour les échantillons MS19OES1, MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.

Pour toutes les coquilles, la masse totale ablatée est inférieure à 2.4 mg, alors que ces échantillons ne contiennent en moyenne qu'environ 5 ppb de  $^{238}\text{U}$ . Les rapports  $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$  mesurés au sein des coquilles MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9 suggèrent une contamination négligeable en thorium détritique. Ces données sont en accord avec celles de la littérature concernant des échantillons semblables (Sharp *et al.*, 2019). À l'inverse, l'échantillon MS19OES1 montre des contaminations en thorium détritique plus importantes, bien que celles-ci n'aient pu être identifiées visuellement par l'imagerie, et n'aient donc pas été écartées par le processus de seuillage. L'origine de cette contamination est probablement liée à l'environnement de cet échantillon lors de son enfouissement. En effet, MS19OES1 provient exactement du même carré que MS19OES6, qui avait été rejeté en tout début d'analyse en raison de son mauvais état de conservation observable via l'imagerie (voir section III.c.1 Identification des échantillons non-valides). Ces deux échantillons ont été mis au jour dans une partie non abritée du site, au-delà de la *dripline*, où les sédiments sont fortement bréchifiés et indiquent très probablement une forte circulation d'eau au cours des millénaires. Celle-ci a pu engendrer une diagenèse particulièrement complexe (plus ou moins visible selon les échantillons), une ouverture du système et finalement, faciliter l'incorporation de thorium issu du sédiment environnant. Cet échantillon a donc été écarté de la suite des analyses.

Au-delà du cas de l'échantillon MS19OES6 et des questions de pollution, la plus grande difficulté qui touche tous les échantillons est, comme nous l'avons déjà dit, la faible statistique de comptage qui résulte d'une part, des teneurs extrêmement basses en  $^{238}\text{U}$  de ces échantillons (dans les zones sélectionnées pour la datation), et d'autre part, de la faible quantité de matière ablatée. En effet, les signaux moyens mesurés pour  $^{238}\text{U}$  varient entre 500 et 1000 ions par seconde, alors que pour  $^{230}\text{Th}$ , ils ne sont que de 0.01 à 0.03 ions par seconde. Les erreurs finales exprimées sont également en grande partie influencées par l'erreur associée au bruit de fond. En effet, ce fond spectral a été évalué pour chaque image par une mesure qui a duré une heure au total, heure durant laquelle environ 20 ions ont été détectés en moyenne. Si ce fond est particulièrement bas, l'erreur qui y est associée (calculée comme la racine carrée du nombre d'ions détectés, voir chapitre 4) est d'environ 20 à 30 %. Cette erreur est significative, car les signaux mesurés sur ces coquilles sont très proches du fond (le rapport signal  $^{230}\text{Th}/\text{fond}$  varie de 3.8 à 6.3). Les erreurs calculées pour les rapports d'activités ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) sont de fait de l'ordre de 7 à 10 %, et 3 à 5 % respectivement.

Aux problèmes cités précédemment liés à la mesure des signaux, s'ajoutent des considérations qui sont propres aux datations U-Th. Les échantillons sont issus de couches qui datent, si l'on considère l'ensemble des données chronologiques disponibles, du MIS 7 à minima, soit au moins 200 ka. Cela correspond à une partie de la courbe de re-croissance du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) qui devient asymptotique (voir chapitre 2.I). Obtenir des datations précises dans cette gamme d'âges requiert donc de mesurer les rapports isotopiques avec une grande précision : en particulier, pour des échantillons antérieurs à 180 - 200 ka, la précision doit être meilleure que 1 % sans quoi, les âges obtenus sont non-finis. Pour l'un de nos échantillons (MS19OES7), l'âge est entaché d'une grande incertitude. Pour les deux autres échantillons (MS19OES3 et MS19OES9), les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) sont supérieurs à 1, allant à l'encontre du principe des chaînes de désintégration radioactive<sup>14</sup>. Dans ces cas, comme il semble exclu qu'il y ait une contamination détritique (vu les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ )), ces valeurs élevées du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) peuvent être perçues soit comme une fluctuation statistique haute (liée à de grandes erreurs), soit à un « mauvais comptage », plus vraisemblablement du  $^{230}\text{Th}$ , ne se distinguant pas statistiquement du fond.

---

<sup>14</sup> Dans un système clos et considérant que chaque isotope fils est issu de la désintégration d'un isotope père, l'activité de l'isotope fils ( $^{230}\text{Th}$ ) ne peut donc pas être supérieure celle de l'isotope père ( $^{234}\text{U}$ ). On doit alors avoir ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) << 1.

L'imagerie isotopique démontre encore une fois ici son efficacité en permettant à l'expérimentateur d'effectuer un tri rapide et de ne sélectionner que les échantillons qui semblent les mieux adaptés à la datation U-Th. La sélection fine des zones d'intérêt permet en outre de rejeter aisément des zones qui sont potentiellement problématiques, à l'instar des cônes ou des pores pour certains des échantillons de Misliya, en se basant sur des critères objectifs.

Ainsi, ces échantillons illustrent une limite qu'impose l'imagerie isotopique telle nous l'avons mise en œuvre dans cette étude. En effet, si les quantités de matière prélevée sont bien moindres que dans l'approche traditionnelle, par voie liquide, ce qui apparaît comme un grand avantage au premier abord devient en fait un facteur limitant, tout particulièrement pour les échantillons présentant de très faibles teneurs en uranium (quelques ppb). Le cas des coquilles de Misliya exacerbe cette limitation du fait de leur ancienneté : une grande précision analytique est indispensable pour l'obtention d'âges finis.

e. Analyses complémentaires par voie liquide :

L'imagerie isotopique a permis de démontrer la bonne conservation des coquilles MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9 qui, de fait, présentent un potentiel pour des datations U-Th. Malheureusement, la méthodologie par imagerie telle que développée dans ce travail, de par ses limites en termes de précision sur les rapports d'activités pour des échantillons aussi pauvres en uranium, n'est pas à ce jour l'approche la mieux adaptée. Aussi, afin de compléter nos résultats et tenter d'obtenir des âges finis, une datation par voie liquide a été tentée. En effet, cette approche offre la possibilité de préconcentrer les radioéléments dans les solutions avant analyse sur l'ICP-MS.

Les échantillons ont été préparés en tenant compte de nos diverses observations et dans le but d'éliminer mécaniquement les sources de pollution. Dans un premier temps, les faces interne et externe des coquilles ont été décapées afin d'éliminer les poussières et les sédiments adhérents. Cette opération a été réalisée à l'aide d'une micro-fraiseuse (PROXXON MF 70), et d'une fraise de diamètre 2 mm, en faisant des décapages successifs de 100 µm de profondeur. Lors de la préparation, les pores visibles, source de pollutions potentielles ont été évités. Cette étape de la préparation a été réalisée à sec afin d'éviter la mobilisation de certains radioéléments.

Pour évaluer l'impact sur l'âge U-Th de la zone de cônes (zone considérée comme étant plus polluée selon les données de l'imagerie), deux échantillons ont été préparés pour chaque coquille :

- Une coquille « entière » : un simple décapage des surfaces internes et externes a été réalisé afin de préserver la zone de palissade et la zone des cônes.
- La zone de palissade : un décapage plus important a été réalisé à partir de la surface interne, d'environ 700  $\mu\text{m}$ , afin d'éliminer la zone des cônes et ne conserver que la zone de palissade.

La même opération a été répétée pour les coquilles MS19OES3, MS19OES7, MS19OES9, mais aussi MS19OES1 afin de confronter les résultats obtenus par imagerie à ceux obtenus par voie liquide. Ne disposant pas à l'IPREM (UPPA) de l'équipement et de l'expertise nécessaires au traitement de ces échantillons par voie liquide, notamment la manipulation de traceurs isotopiquement enrichis, ils ont été confiés au Dr. Qingfeng Shao, *Associate Professor*<sup>15</sup> à l'Université Normale de Nanjing (Chine) qui a finalisé la préparation chimique dans son laboratoire et réalisé les analyses isotopiques. Pour cela, les échantillons ont été préparés en suivant l'approche chimique classique (dissolution totale, chromatographie par résine échangeuse d'ions et ajout de traceur). La mesure des isotopes de l'uranium et du thorium a été réalisée avec un MC-ICP-MS Neptune (Thermo). Les rapports mesurés ainsi que les âges sont donnés dans le tableau V-8.

---

<sup>15</sup> Key Laboratory of Virtual Geographic Environment, College of Geographical Science, Nanjing, Chine.

	Masse (mg)	<sup>238</sup> U (ppb)	StdErr	<sup>232</sup> Th (ppb)	StdErr	( <sup>230</sup> Th/ <sup>238</sup> U)	StdErr	( <sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th)	StdErr	Âge (ka)	SD (ka)	Corr.Age (ka BP)	SD (ka)
<b>MS19OES1-palissade</b>	<b>102</b>	<b>4.52</b>	<b>0.03</b>	<b>3.37</b>	<b>0.01</b>	<b>0.941</b>	<b>0.011</b>	<b>3.860</b>	<b>0.042</b>	<b>146.434</b>	<b>6.207</b>	<b>128.8</b>	<b>11.3</b>
<b>MS19OES1-entier</b>	<b>127.45</b>	<b>8.18</b>	<b>0.03</b>	<b>22.28</b>	<b>0.05</b>	<b>1.383</b>	<b>0.009</b>	<b>1.552</b>	<b>0.009</b>	-	-	-	-
<b>MS19OES3-palissade</b>	101	4.86	0.03	0.32	0.01	1.231	0.012	56.773	1.802	292.910	25.980	<b>291.7</b>	<b>26.0</b>
<b>MS19OES3-entier</b>	70.55	3.57	0.04	0.24	0.01	1.199	0.021	53.929	3.234	286.723	48.606	<b>285.4</b>	<b>48.6</b>
<b>MS19OES7-palissade</b>	114.92	6.63	0.03	0.71	0.01	1.193	0.008	34.132	0.468	205.867	6.733	<b>203.9</b>	<b>6.8</b>
<b>MS19OES7-entier</b>	113.59	7.55	0.03	0.85	0.01	1.285	0.008	35.080	0.416	261.375	10.503	<b>259.4</b>	<b>10.5</b>
<b>MS19OES9-palissade</b>	102.65	3.35	0.03	0.12	0.01	1.074	0.015	93.835	7.868	247.457	26.040	<b>246.7</b>	<b>26.0</b>
<b>MS19OES9-entier</b>	114.2	2.61	0.03	0.12	0.01	1.078	0.017	71.790	5.332	272.917	40.279	<b>271.9</b>	<b>40.3</b>

Tableau V-8 : Données mesurées par protocole liquide pour les échantillons MS19OES1, MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9.

Les teneurs moyennes en uranium et thorium mesurées sur ces préparations sont en accord avec celles déduites de l'imagerie. Elles varient relativement pour les échantillons « entiers » ou ceux incluant la zone des cônes, puisque cette dernière ne représente qu'une faible proportion des échantillons finaux. Une masse moyenne d'environ 100 mg par échantillon a été dissoute lors de la préparation chimique, soit 50 fois celle prélevée par ablation laser femtoseconde pour la réalisation des images isotopiques. Les rapports d'activité déduits de ces mesures sont associés à des erreurs relatives inférieures à celles obtenues par l'imagerie. Le rapport ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) est par exemple entaché d'une erreur de 6 à 9 % avec l'imagerie, contre seulement 1 à 2 % avec l'approche liquide, du fait de l'introduction d'une plus grande quantité de matière dans l'appareil de mesure. Les âges résultants sont donnés avec une incertitude variant de 3 à 17 % qui n'est pas liée à la masse prélevée.

Les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) mesurés par voie liquide sont inférieurs à ceux obtenus par imagerie. Cette différence est due à l'exclusion des zones contaminées lors du traitement des images ; cette finesse de traitement n'est évidemment pas possible suite à la dissolution totale des échantillons. Soulignons ici la particularité de l'échantillon MS19OES1. Que ce soit uniquement dans la zone de palissade ou dans la coquille entière (incluant donc la zone des cônes), les teneurs en thorium détritique sont beaucoup plus élevées que chez les autres coquilles (3 et 22 ppb pour la palissade et la coquille entière). Ces valeurs sont à comparer au rapport ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) obtenu par imagerie qui était voisin de 4. Aussi, les analyses par voie liquide confirment le mauvais état de conservation de cet échantillon et la nécessité de l'écarter des analyses.

Pour les échantillons MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9, des âges non-corrigés et corrigés ont été produits. Pour chaque couple, les âges sont indistinguables ce qui semble montrer une pollution détritique très faible<sup>16</sup>. Les âges ont été calculés pour chaque fragment d'échantillon, à savoir la zone de palissade uniquement et la coquille entière. Pour l'échantillon MS19OES3, les âges sont très proches, mais sont affectés d'une incertitude importante. Pour les échantillons MS19OES7 et MS19OES9, la zone de palissade donne un âge plus jeune que la coquille entière. Les teneurs en uranium mesurées dans les palissades (autour de 5 ppb) sont supérieures à celles mesurées dans une coquille moderne d'œuf d'autruche (1 ppb environ, voire moins). Aussi, l'hypothèse d'une incorporation d'uranium après l'enfouissement de la

---

<sup>16</sup> A l'avenir, une caractérisation des sédiments environnants pourra être envisagée afin de mieux cerner le facteur correctif à appliquer à ces échantillons. Cette rectification ne devrait pour autant pas changer significativement les âges calculés puisque la correction détritique est mineure.

coquille pourrait expliquer non seulement ces teneurs supérieures, mais également un âge apparent plus jeune. L'âge mesuré sur les palissades doit donc être interprété comme un âge minimum.

Au vu des observations réalisées grâce à l'imagerie, la zone des cônes présente quant à elle des teneurs en uranium plus proches des teneurs originelles. L'âge calculé avec le protocole liquide, tenant compte à la fois de la zone de palissade et de la zone des cônes, apparaît alors plus grand. Deux raisons peuvent expliquer cela :

- Un âge apparent effectivement plus vieux dans la zone des cônes, avec les teneurs originales d'uranium (âge de formation ?), entraînant un « vieillissement » lors de l'analyse de la coquille entière (palissades + cônes). L'âge calculé sur la coquille entière serait malgré tout à interpréter comme un âge minimum.
- Cet âge plus grand pourrait être lié aux pollutions détritiques, même faibles, présentes dans la zone des cônes et mises en avant par l'imagerie. Cette hypothèse impliquerait alors une sur-estimation de l'âge.

En vérité, le plus probable est que l'âge mesuré sur la coquille « entière » soit en fait le résultat de processus multiples. Cette datation résulte quoi qu'il arrive de deux entités montrant des comportements différents (palissades et cônes) comme nous avons pu le voir au travers de l'imagerie. Aussi, nous avons moins de contrôle sur les processus menant à ces âges, et donc les implications en termes d'interprétation de l'âge. Aussi, finalement, l'âge mesuré uniquement sur les palissades (âge minimum, correspondant à l'entrée de l'uranium dans cette zone) apparaît comme plus sûre, mieux contrôlé.

Dans cet ensemble d'échantillons, seul MS19OES7 a pu être daté par imagerie, avec un âge absolu (sans prendre en compte les incertitudes infinies) suivant cette méthodologie très proche de l'âge mesuré pour la zone de palissade par voie liquide. La concentration en uranium dans la palissade de cet échantillon est plus élevée que dans celle des autres échantillons (environ 7 ppb), ce qui donne une indication sur la teneur limite en uranium en dessous de laquelle une tentative de datation avec une prise d'essai aussi faible (environ 2 mg) pour ce type d'échantillon peut être vouée à l'échec.

Les travaux développés sur les échantillons de Misliya montrent ainsi tout l'intérêt de l'imagerie (approche spatiale, sélection fine des zones d'intérêts), mais aussi sa complémentarité avec la méthodologie usuelle par voie liquide.



f. Interprétation des données dans le contexte archéologique :

Les âges obtenus par voie liquide peuvent être mis en perspective avec les datations disponibles pour ce gisement, et discutés en fonction de leur profondeur. Les échantillons datés sont tous issus d'une zone restreinte spatialement qui est proche de celle où les restes de l'individu Misliya-1 ont été mis au jour. Un premier repère essentiel est donc l'âge ESR-US de  $174 \pm 20$  ka obtenu sur l'émail d'une dent liée au maxillaire, dans des niveaux correspondant selon la figure V-29 à un Z entre 100 et 150 cm. Les échantillons situés plus bas dans cette même terrasse supérieure sont donc tous censés être plus vieux, ce qui est le cas pour les trois échantillons de coquille d'œuf d'autruche datés.

L'échantillon MS19OES9 est issu d'un niveau relativement profond dans la stratigraphie (Z=380 cm). Aussi, son âge U-Th ( $246.7 \pm 26$  ka pour la palissade) est cohérent avec les datations des niveaux supérieurs. Concernant l'échantillon MS19OES7 (Z~200cm), aucun des silex datés par TL par Valladas *et al.* (2013) ne présente de profondeurs comparables puisque ceux-ci ont tous été prélevés plus haut dans la stratigraphie. Or, tous ces silex donnent des âges proches de 200 ka. L'âge obtenu pour la palissade ( $203.9 \pm 6.8$  ka) étant supérieur, il est donc en accord avec les datations TL.

Le dernier échantillon MS19OES3 a été prélevé à une profondeur d'environ 160 cm au sein du carré L9. Valladas *et al.* (2013) ont fourni des âges pour de silex issus d'un carré proche, N12, trouvés à des profondeurs allant de 100 à 177 cm. L'âge moyen calculé par TL pour ces échantillons est de  $166 \pm 23$  ka, les âges individuels s'étalant de  $140 \pm 16$  à  $181 \pm 23$  ka. Notons que ces âges n'évoluent pas en fonction de la profondeur (l'âge le plus jeune ayant été obtenu sur l'échantillon le plus profond) et apparaissent tous équivalents en considérant un intervalle de confiance de 2 sigmas.

L'âge de la coquille MS19OES3 apparaît significativement plus grand que les âges TL obtenus pour des niveaux équivalents. Pour expliquer cette différence, un déplacement vertical de la coquille d'œuf d'autruche (qui daterait en fait d'un niveau inférieur) peut être envisagé. Cette hypothèse peut paraître facile, mais Valladas *et al.* (2013) avaient souligné la dispersion relativement importante des âges TL, sans que celle-ci soit liée à la profondeur, et il se pourrait donc que cette partie du gisement possède une stratigraphie plus complexe qu'il n'y paraît.

Les données produites pendant cette étude qui, au final, n'ont abouti qu'à trois âges exploitables, ne permettent malheureusement pas d'affiner les hypothèses et les interprétations

de l'occupation du site de Misliya pour le moment. À l'avenir, on peut toutefois espérer que pour de tels échantillons particulièrement complexes (mais qui sont intéressants, car abondants à Misliya, et plus généralement dans les gisements levantins), la complémentarité des protocoles par imagerie et par voie liquide puisse être davantage exploitée. L'imagerie constitue en effet un outil de caractérisation très performant, ce qui permet un contrôle accru de la qualité des datations U-Th produites.

## IV. Neshet Ramla

---

### a. Le gisement :

Le gisement de Neshet Ramla a été mis au jour en 2010 dans une carrière calcaire, près de la ville de Ramla, dans la région du Sharon. Ce site est l'un des rares gisements connus au Levant et renfermant autant d'industries du Paléolithique moyen, et plus particulièrement un des rares sites en plein air du Levant (Zaidner *et al.*, 2014).

#### 1) *Présentation du site :*

Le site de Neshet Ramla se présente comme une longue séquence stratigraphique (environ 8 m de hauteur) formée au sein d'une dépression qui résulte d'un soutirage karstique. Celle-ci se trouve aujourd'hui entre 107.5 et 99.5 m au-dessus du niveau de la mer. Les couches archéologiques ont été mises au jour au centre de la dépression dont le diamètre au sommet est estimé entre 40 et 50 mètres. Ces couches sont prises entre deux niveaux de sédiments totalement stériles, visibles au sommet et à la base de la stratigraphie. Les analyses sédimentologiques montrent peu de variations au sein de la séquence stratigraphique (argile brune riche en graviers), mais également peu de perturbations post-dépositionnelles ou de déformations des couches repérées (Zaidner *et al.*, 2014).

La séquence culturelle mise au jour dans cette doline karstique a été subdivisée en six unités archéologiques, en se basant principalement sur les variations géoarchéologiques et archéologiques, ainsi que sur les variations de densité des artefacts (Centi and Zaidner, 2020; Tsatskin and Zaidner, 2014; Zaidner *et al.*, 2014). La séquence associée au Paléolithique moyen a livré divers vestiges lithiques (Moustérien) et fauniques particulièrement bien préservés, mais également de nombreuses traces d'activités humaines dispersées tant spatialement que stratigraphiquement. Zaidner *et al.* (2014) voient dans ce site une opportunité rare pour l'étude des comportements et des activités humaines de plein air au Levant.

La spécificité du site de Neshet Ramla, ayant grandement contribué à sa notoriété récente, est la découverte de restes humains au sein de cette unité VI (voir figure V-36). Cette découverte se compose d'un premier individu, NR-1, représenté par un os pariétal droit, ainsi que quatre fragments de pariétal gauche. Le deuxième individu (NR-2) est quant à lui représenté par une mandibule quasi complète (Herskovitz *et al.*, 2021).

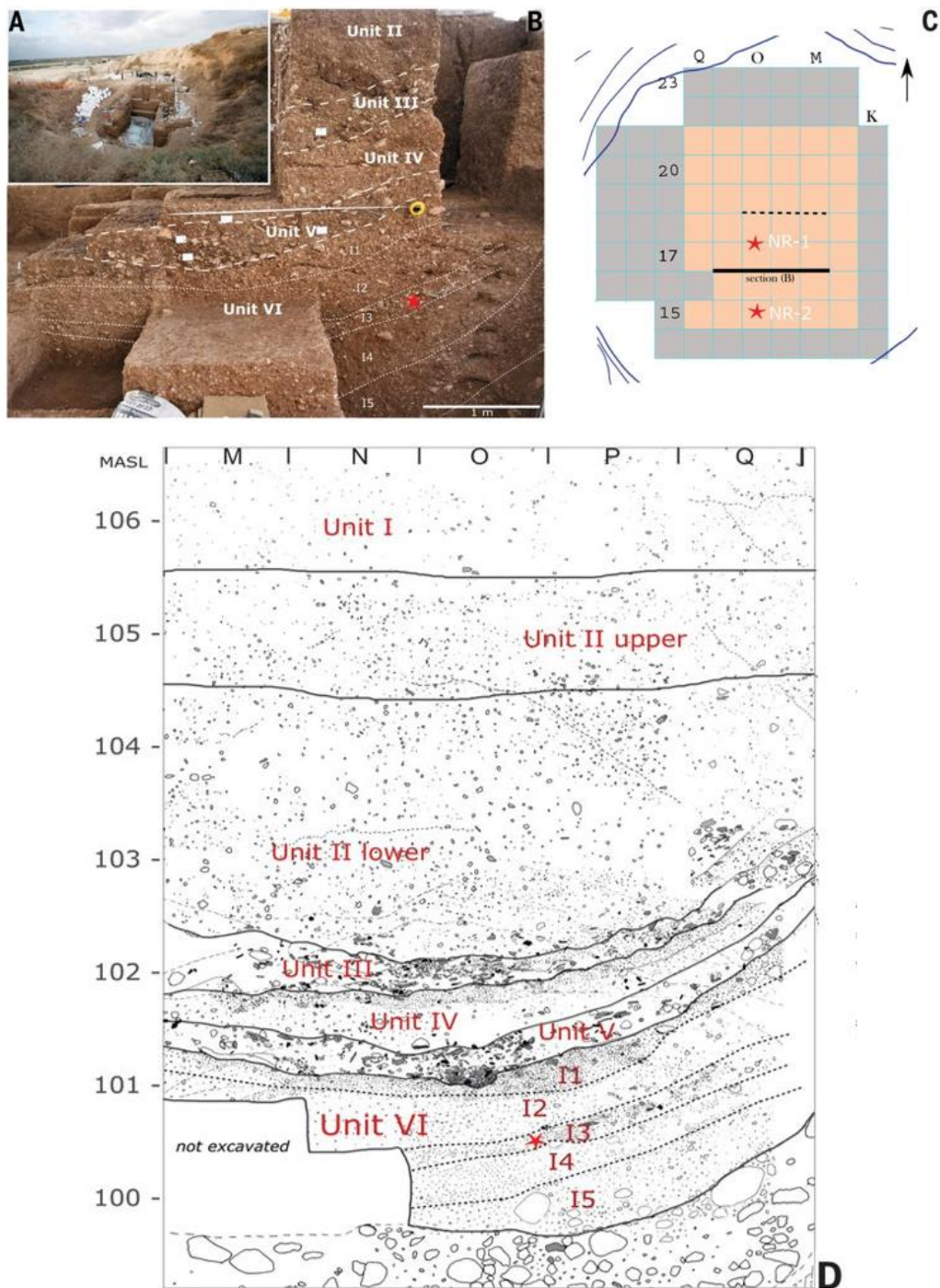


Figure V-36 : (A) Vue générale du site de Neshar Ramla ; (B) Photographie de la coupe stratigraphique de l'unité II à VI ; (C) Plan des fouilles du site, les étoiles rouges indiquant la localisation des individus NR-1 et NR-2 ; (D) : Illustration de la coupe stratigraphique. L'étoile rouge indique l'emplacement de NR-2. (D'après Zaidner et al., 2021)

L'étude approfondie de ces restes humains a amené Hershkovitz *et al.* (2021) à identifier ces fossiles comme les représentants d'un groupe *Homo* distinct et antérieur aux Néandertaliens levantins connus par les fossiles des sites d'Amud, Kebara ou encore Ein Qashish, et datés autour de 70 à 50 ka. Les auteurs ont aussi défini un nouveau groupe humain, « *Homo* de Neshar

Ramla », soulignant les affinités taxonomiques entre ces fossiles et ceux de Qesem (Herskovitz *et al.*, 2011), Zuttiyeh (Freidline *et al.*, 2012) et même Tabun C1 (Tillier, 2005). Selon Herskovitz *et al.* (2021), la présence de ce type humain sur un territoire aussi restreint que le Levant aurait pu favoriser des croisements répétés entre cette population et des populations *Homo Sapiens* telles que celle représentée à Misliya.

Ce scénario est appuyé par les industries lithiques mises au jour au sein de l'unité VI de Nesher Ramla, caractérisées par une technologie Levallois centripète. Les détails de préparation de ces outils amènent Zaidner *et al.* (2021) à rapprocher cette tradition technique à celle des groupes *Homo Sapiens* connus à Qafzeh, Skhul, mais également dans différents sites *Middle Stone Age* d'Afrique du Nord et de l'Est. Herskovitz *et al.* (2021) et Zaidner *et al.* (2021) concluent donc en un partage d'une tradition lithique entre différentes populations du Levant.

Les conclusions de Herskovitz *et al.* (2021) conduisent à reconsidérer les dynamiques de peuplement du Levant au Paléolithique moyen, et notamment les interactions avec les populations néandertaliennes. Mais leur interprétation est questionnée, en particulier par Marom et Rak (2021), qui voient dans le fossile de l'unité VI de Nesher Ramla un représentant supplémentaire d'une population néandertalienne qui aurait été présente dans la région pendant plusieurs dizaines de millénaires.

## 2) *Datations disponibles*

Les premières datations ont été obtenues par OSL sur six échantillons de sédiment répartis sur l'ensemble de la séquence : les âges s'étalent de 170 à 80 ka (Zaidner *et al.*, 2014), en accord avec les résultats préliminaires de la TL (entre 185 et 117 ka) obtenus sur des silex chauffés qui provenaient de l'unité V (Guérin *et al.*, 2017).

Plus récemment, plusieurs méthodes de datation physico-chimiques ont été croisées afin d'affiner la chronologie du site et plus particulièrement celle de l'unité VI qui a livré les restes humains (Zaidner *et al.*, 2021). L'ESR-US a ainsi été appliqué à trois dents d'herbivores extraites de cette couche. Les âges obtenus, allant de  $114 \pm 12$  à  $140 \pm 9$  ka, conduisent à un âge moyen de  $126 \pm 6$  ka. En parallèle, la même approche appliquée aux dents trouvées dans l'unité V a donné un âge moyen de  $122 \pm 3$  ka. Selon Zaidner *et al.* (2021), au vu des caractéristiques à la fois sédimentologiques et macromorphologiques observées sur les sédiments, aucun hiatus chronologique n'existe entre ces deux couches, ce qui a conduit ces auteurs à conclure que le dépôt des couches avait été régulier dans le temps et homogène.

L'étude par TL des silex chauffés prélevés dans l'unité V, environ 50 cm au-dessus des fossiles, a été finalisée et a abouti à des âges allant de  $191\pm 13$  à  $104\pm 11$  ka. L'âge de  $191\pm 13$  ne semble pas poser de problème méthodologique, mais statistiquement, il est clairement distinct de l'ensemble formé par les autres silex. Il semble donc ne pas être contemporain de l'unité V et pourrait en fait provenir de niveaux plus anciens présents en bordure de la doline. Sans cet échantillon, Zaidner *et al.*, (2021) ont proposé un âge moyen  $128\pm 4$  ka. Pour s'assurer que ce résultat n'était pas entaché d'un problème dosimétrique, ils ont aussi calculé un âge isochrone ( $135\pm 13$  ka) qui s'avère être en bon accord avec l'âge moyen.

Les âges ESR-US et TL concordent donc bien, amenant à la conclusion que les fossiles NR-1 et NR-2 de Nesher Ramla ont au moins 120 ka, ce qui correspond à une occupation du site à la transition entre le MIS 6 et MIS 5.

Notre étude porte ici plus particulièrement sur l'unité VI.

**b. Présentation des échantillons :**

L'approche par imagerie a été appliquée à quatre dents d'auroch (*Bos primigenius*), toutes issues de l'unité VI : NR19T1, NR19T2, NR19T5 et NR19T9. Toutes ces dents, qui étaient fragmentaires, présentent à la fois de la dentine et de l'émail juxtaposés. Les échantillons NR19T5 et NR19T9 présentent également des restes de ciment (figure V-37).

Afin d'accéder à la répartition des radioéléments au sein des tissus, et de mieux appréhender la cinétique d'incorporation en uranium, les dents ont toutes été préparées suivant le protocole décrit en chapitre 3 (mise en résine, découpe et polissage à sec). Les dents ont été coupées selon leur largeur afin de faire apparaître les différents tissus, et ainsi obtenir une image simultanée de ces derniers.

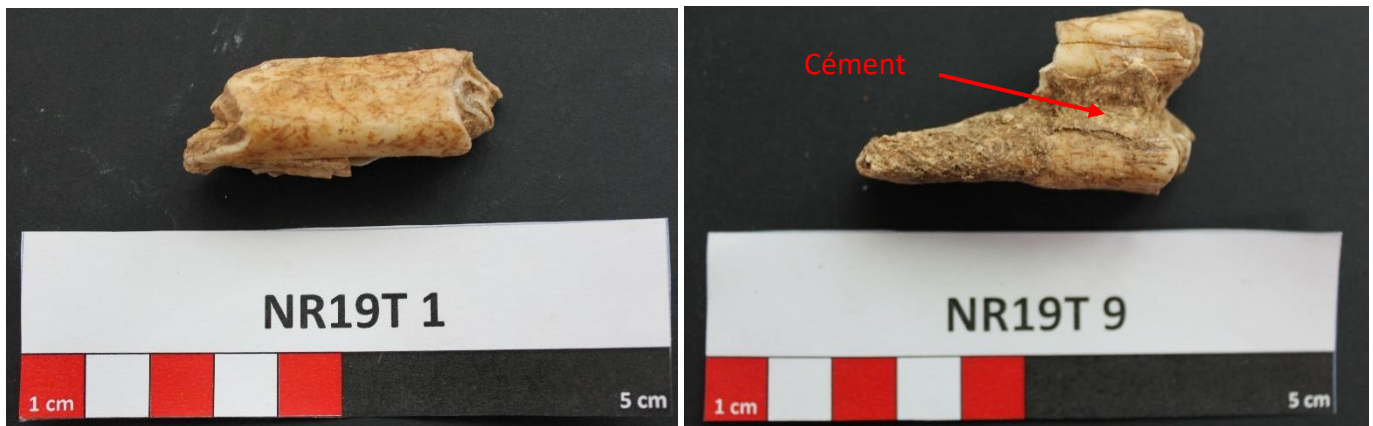


Figure V-37: Photographies des échantillons NR19T1 et NR19T9 avant la mise en résine et découpe des échantillons.

Comme nous le voyons sur la figure V-38, ces tissus se différencient visuellement. L'émail se présente en couches de couleur claire ; elle est très dense du fait de sa forte minéralisation et est composée à environ 97 % d'hydroxyapatite. La dentine prise dans l'émail est de couleur crème, avec quelques zones tirant vers le marron, plus proche de la couleur du ciment. Ce dégradé est à mettre en relation avec la matière organique contenue dans ces tissus du vivant de l'animal, matière qui s'est ensuite désintégrée lors de la fossilisation des échantillons. Cette désintégration a entraîné une plus grande porosité, tout particulièrement au sein du ciment. Des fissures sont aussi observables au sein des différents tissus ; elles peuvent donc constituer des lieux privilégiés d'incorporation de pollutions.

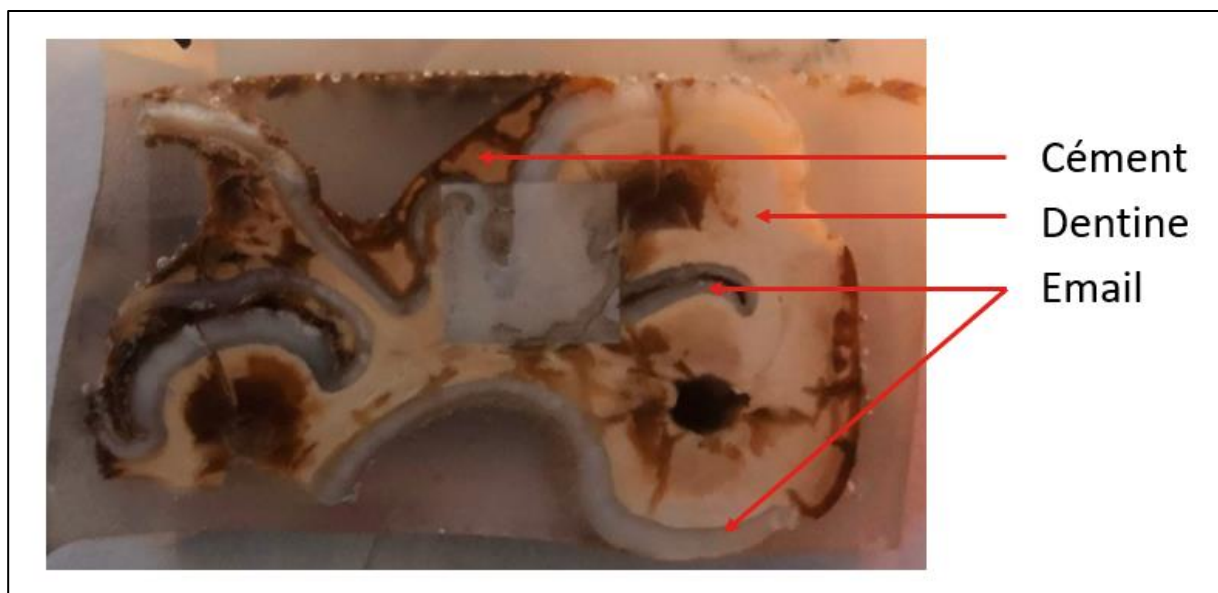


Figure V-38 : Coupe de la dent NR19T9 faisant apparaître les différents tissus la composant : Cément, dentine et émail.

c. Résultats de l'imagerie isotopique :

Les quatre dents étudiées ont montré un état général de conservation et des schémas de répartition en radioéléments similaires. Aussi, dans la suite de cette section, la dent NR19T9 sera prise pour exemple.

1) *État général de conservation*

Les images produites montrent tout d'abord que le  $^{232}\text{Th}$  est négligeable dans ces échantillons, les signaux mesurés n'excédant souvent pas plus de 100 ions par seconde. Comme nous pouvons le constater sur la figure V-39-C, certaines zones font exception avec des signaux significativement plus élevés. Ces zones sont identifiables morphologiquement comme étant des fissures ou des zones de jonction entre les tissus. Elles représentent des porosités naturelles, lieux propices à l'accumulation de pollutions détritiques (argiles et poussières).

Des teneurs en uranium très variables ont été observées entre les tissus d'une même dent. Ces teneurs vont de 0.2 à 0.9 ppm dans l'émail dentaire, et de 10 à 20 ppm dans le ciment. Ces valeurs sont en accord avec celles mesurées lors des datations ESR-US (Zaidner *et al.*, 2021) sur les dents issues de l'unité VI, à savoir de 0.19 à 2.98 ppm pour l'émail, et 11.92 à 56.34 ppm pour la dentine. Ces teneurs sont sans surprise nettement supérieures aux teneurs originelles des dents en général (<1-50 ppb selon Tandon *et al.*, 1998), puisque ce matériau est bien connu pour incorporer, après la mort de l'animal, de l'uranium (Grün, 2006).

Les variations de  $^{238}\text{U}$  et de ses descendants sont visibles au sein des tissus (figure V-39-A et B). D'après les observations microscopiques, ces variations sont en lien avec les différentes colorations de la dentine et du ciment évoquées précédemment. Les zones aux plus fortes teneurs en uranium sont corrélées à celles présentant le plus de matière organique décomposée.

Le rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  est homogène dans chacun des tissus (figure V-39-D et figure V-40). De plus, la moyenne de ce rapport ne varie que très peu d'un tissu à l'autre et d'une dent à l'autre (voir tableau V-9), suggérant non seulement une source commune et constante pour l'uranium qui a été incorporé au cours du temps, mais également l'absence de lessivage.



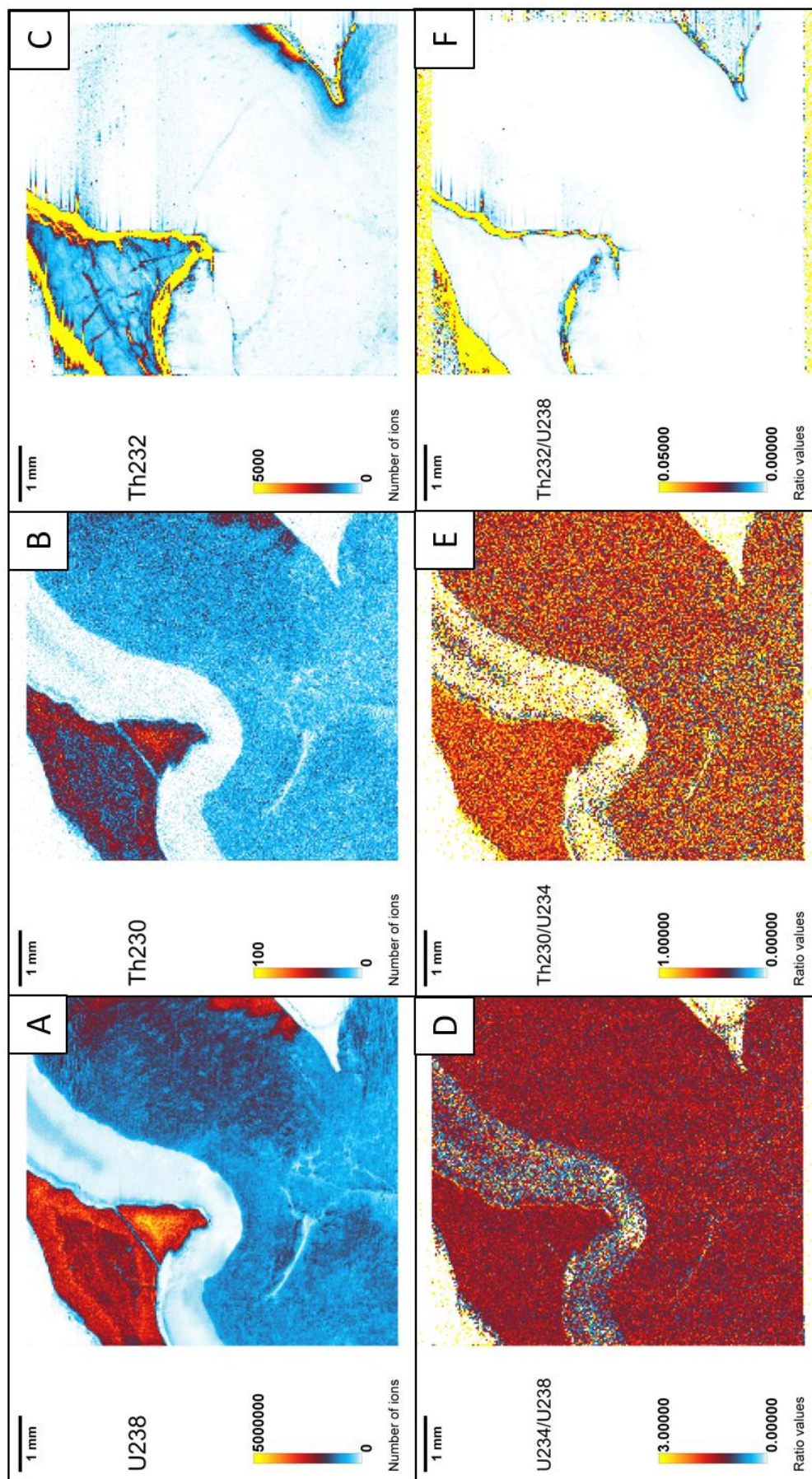


Figure V-39 : : Images des isotopes  $^{238}\text{U}$  (A),  $^{230}\text{Th}$  (B),  $^{232}\text{Th}$  (C), du rapport  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (D), du rapport  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  (E), du rapport  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  (F) pour l'échantillon NR1979. Résolution : 30  $\mu\text{m}$ .

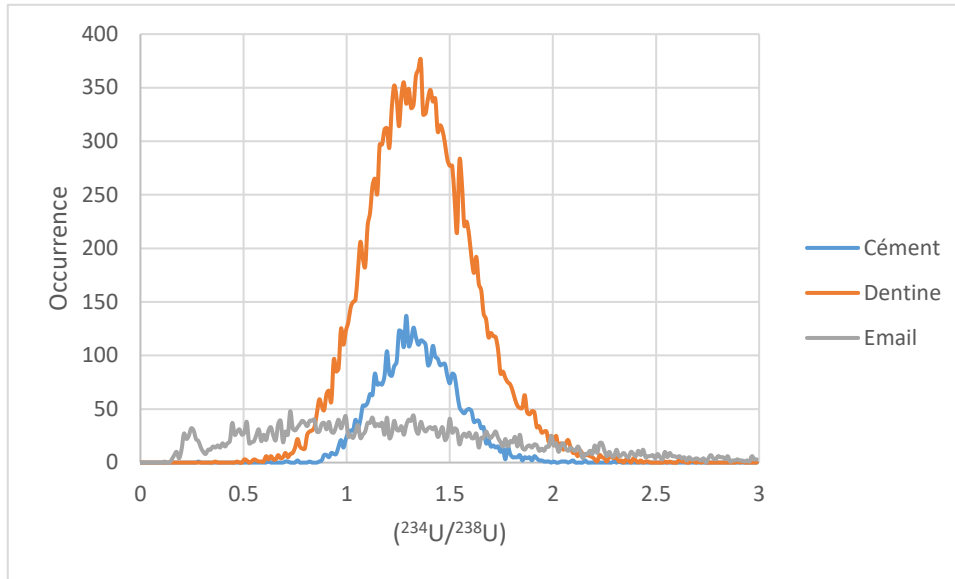


Figure V-40 : Distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de l'échantillon NR19T9, selon les tissus.

## 2) *Traitement des images*

La première étape du traitement des images a été d'exclure par seuillage les pixels présentant des teneurs en  $^{232}\text{Th}$  particulièrement élevées, ainsi que ceux présentant un rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{Th}$ ) également élevé. Ces pixels correspondent à des pollutions interstitielles entre les différents tissus, et à l'intérieur des craquelures.

Chaque tissu de la dent a ensuite été traité séparément afin de détecter de potentielles différences d'âge. Les variations en uranium ont été utilisées pour la création des ROI en suivant la procédure de segmentation par seuillage décrite dans le chapitre précédent. Un exemple de cette segmentation est présenté en figure V-41.

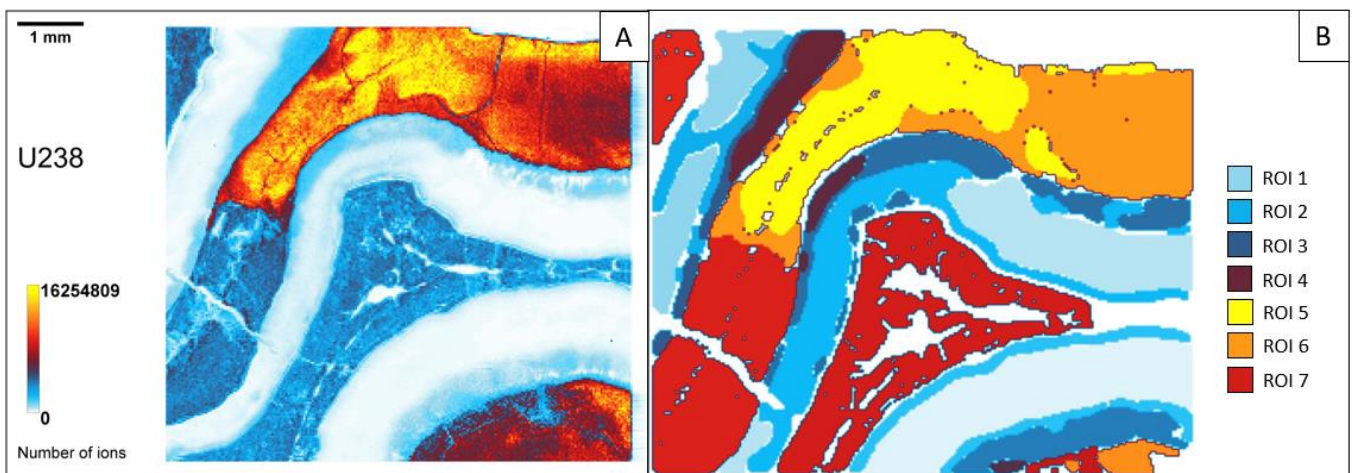


Figure V-41 : Segmentation de l'image par seuillage du  $^{238}\text{U}$  selon les tissus. Résolution  $30\ \mu\text{m}$ . A : image  $^{238}\text{U}$  non segmentée ; B : Image segmentée. Les ROI 1 à 4 correspondent à l'émail, les ROI 5 à 7 à la dentine.

Finalement, même s'il apparaît que les dents ne se comportent pas en système clos, un âge apparent a été calculé pour chacun des tissus en supposant un modèle d'incorporation en uranium rapide, c'est-à-dire peu après l'enfouissement (*Early Uptake model*). Aussi, les âges présentés dans le tableau V-9 doivent-ils être considérés comme des âges minimums.

Échantillon	Localisation	Masse ablatée (mg)	Tissu	Nombre d'ion $^{230}\text{Th}$ détecté	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	$(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	Âge (ka) – <i>Early Uptake</i>
NR19T1	N17b Unité VI	9.5	Email	6 761	95 - 1 077	0.514±0.037	1.38±0.10	75.7 +17.3/-15.2
			Dentine	172 742	956 - 47 771	0.585±0.011	1.49±0.03	90.3 +5/-4.9
NR19T2	L16 Unité VI	3.9	Email	29697	19 496 – 831 929	0.283±0.032	1.52±0.04	35.6 +8.9/-8.4
			Dentine	753613	81 869 – 625 621	0.451±0.018	1.49±0.01	63 +6.7/-6.4
NR19T5	Q14 Unité VI	10.7	Email	44975	1 202 - 21 743	0.472±0.013	1.39±0.01	66.9 +4.9/-4.8
			Dentine	> 1 000 000	6 211 - 73 585	0.520±0.004	1.32±0.01	77.2 +1.5/-1.5
			Cément	> 1 000 000	604 - 51 554	0.56±0.007	1.30±0.01	86.1 +3.1/-3.2
NR19T9	N16d Unité VI	13.2	Email	5805	74 – 5 456	0.475±0.037	1.22±0.02	68.7 +15.2/-13.5
			Dentine	> 1 000 000	5 026 - 106 590	0.569±0.008	1.33±0.01	87.9 +3.6/-3.6
			Cément	102961	4 254 - 19 801	0.614±0.011	1.33±0.02	98.6 +5.5/-5.4

Tableau V-9 : Données obtenues pour les échantillons de dent de Neshet Ramla. Les âges calculés supposent une incorporation de l'uranium suivant le modèle *Early Uptake*, et doivent être considérés comme des âges minimums. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.

### 3) *Caractérisation de l'incorporation d'uranium*

Les âges, très jeunes par rapport à l'attendu, reflètent l'inadéquation du modèle *Early Uptake*. La question intéressante est donc : peut-on grâce à l'imagerie en apprendre davantage sur la cinétique d'incorporation pour ces échantillons ?

#### (i) Modélisation de l'incorporation

Les images réalisées ont permis de mesurer les différents rapports nécessaires au calcul de l'âge dans des zones qui sont spatialement très restreintes. Soulignons d'ailleurs que grâce à la sensibilité offerte par le couplage Fs-LA-SF-ICP-MS, la répartition de l'uranium et du thorium peut être étudiée même dans les tissus les plus pauvres, à savoir l'email. Les quantités d'email prélevées ici (de l'ordre du mg) ont conduit à une précision de 5 à 10 % sur les rapports ( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ), précision qui est suffisante pour étudier son évolution au sein des tissus. La résolution (30  $\mu\text{m}$ ) offerte par l'imagerie doit donc permettre d'appréhender la distribution de l'uranium, mais également celle des âges apparents (*Early uptake*).

Ainsi, des profils d'incorporation de l'uranium dans les tissus sont réalisables, de même que des profils d'âges apparents, et ceci en prélevant de très faibles quantités de matière. Ces

considérations font écho au modèle Diffusion-Absorption (Millard and Hedges, 1996; Pike *et al.*, 2002) (décrit en chapitre 2 - Modélisation). Ce modèle prédit en effet la distribution spatiale de l'uranium au travers d'une section d'os ou de dent, considérant que celle-ci a lieu de l'extérieur vers l'intérieur. L'imagerie isotopique constitue donc un nouvel outil offrant la possibilité de préciser les profils d'incorporation dans les systèmes ouverts, mais également de vérifier les modèles prédéfinis, régulièrement remaniés au vu des connaissances acquises (Kohn, 2008 ; Sambridge *et al.*, 2012). La réalisation de profils, en combinaison avec l'ESR, pourrait aussi constituer une avancée importante pour affiner les modèles utilisés pour les datations ESR-US.

Dans le cas des dents de Nesher Ramla, les images ont été réalisées sur des surfaces importantes (environ 7 x 7 mm en moyenne), et ce en différents endroits des dents. Des cartographies réalisées tant sur la tête de la dent qu'au niveau de sa racine, et à intervalle régulier entre ces points, n'ont malheureusement pas permis de mettre en évidence de variations significatives, ni de l'âge apparent, ni de la teneur en uranium. Par conséquent, en l'absence de telles variations, le modèle Diffusion-Absorption n'a pas pu être appliqué.

(ii) **Croisement des géochronomètres  $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$  et  $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$  ?**

Le croisement des géochronomètres  $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$  et  $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$  pour la datation de systèmes ouverts reste une approche couramment évoquée, malgré la difficulté de sa mise en place avec la méthodologie liquide en raison de la nécessité d'ajout de traceurs (pour plus de détail sur les limites actuelles de cette approche, se référer au *chapitre 2 Croisement des géochronomètres : U-Th-Pa*) (Bourdon, 2003). De son côté, la méthodologie que nous avons mise en œuvre tout au long de notre étude a prouvé son efficacité, et elle a aussi montré qu'elle permet d'obtenir des âges U-Th sans traceurs. Nous avons donc cherché à évaluer son potentiel pour la mesure du rapport ( $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ ).

La principale difficulté à laquelle est confrontée l'approche par ablation laser demeure la détection des isotopes très peu abondants (le  $^{231}\text{Pa}$  dans le couple  $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ ) à partir d'une quantité de matière souvent très faible, comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises. Le  $^{231}\text{Pa}$  n'échappe donc pas à cette difficulté, car son abondance est particulièrement faible puisqu'il est le fils d'un isotope mineur de l'uranium ( $^{235}\text{U}$ , abondance relative de 0.72 %). En première approximation, on estime que dans un échantillon vieux de quelques dizaines de millénaires, le signal  $^{231}\text{Pa}$  ne représente que 2 % environ du signal  $^{230}\text{Th}$ . Au vu de la méthodologie développée et des performances analytiques atteintes grâce au couplage Fs-LA

SF-ICP-MS, la détection du  $^{231}\text{Pa}$  apparaît donc particulièrement difficile, mais pas impossible pour des échantillons contenant plusieurs ppm d'uranium. Aussi, à des fins exploratoires, une Image de la répartition du  $^{231}\text{Pa}$  a été réalisée sur l'échantillon NR19T9 (figure V-42).

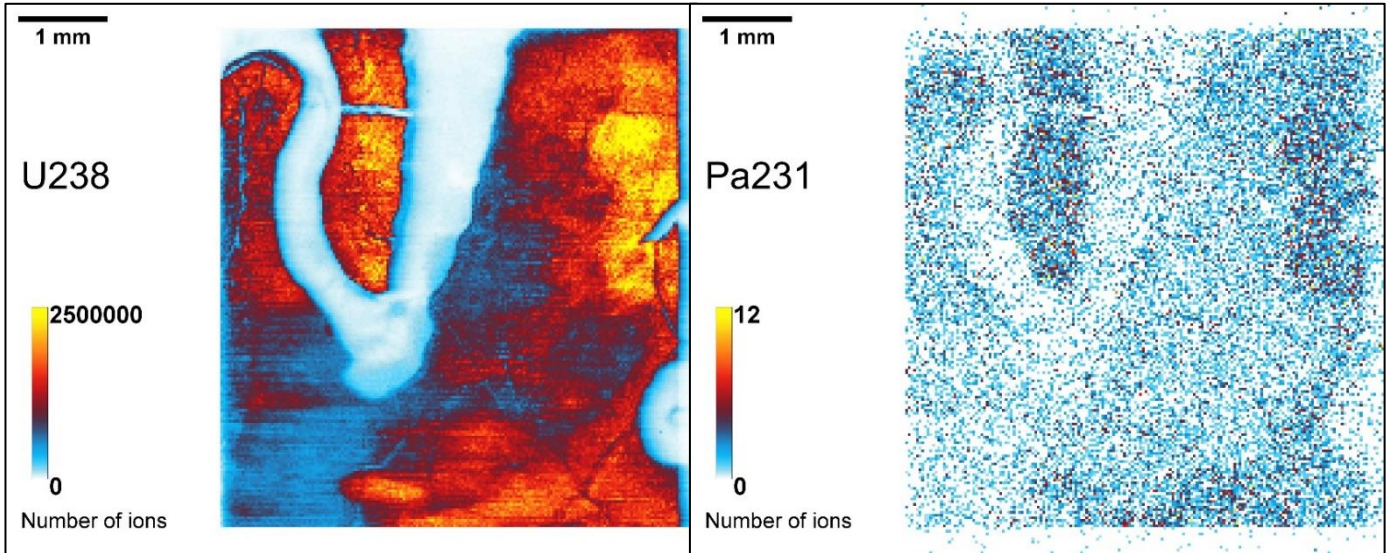


Figure V-42 : Images de isotopes  $^{238}\text{U}$  et  $^{231}\text{Pa}$  au sein de l'échantillon NR19T9. Résolution :  $30\ \mu\text{m}$ .

Cette image est intéressante, car elle montre un signal  $^{231}\text{Pa}$  qui se distingue du fond et dont la distribution est semblable à celle du  $^{238}\text{U}$ . Néanmoins, cette image du  $^{231}\text{Pa}$  est faussée. En effet, le signal mesuré est 5 fois plus élevé que celui attendu, fondé sur la distribution du  $^{230}\text{Th}$ . A ce stade, la sensibilité en abondance due aux isotopes  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  présents en forte quantité (dans la dentine il a été détecté près de  $22 \cdot 10^9$  ions  $^{238}\text{U}$ ,  $15 \cdot 10^7$  ions  $^{235}\text{U}$  et  $1,5 \cdot 10^6$  ions  $^{234}\text{U}$ ) peut être à l'origine de ce biais. Dans le cadre de ce travail de thèse, cette sensibilité en abondance n'a pas été mesurée pour chacun de ces isotopes sur la masse 231 du protactinium. Ainsi, à l'avenir, il faudra donc comprendre l'origine de cet excès de comptage et caractériser précisément la sensibilité en abondance, étude que nous n'avons pas encore pu mener, mais qui pourrait s'avérer très pertinente pour la datation des échantillons qui se comportent en système ouvert, comme c'est très souvent le cas des dents et des ossements.

d. Interprétation des données :

Malgré les pistes évoquées, il n'est actuellement pas possible d'affiner les âges U-Th obtenus par imagerie, et nous restons confrontés au problème de la datation des systèmes ouverts. Les âges que nous avons obtenus pour les dents de Nesher Ramla (tableau V-9) doivent tous être interprétés comme des âges minimums.

Les âges donnés dans le tableau V-9 sont des âges apparents qui reflètent les cinétiques d'incorporation de l'uranium des différents tissus, selon leurs propriétés, en lien avec leur porosité et leur minéralisation plus ou moins importante. Ainsi, l'émail qui est un tissu présentant un fort taux de minéralisation, donne des âges apparents systématiquement plus jeunes que ceux provenant de la dentine et du ciment. L'explication la plus plausible de ce résultat est une diffusion plus lente de l'uranium dans l'émail par rapport aux autres tissus. À l'inverse, lorsqu'il est présent, le ciment qui est un matériau particulièrement poreux et sujet à l'incorporation d'uranium, donne un âge apparent plus grand, en lien avec une incorporation relativement rapide de ce radioélément. Par conséquent, le plus grand des âges minimums ( $99 \pm 6$  ka pour le ciment de la dent NR19T9) constitue un terminus ante quem : l'âge d'enfouissement de cette dent est au minimum de 93 ka, en accord avec les données TL, OSL et ESR-US (figure V-43).

L'industrie lithique mise au jour dans l'unité VI du site de Nesher Ramla montre de nombreuses similitudes avec celles de Qafzeh et Skhul, suggérant de possibles échanges entre populations. L'âge minimum obtenu par U-Th sur les dents de Nesher Ramla est en accord avec ce scénario, de même que l'âge obtenu sur le plancher stalagmitique de Skhul (cf. début de ce chapitre). Même si ces datations restent rares et incomplètes, elles ne font que confirmer la complexité de la dynamique de peuplement de cette région au cours des MIS 6 et 5 et nous incite à poursuivre dans cette voie.

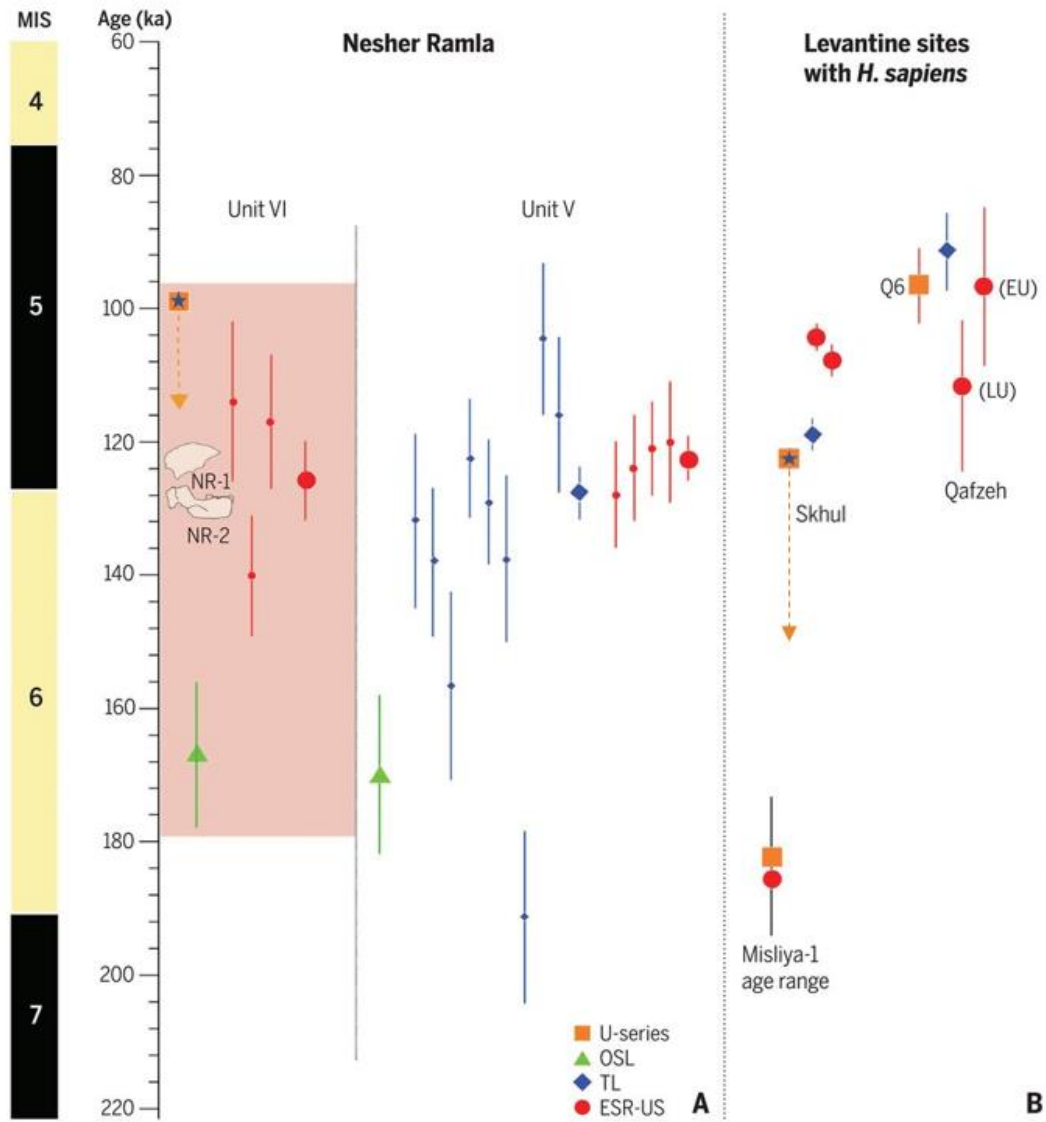


Figure V-43 : Comparaison des datations disponibles pour les différents sites du Levant, avec en B les sites ayant livré des restes *H. sapiens*. Figure issue de Zaidner et al. (2021) et complétée par l'ajout des données la datation par imagerie U-Th du plancher stalagmitique de Skhul. L'étoile encadrée d'orange précise la méthodologie U-Th par imagerie.

## V. Bilan du chapitre

---

L'imagerie à des fins de datation U-Th a été appliquée à des matériaux de natures différentes provenant de sites clés du Levant. Cette étude a permis de mettre évidence les nombreuses possibilités offertes par cette approche, tout en soulignant certaines de ses limites actuelles.

Plus particulièrement, il est à retenir que l'imagerie U-Th est une méthode très peu invasive et rapide pour l'étude des concrétions calcaires. Elle offre en outre la possibilité de réaliser un sous-échantillonnage -une fois les images acquises-, tant selon la distribution de l'uranium, que du thorium. Ceci constitue un avantage indéniable par rapport aux méthodologies traditionnellement utilisées.

L'approche développée constitue donc un outil puissant qui ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude de plusieurs matériaux qui sont souvent abondants en contexte archéologique, mais qui restent aujourd'hui encore sous-exploités d'un point de vue chronologique. L'étude des coquilles d'escargots de Tinshemet et des coquilles d'œufs d'autruches de Misliya a montré l'efficacité de l'imagerie isotopique pour la caractérisation de ces matériaux complexes. Cette approche a permis de réaliser un tri des échantillons, afin de sélectionner ceux présentant toutes les caractéristiques nécessaires à leur datation. L'imagerie permet aussi un regard critique vis-à-vis des données produites et par conséquent, un meilleur contrôle des résultats.

Toutefois, ces mêmes échantillons (en particulier les coquilles d'œufs d'autruche du site de Misliya) ont aussi montré les limites actuelles d'une telle approche. Celles-ci sont liées aux faibles statistiques de comptage rencontrées, dues principalement au fait que ces échantillons ne contiennent généralement que quelques ppb d'uranium. Néanmoins, nous avons pu montrer que l'imagerie est tout à fait complémentaire de l'approche par voie liquide.

Enfin, dans l'avenir, l'imagerie isotopique constituera certainement un outil clé pour l'étude des systèmes ouverts, permettant non seulement de compléter et vérifier les modèles d'incorporation de l'uranium, mais également de mieux cerner la complexité et la pluralité de ces processus au sein de ces matériaux (dents, ossements...).



## Références bibliographiques

---

- Bischoff, J.L., Fitzpatrick, J.A., 1991. U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 543–554.
- Bourdon, B., 2003. Introduction to U-series Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52, 1–21. <https://doi.org/10.2113/0520001>
- Centi, L., Zaidner, Y., 2020. Variations in lithic artefact density as a tool for better understanding Middle Palaeolithic human behaviour: The case of Nesher Ramla (Israel). *Quaternary International*. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2020.03.025>
- Eyal, Y., Fleischer, R.L., 1985. Preferential leaching and the age of radiation damage from alpha decay in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1155–1164. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90006-7)
- Freidline, S.E., Gunz, P., Janković, I., Harvati, K., Hublin, J.J., 2012. A comprehensive morphometric analysis of the frontal and zygomatic bone of the Zuttiyeh fossil from Israel. *J Hum Evol* 62, 225–241. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2011.11.005>
- Garrod, D.A., Bate, D.M.A., 1937. *The Stone Age of Mont Carmel 1 : excavations at the Wadi-el-Mughara*, Oxford Clarendon. ed.
- Grün, R., 2006. Direct dating of human fossils. *American Journal of Physical Anthropology* 131, 2–48.
- Grün, R., Stringer, C., 2000. Tabun revisited: revised ESR chronology and new ESR and U-series analyses of dental material from Tabun C1. *Journal of Human Evolution* 39, 601–612. <https://doi.org/10.1006/jhev.2000.0443>
- Grün, R., Stringer, C., McDermott, F., Nathan, R., Porat, N., Robertson, S., Taylor, L., Mortimer, G., Eggins, S., McCulloch, M., 2005. U-series and ESR analyses of bones and teeth relating to the human burials from Skhul. *Journal of Human Evolution* 49, 316–334. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2005.04.006>
- Grün, R., Stringer, C.B., Schwarcz, H.P., 1991. ESR dating of teeth from Garrod's Tabun cave collection. *Journal of Human Evolution* 20, 231–248. [https://doi.org/10.1016/0047-2484\(91\)90074-6](https://doi.org/10.1016/0047-2484(91)90074-6)
- Guérin, G., Valladas, H., Joron, J.-L., Mercier, N., Reyss, J.-L., Zaidner, Y., 2017. Apports de la datation par la luminescence des sites du Proche-Orient et résultats préliminaires du site de Nesher Ramla (Israël). *L'Anthropologie* 121, 35.
- Helama, S., Heikkilä, P., Rinne, K., Nielsen, Jan Kresten, Nielsen, Jesper Kresten, 2015. LA-ICP-MS-derived U-concentrations and microstructural domains within biogenic aragonite of *Arctica islandica* shell. *Environ Monit Assess* 187, 260.
- Hershkovitz, I., May, H., Sarig, R., Pokhojaev, A., Grimaud-Hervé, D., Bruner, E., Fornai, C., Quam, R., Arsuaga, J.L., Krenn, V.A., Martín-Torres, M., de Castro, J.M.B., Martín-Francés, L., Slon, V., Albessard-Ball, L., Vialet, A., Schüller, T., Manzi, G., Profico, A., Di Vincenzo, F., Weber, G.W., Zaidner, Y., 2021. A Middle Pleistocene Homo from Nesher Ramla, Israel. *Science* 372, 1424–1428. <https://doi.org/10.1126/science.abh3169>
- Hershkovitz, I., Smith, P., Sarig, R., Quam, R., Rodríguez, L., García, R., Arsuaga, J.L., Barkai, R., Gopher, A., 2011. Middle pleistocene dental remains from Qesem Cave (Israel). *American Journal of Physical Anthropology* 144, 575–592. <https://doi.org/10.1002/ajpa.21446>
- Hershkovitz, I., Weber, G.W., Quam, R., Duval, M., Grün, R., Kinsley, L., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Valladas, H., Mercier, N., Arsuaga, J.L., Martín-Torres, M., Bermúdez de Castro, J.M., Fornai, C., Martín-Francés, L., Sarig, R., May, H., Krenn,

- V.A., Slon, V., Rodríguez, L., García, R., Lorenzo, C., Carretero, J.M., Frumkin, A., Shahack-Gross, R., Bar-Yosef Mayer, D.E., Cui, Y., Wu, X., Peled, N., Groman-Yaroslavski, I., Weissbrod, L., Yeshurun, R., Tsatskin, A., Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2018. The earliest modern humans outside Africa. *Science* 359, 456–459. <https://doi.org/10.1126/science.aap8369>
- Kaufman, A., Broecker, W.S., Ku, T.-L., Thurber, D.L., 1971. The status of U-series methods of mollusk dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 1155–1183. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(71\)90031-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(71)90031-7)
- Kohn, M.J., 2008. Models of diffusion-limited uptake of trace elements in fossils and rates of fossilization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3758–3770. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.05.045>
- Marom, A., Rak, Y., 2021. Comment on “A Middle Pleistocene Homo from Nesher Ramla, Israel.” *Science* 374. <https://doi.org/10.1126/science.abl4336>
- Martin, L., Galy, A., Barbotin, G., Claverie, F., Pons-Branchu, E., Tribolo, C., Mercier, N., Pecheyran, C., in press. Isotopic Imaging using fs-LA HR-ICPMS for direct U/Th dating of small archaeological carbonates. *Analytical Chemistry*.
- McCown, T.D., Keith, A., 1939. *The Stone Age of Mont Carmel 2*, Oxford Clarendon. ed.
- Meignen, L., 1998. Hayonim Cave lithic assemblages in the context of the Near Eastern Middle Paleolithic. *Neandertals and Modern Humans in Western Asia* 165–180.
- Meignen, L., Bar-Yosef, O., 1988. Kébara et le Paléolithique Moyen du Mont Carmel (Israël). *Paléorient* 14, 123–130.
- Mercier, N., Valladas, H., 2003. Reassessment of TL age estimates of burnt flints from the Paleolithic site of Tabun Cave, Israel. *Journal of Human Evolution* 45, 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2003.09.004>
- Mercier, N., Valladas, H., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B., Stringer, C., Joron, J.-L., 1993. Thermoluminescence Date for the Mousterian Burial Site of Es-Skhum, Mt. Carmel. *Journal of Archaeological Science* 20, 169–174. <https://doi.org/10.1006/jasc.1993.1012>
- Mercier, N., Valladas, H., Valladas, G., Reyss, J.-L., Jelinek, A., Meignen, L., Joron, J.-L., 1995. TL Dates of Burnt Flints from Jelinek’s Excavations at Tabun and their Implications. *Journal of Archaeological Science* 22, 495–509. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0048>
- Millard, A.R., 2008. A critique of the chronometric evidence for hominid fossils: I. Africa and the Near East 500–50ka. *Journal of Human Evolution* 54, 848–874. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2007.11.002>
- Millard, A.R., Hedges, R.E.M., 1996. A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2139–2152. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00050-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00050-6)
- Olami, Y., 1984. *Prehistoric Carmel*. Israel Exploration Society; M. Stekelis Museum of Prehistory, Jerusalem : Haifa.
- Pike, A.W.G., Hedges, R.E.M., Van calsteren, P., 2002. U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4273–4286.
- Richard, M., Mercier, N., Weinstein, M., Shimelmitz, R., 2021. Chronology of the Lower to Middle Paleolithic transition at Tabun Cave (Israel) using IRSL (pIRIR290) dating. Presented at the UISPP 2021, Mègnès, p. 2.
- Richards, P.D.G., Richards, P.A., Lee, M.E., 2000. Ultrastructural characteristics of ostrich eggshell: outer shell membrane and the calcified layers. *Journal of the South African Veterinary Association* 71. <https://doi.org/10.4102/jsava.v71i2.687>
- Sambridge, M., Grün, R., Eggins, S., 2012. U-series dating of bone in an open system: The diffusion-adsorption-decay model. *Quaternary Geochronology* 9, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.02.010>

- Schöne, B.R., 2008. The curse of physiology—challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells. *Geo-Mar Lett* 28, 269–285.
- Schwarcz, H.P., 1980. Absolute Age Determination of Archaeological Sites by Uranium Series Dating of Travertines. *Archaeometry* 22, 3–24. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1980.tb00263.x>
- Sharp, W.D., Paces, J.B., 2018. Comment on “The earliest modern humans outside Africa.” *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.aat6598>
- Sharp, W.D., Tryon, C.A., Niespolo, E.M., Fylstra, N.D., Tripathy-Lang, A., Faith, J.T., 2019. 230Th/U burial dating of ostrich eggshell. *Quaternary Science Reviews* 219, 263–276. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.06.037>
- Stringer, C.B., Grün, R., Schwarcz, H.P., Goldberg, P., 1989. ESR dates for the hominid burial site of Es Skhul in Israel. *Nature* 338, 756–758. <https://doi.org/10.1038/338756a0>
- Tandon, L., Iyengar, G.V., Parr, R.M., 1998. A review of radiologically important trace elements in human bones. *Appl Radiat Isot* 49, 903–910. [https://doi.org/10.1016/s0969-8043\(97\)10102-6](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(97)10102-6)
- Tillier, A.M., 2005. The Tabun C1 Skeleton: A Levantine Neanderthal? *Journal of The Israel Prehistoric Society* 35, 439–450.
- Tsatskin, A., Zaidner, Y., 2014. Geoarchaeological context of the later phases of Mousterian occupation (80–115 ka) at Neshar Ramla, Israel: Soil erosion, deposition and pedogenic processes. *Quaternary International, Opportunities, problems and future directions in the study of open-air Middle Paleolithic sites* 331, 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2013.10.050>
- Valladas, H., Mercier, N., Hershkovitz, I., Zaidner, Y., Tsatskin, A., Yeshurun, R., Vialettes, L., Joron, J.-L., Reyss, J.-L., Weinstein-Evron, M., 2013. Dating the Lower to Middle Paleolithic transition in the Levant: A view from Misliya Cave, Mount Carmel, Israel. *Journal of Human Evolution* 65, 585–593. <https://doi.org/10.1016/j.jhevol.2013.07.005>
- Weinstein-Evron, M., Bar-Oz, G., Zaidner, Y., Tsatskin, A., Druck, D., Porat, N., Hershkovitz, I., 2003a. Introducing Misliya Cave, Mount Carmel, Israel: a new continuous Lower/Middle Paleolithic sequence in the Levant. *Eurasian Prehistory* 1, 31–35.
- Weinstein-Evron, M., Beck, A., Ezersky, M., 2003b. Geophysical investigations in the service of Mount Carmel (Israel) prehistoric research. *Journal of Archaeological Science* 30, 1331–1341.
- Weinstein-Evron, M., Zaidner, Y., 2017. The Acheulo-Yabrudian – Early Middle Paleolithic Sequence of Misliya Cave, Mount Carmel, Israel, in: Marom, A., Hovers, E. (Eds.), *Human Paleontology and Prehistory, Vertebrate Paleobiology and Paleoanthropology*. Springer International Publishing, Cham, pp. 187–201.
- Zaidner, Y., Centi, L., Prévost, M., Mercier, N., Falguères, C., Guérin, G., Valladas, H., Richard, M., Galy, A., Pécheyran, C., Tombret, O., Pons-Branchu, E., Porat, N., Shahack-Gross, R., Friesem, D.E., Yeshurun, R., Turgeman-Yaffe, Z., Frumkin, A., Herzlinger, G., Ekshtain, R., Shemer, M., Varoner, O., Sarig, R., May, H., Hershkovitz, I., 2021. Middle Pleistocene Homo behavior and culture at 140,000 to 120,000 years ago and interactions with *Homo sapiens*. *Science* 372, 1429–1433.
- Zaidner, Y., Druck, D., Weinstein-Evron, M., 2006. Acheulo-Yabrudian handaxes from Misliya Cave, Mount Carmel, Israel, in: Goren-Inbar, N., Sharon, G. (Eds.), *Axe Age: Acheulian Tool-making from Quarry to Discard*. pp. 243–266.
- Zaidner, Y., Frumkin, A., Porat, N., Tsatskin, A., Yeshurun, R., Weissbrod, L., 2014. A series of Mousterian occupations in a new type of site: The Neshar Ramla karst depression, Israel. *Journal of Human Evolution* 66, 1–17.
- Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2012. Making a point: the Early Middle Palaeolithic tool assemblage of Misliya Cave, Mount Carmel, Israel. *Before Farming* 2012, 1–23.

Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2016. The end of the Lower Paleolithic in the Levant: The Acheulo-Yabrudian lithic technology at Misliya Cave, Israel. *Quaternary International*, Special Issue: The Holsiteinian period in Europe (MIS 11-9) 409, 9–22.



## Conclusions générales et perspectives

L'étude des dynamiques de peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur, mais également des interactions possibles entre les différents groupes humains qui peuplaient cette région à cette période, nécessite l'établissement d'un cadre chronologique fiable. L'objectif de ce travail était le développement d'outils chronologiques, à la fois précis pour affiner le cadre existant qui repose essentiellement sur des datations obtenues au moyen des méthodes paléodosimétriques, et qui soient applicables à des supports encore aujourd'hui trop peu employés à des fins de datation. Cette thèse a ainsi porté sur le développement et la mise en œuvre d'une approche novatrice reposant sur l'imagerie isotopique, qui permet la datation Uranium-Thorium (U-Th) de divers matériaux (spéléothèmes et biominéraux : dents, coquilles), abondants dans les sites archéologiques. Cette approche a été appliquée à des échantillons provenant des gisements de Skhul, Tinshemet, Misliya et Neshar Ramla.

L'approche employée tire avantage du couplage performant d'une ablation laser femtoseconde à haute cadence de tir à balayage rapide du faisceau et d'un spectromètre de masse à plasma induit à double focalisation (SF-ICP-MS), tous deux étant des équipements parmi les plus performants actuellement. Aussi, cette démarche permet une exploration complète des possibilités offertes par ce matériel, aujourd'hui encore unique au monde, et à évaluer tous les avantages, mais aussi les limites de l'imagerie isotopique telle que nous pouvons la pratiquer, en vue de réaliser des datations U-Th.

Les conditions d'analyse optimales ont été définies grâce à la maîtrise et à l'optimisation de l'ensemble de la chaîne analytique. En particulier, les paramètres laser que nous avons définis assurent un échantillonnage homogène du matériau, tout en optimisant la sensibilité et en assurant la robustesse du plasma. Différentes sources de contamination ainsi que des biais qui peuvent significativement impacter les rapports isotopiques ont été identifiés et réduits autant que possible, par exemple par l'utilisation d'un plasma sec, ce qui a conduit notamment à l'abaissement significatif du fond. Un intérêt particulier a aussi été porté au découplage de la sensibilité du spectromètre de masse grâce aux différentes configurations utilisées (*Jet Interface*, ajout d'azote...).

Ce travail d'optimisation méthodologique nous a permis de réaliser les images des isotopes de l'uranium ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ) et du thorium ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ) pertinents pour la datation U-Th, avec une résolution de 30  $\mu\text{m}$ . Les limites de détections atteintes sont de l'ordre de la ppq ( $10^{-15} \text{ g.g}^{-1}$ ). De telles limites constituent un atout indéniable car elles permettent dans un premier temps l'étude de matériaux pauvres en uranium, à l'instar de coquilles d'escargots provenant du gisement de Tinsmet. De plus, cette faible limite de détection permet de dater des matériaux plus riches en uranium (comme les spéléothèmes du gisement de Skhul) à partir de quantités de matière particulièrement faibles (< mg), deux ordres de grandeur en dessous des quantités habituellement prélevées lorsque la méthode classique (impliquant la dissolution chimique de l'échantillon) est employée.

Les analyses menées sur différents matériaux de référence, préalablement datés par la méthode classique (protocole chimique), ont permis de mettre en exergue les avantages de l'approche par imagerie. Cette démarche a également permis de discuter la robustesse des données acquises, mais également leur répétabilité au cours du temps. Ainsi, il apparaît que les incertitudes obtenues sur ces échantillons de référence, bien que supérieures à celles associées au protocole classique, sont grandement dépendantes de la statistique de comptage. Malgré cela, les âges présentent une résolution temporelle voisine de celle des datations paléodosimétriques, autorisant la mise en œuvre de cette approche en contexte archéologique.

Globalement, la méthodologie d'analyse par imagerie a montré, au travers de ses applications à divers échantillons archéologiques, différents points forts, mais également des limitations.

L'imagerie, média de plus en plus employé dans différentes disciplines, ouvre en effet des perspectives intéressantes car elle donne accès à la complexité des matériaux, souvent à un niveau de résolution spatial fort (30 $\mu\text{m}$  typiquement pour les analyses que nous avons réalisées), ce qui est inatteignable avec les approches traditionnelles (protocole chimique), mais aussi lorsque l'ablation laser par *spots* discontinus est employée. Le protocole développé dans ce travail permet d'appréhender la répartition quantitative tant de l'uranium et de ses descendants, que celle des pollutions liées au  $^{232}\text{Th}$ . Aussi, le traitement d'image présenté dans le chapitre 4 constitue une étape clé du processus de datation. La sélection de zones pertinentes, pour lesquelles les postulats de la méthode U-Th sont respectés, est absolument essentielle. Cette sélection est fondée sur des critères liés à la fois à la distribution de l'uranium et à celle des pollutions. L'imagerie est ainsi actuellement la seule approche permettant un tel niveau de contrôle dans l'échantillonnage. Par ailleurs, la réalisation d'images isotopiques constitue une réserve d'informations « sans fin » : les images peuvent en effet être traitées à plusieurs reprises,

et réinterprétées sans besoin d'expérimentations supplémentaires, assurant un gain aussi bien sur la quantité de matériau échantillonné, qu'en termes de temps, et aussi en termes financiers.

Finalement, au-delà de la production d'un âge en tant que tel, l'imagerie isotopique doit être appréhendée comme un réel outil d'étude des matériaux. Son application, par exemple à un panel de coquilles d'escargots ou d'œufs d'autruches, a montré son efficacité pour la sélection des échantillons les plus aptes aux datations U-Th.

En contrepartie, bien que l'obtention d'images isotopiques ne prenne que quelques heures en général, leur traitement constitue une étape relativement longue car l'analyse requiert une adaptation au cas par cas pour prendre en compte les spécificités de chaque échantillon. Le programme développé sous le logiciel ImageJ aide à simplifier et automatiser cette étape, mais l'intervention du géochronologue reste essentielle.

L'approche par imagerie permet aussi de s'affranchir des longues étapes de préparation chimiques, nécessaires dans le protocole par voie liquide, et qui peuvent être source de contaminations. Par ailleurs, cette absence de préparation chimique et des biais qu'elle peut engendrer (effets mémoires, pertes par précipitation ou adsorption sur les parois du flaconnage, rendement d'éluion sur les résines échangeuses d'ions, etc.) permet d'éviter l'utilisation de traceurs isotopiques radioactifs dont l'emploi est soumis à de lourdes contraintes administratives et de logistiques.

Les analyses présentées dans ce travail ont toutefois permis de cerner certaines limitations de cette approche. La première, qui est certainement la principale si l'on se place du point de vue du géochronologue qui cherche à obtenir un âge le plus pertinent possible, est la relation entre l'incertitude finale associée à un âge et la statistique de comptage, tout particulièrement des isotopes minoritaires ( $^{230}\text{Th}$  et  $^{234}\text{U}$ ). Cette statistique est en effet conditionnée par l'âge lui-même (plus l'échantillon est vieux et plus grande est la quantité de  $^{230}\text{Th}$  produits) et par la concentration en uranium. Aussi, pour les échantillons contenant de très faibles concentrations, un comptage plus long que d'ordinaire est nécessaire, augmentant également la quantité de matière prélevée. Toutefois, cette stratégie se heurte aux performances analytiques du couplage, et notamment au niveau du fond spectral qui peut fluctuer de manière importante. Pour les échantillons de coquilles que nous avons étudiés, très pauvres en uranium, ces considérations doivent donc être prises en compte puisque les analyses sont souvent réalisées en limite des capacités de l'équipement. À l'avenir, des pistes pourront être étudiées pour, par exemple, améliorer la transmission ionique et accroître ainsi le nombre d'ions détectés. De même, la détection séquentielle qui caractérise le mode de fonctionnement du SF-



ICP-MS limite probablement la statistique de comptage et il pourrait être avantageux de tester l'utilisation d'un ICP-MS à multi-collecteurs. L'utilisation d'un couplage Fs-LA MC-ICP-MS à haute transmission et dotés de compteurs d'ions, plus sensibles que les traditionnelles cages de faraday, pourrait donc constituer une voie possible d'amélioration pour l'acquisition d'images des isotopes de l'uranium et du thorium.

La question de la représentativité d'un échantillonnage microscopique peut également être soulevée lorsque l'on analyse des échantillons de grande taille qui présentent une diagenèse complexe. Jusqu'à présent, nos capacités d'imagerie ont été limitées par les dimensions de la cellule d'ablation qui permet l'acquisition d'images de quelques mm<sup>2</sup> tout au plus. Néanmoins des développements sont en cours afin de permettre la réalisation d'images plus grandes et/ou en différents points de l'échantillon, et ce de manière automatisée. Ces améliorations permettront d'avoir une vue plus globale de l'hétérogénéité des échantillons (par exemple, les planchers stalagmitiques), mais aussi un gain en termes de temps d'analyse des images car l'expérimentateur pourra se concentrer sur les zones les plus propices à la datation U-Th.

La dernière problématique est liée à la datation des systèmes ouverts, à l'instar des dents d'auroch du site de Nesher Ramla. Ces échantillons restent, de par leur nature même, particulièrement problématiques à aborder puisque, même si l'imagerie permet de mettre en évidence des gradients de concentration qui traduisent probablement des phénomènes passés d'incorporation de l'uranium (voire des lessivages), elle ne permet pas d'en déduire la cinétique exacte, si bien que les âges calculés constituent des âges minimums. Néanmoins, d'un point de vue analytique, de nouvelles voies semblent envisageables. L'image de la distribution du <sup>231</sup>Pa que nous avons obtenue pour l'une des dents (et qui est à notre connaissance, la première image jamais produite pour ce radioélément) est en effet particulièrement encourageante, bien qu'elle ne soit pas exploitable en l'état. Les recherches devront donc se poursuivre pour comprendre l'origine de l'excès de comptage en <sup>231</sup>Pa qui a été identifié (probablement en partie dû à un phénomène de sensibilité en abondance), mais ce premier résultat montre aussi qu'il devrait être possible de mesurer des rapports isotopiques (<sup>231</sup>Pa/<sup>235</sup>U) sans avoir recours à un traceur. Or, ceci est justement l'élément qui, jusqu'à maintenant, a bloqué l'utilisation de ce géochronomètre. Si à l'avenir la mesure de ce couple s'avérait possible, la datation des systèmes ouverts, comme les dents et les ossements, deviendrait réalisable : un âge concordia (utilisant les couples (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U) et (<sup>231</sup>Pa/<sup>235</sup>U)) pourrait en effet être calculé. Cela ouvrirait alors des perspectives particulièrement importantes pour l'étude des gisements archéologiques d'âge pléistocène.

Au cours de ce travail, de nouvelles données chronologiques ont été produites à partir de matériaux provenant de sites archéologiques de première importance pour l'étude du peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur, en raison des nombreux vestiges qu'ils ont livrés (restes humains, ensembles lithiques, restes de faune, coquilles...).

Le plancher stalagmitique prélevé au sommet de la couche B du site de Skhul a ainsi fourni un jalon chronologique déterminant pour le reste de la séquence stratigraphique sous-jacente (137,8 +18,0-15,2 ka). D'un point de vue paléanthropologique, cette datation pourrait constituer un résultat important car les fossiles de Skhul (ou au moins, certains d'entre eux) pourraient alors être contemporains du fossile mis au jour dans le gisement de Neshar Ramla (daté d'au moins 120 ka). Aussi, les analyses supplémentaires qui seront réalisées sur d'autres spéléothèmes prélevés sur le site de Skhul permettront de préciser, et peut-être de réévaluer, la chronologie de ce gisement et de discuter avec un niveau de résolution temporel accru les liens possibles entre les représentants de ces populations.

Les coquilles d'œufs d'autruches provenant du site de Misliya ont montré les atouts de l'imagerie isotopique pour l'étude de ces matériaux complexes, mais aussi la complémentarité de cette approche avec les protocoles traditionnels, plus particulièrement le protocole d'analyse U-Th par voie chimique. Ces échantillons ont ainsi fait l'objet de comparaisons systématiques entre deux laboratoires : l'IPREM à Pau et le Key Laboratory of Virtual Geographic Environment, à Nanjing— Chine. Cette démarche a abouti en la production d'âges cohérents pour la majorité des coquilles étudiées. Ceci souligne encore une fois le potentiel de l'ablation laser pour les matériaux complexes comme ces coquilles qui, depuis de nombreuses années, font l'objet de tentatives de datation U-Th en raison de leur abondance dans les sites archéologiques. Les données produites donneront également lieu à une publication collective prochainement.

Enfin, les résultats obtenus sur des spéléothèmes et des coquilles d'escargots prélevés sur le site de Tinsmet s'inscrivent dans une dynamique ayant pour objectif l'étude des comportements et des traditions au Levant, au cours du Paléolithique moyen. Cette dynamique implique de nombreux chercheurs internationaux représentant plusieurs disciplines, dont la géochronologie, qui s'appuie sur des méthodes éprouvées (méthodes dosimétriques) et sur des méthodologies novatrices telles que celle développée dans ce travail. À ce jour, la majorité des coquilles d'escargots de Tinsmet se sont avérées particulièrement adaptées à la datation U-Th, malgré les faibles dimensions des échantillons et la présence localisée de quelques pollutions. Les âges U-Th que nous avons obtenus, voisins de 110 ka, sont ainsi quasiment

indiscernables de ceux obtenus par thermoluminescence. Ce résultat montre ainsi le potentiel de ce matériau. D'autres échantillons de Tinsahmet pourront donc compléter cette première série d'analyses et, plus généralement, l'utilisation des coquilles à des fins de datation est envisageable pour d'autres gisements.

L'un des principaux apports de ce travail est d'avoir montré que l'imagerie isotopique, utilisée à des fins de datation U-Th, peut s'appliquer à divers matériaux trouvés en contexte archéologique. Nous pouvons donc entrevoir avec optimisme une plus large mise en œuvre de cette approche, sur les matériaux que nous avons étudiés, mais aussi potentiellement sur d'autres supports, par exemple les encroûtements calcitiques. Au-delà du contexte d'étude de la dynamique de peuplement du Levant, au Pléistocène moyen et supérieur, l'imagerie isotopique U-Th apparaît ainsi comme un nouvel outil présentant de multiples facettes et possibilités, applicable dans de nombreux contextes archéologiques. Ainsi, des chronologies renouvelées, indépendantes des méthodes de datation paléodosimétriques, et dépassant largement la période d'applicabilité du radiocarbone, pourront être établies par la datation de matériaux qui, jusqu'à présent, sont délaissés.

# ANNEXES

## I. Datations absolues disponibles pour les principaux sites paléolithiques du Levant

---

### **Références citées dans le tableau :**

- Alex, B., Barzilai, O., Hershkovitz, I., Marder, O., Berna, F., Caracuta, V., Abulafia, T., Davis, L., Goder-Goldberger, M., Lavi, R., Mintz, E., Regev, L., Bar-Yosef Mayer, D., Tejero, J.-M., Yeshurun, R., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Yasur, G., Frumkin, A., Latimer, B., Hans, M.G., Boaretto, E., 2017. Radiocarbon chronology of Manot Cave, Israel and Upper Paleolithic dispersals. *Science Advances* 3, e1701450.
- Barzilai, O., Ofer, M., Hershkovitz, I., 2016. The Early Upper Paleolithic Period at Manot Cave, Western Galilee, Israel. *Human Evolution* 31, 85–100.
- Boaretto, E., Berkovits, D., Hass, M., Hui, S.K., Kaufman, A., Paul, M., Weiner, S., 2000. Dating of prehistoric caves sediments and flints using  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  in quartz from Tabun Cave (Israel): Progress report. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 8th International Conference on Accelerator Mass Spectrometry 172, 767–771.
- Elster, H., Gil-Av, E., Weiner, S., 1991. Amino acid racemization of fossil bone. *Journal of Archaeological Science* 18, 605–617.
- Grün, R., Stringer, C., 2000. Tabun revisited: revised ESR chronology and new ESR and U-series analyses of dental material from Tabun C1. *Journal of Human Evolution* 39, 601–612.
- Grün, R., Stringer, C., McDermott, F., Nathan, R., Porat, N., Robertson, S., Taylor, L., Mortimer, G., Eggins, S., McCulloch, M., 2005. U-series and ESR analyses of bones and teeth relating to the human burials from Skhul. *Journal of Human Evolution* 49, 316–334.
- Grün, R., Stringer, C.B., Schwarcz, H.P., 1991. ESR dating of teeth from Garrod's Tabun cave collection. *Journal of Human Evolution* 20, 231–248.
- Hershkovitz, I., Marder, O., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Yasur, G., Boaretto, E., Caracuta, V., Alex, B., Frumkin, A., Goder-Goldberger, M., Gunz, P., Holloway, R.L., Latimer, B., Lavi, R., Matthews, A., Slon, V., Mayer, D.B.-Y., Berna, F., Bar-Oz, G., Yeshurun, R., May, H., Hans, M.G., Weber, G.W., Barzilai, O., 2015. Levantine cranium from Manot Cave (Israel) foreshadows the first European modern humans. *Nature* 520, 216–219.
- Hershkovitz, I., Weber, G.W., Quam, R., Duval, M., Grün, R., Kinsley, L., Ayalon, A., Bar-Matthews, M., Valladas, H., Mercier, N., Arsuaga, J.L., Martínón-Torres, M., Bermúdez de Castro, J.M., Fornai, C., Martín-Francés, L., Sarig, R., May, H., Krenn, V.A., Slon, V., Rodríguez, L., García, R., Lorenzo, C., Carretero, J.M., Frumkin, A., Shahack-Gross, R., Bar-Yosef Mayer, D.E., Cui, Y., Wu, X., Peled, N., Groman-Yaroslavski, I., Weissbrod, L., Yeshurun, R., Tsatskin, A., Zaidner, Y., Weinstein-Evron, M., 2018. The earliest modern humans outside Africa. *Science* 359, 456–459.

- Mercier, N., Valladas, H., 2003. Reassessment of TL age estimates of burnt flints from the Paleolithic site of Tabun Cave, Israel. *Journal of Human Evolution* 45, 401–409.
- Mercier, N., Valladas, H., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B., Stringer, C., Joron, J.-L., 1993. Thermoluminescence Date for the Mousterian Burial Site of Es-Skhul, Mt. Carmel. *Journal of Archaeological Science* 20, 169–174. <https://doi.org/10.1006/jasc.1993.1012>
- Mercier, N., Valladas, H., Froget, L., Joron, J.-L., Reyss, J.-L., Weiner, S., Goldberg, P., Meignen, L., Bar-Yosef, O., Belfer-Cohen, A., Chech, M., Kuhn, S.L., Stiner, M.C., Tillier, A.-M., Arensburg, B., Vandermeersch, B., 2007. Hayonim Cave: a TL-based chronology for this Levantine Mousterian sequence. *Journal of Archaeological Science* 34, 1064–1077.
- Mercier, N., Valladas, H., Froget, L., Joron, J.-L., Ronen, A., 2000. Datation par thermoluminescence de la base du gisement paleolithique de Tabun (mont Carmel, Israel). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science* 10, 731–738.
- Mercier, N., Valladas, H., Valladas, G., Reyss, J.-L., Jelinek, A., Meignen, L., Joron, J.-L., 1995. TL Dates of Burnt Flints from Jelinek's Excavations at Tabun and their Implications. *Journal of Archaeological Science* 22, 495–509.
- Millard, A.R., 2008. A critique of the chronometric evidence for hominid fossils: I. Africa and the Near East 500–50ka. *Journal of Human Evolution* 54, 848–874.
- Porat, N., Schwarcz, H.P., Valladas, H., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B., 1994. Electron spin resonance dating of burned flint from Kebara Cave, Israel. *Geoarchaeology* 9, 393–407.
- Richard, M., Mercier, N., Weinstein, M., Shimelmitz, R., 2021. Chronology of the Lower to Middle Paleolithic transition at Tabun Cave (Israel) using IRSL (pIRIR290) dating. Presented at the UISPP 2021, Meknès, p. 2.
- Rink, W.J., Schwarcz, H.P., Lee, H.K., Rees-Jones, J., Rabinovich, R., Hovers, E., 2001. Electron spin resonance (ESR) and thermal ionization mass spectrometric (TIMS)  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  dating of teeth in Middle Paleolithic layers at Amud Cave, Israel. *Geoarchaeology* 16, 701–717.
- Rink, W.J., Schwarcz, H.P., Ronen, A., Tsatskin, A., 2004a. Confirmation of a near 400 ka age for the Yabrudian industry at Tabun Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science* 31, 15–20.
- Rink, W.J., Schwarcz, H.P., Weiner, S., Goldberg, P., Meignen, L., Bar-Yosef, O., 2004b. Age of the Mousterian industry at Hayonim Cave, Northern Israel, using electron spin resonance and  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  methods. *Journal of Archaeological Science* 31, 953–964.
- Schwarcz, H.P., 1980. Absolute Age Determination of Archaeological Sites by Uranium Series Dating of Travertines. *Archaeometry* 22, 3–24.
- Schwarcz, H.P., Buhay, W.M., Grün, R., Valladas, H., Tchernov, E., Bar-Yosef, O., Vandermeersch, B., 1989. ESR dating of the Neanderthal site, Kebara Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science* 16, 653–659.
- Schwarcz, H.P., Grün, R., Vandermeersch, B., Bar-Yosef, O., Valladas, H., Tchernov, E., 1988. ESR dates for the hominid burial site of Qafzeh in Israel. *Journal of Human Evolution* 17, 733–737.
- Schwarcz, H.P., Rink, W.J., 1998. Progress in ESR and U-series chronology of the Levantine Paleolithic, in: Akazawa, T., Aoki, K., Bar-Yosef, O. (Eds.), *Neandertals and Modern Humans in Western Asia*. Springer US.
- Schwarcz, J.J., Simpson, H.P., Stringer, C.B., 1998. Neanderthal skeleton from Tabun: U-series data by gamma-ray spectrometry. *Journal of Human Evolution* 35, 635–645.
- Stringer, C.B., Grün, R., Schwarcz, H.P., Goldberg, P., 1989. ESR dates for the hominid burial site of Es Skhul in Israel. *Nature* 338, 756–758.

- Valladas, H., Joron, J.L., Valladas, G., Arensburg, B., Bar-Yosef, O., Belfer-Cohen, A., Goldberg, P., Laville, H., Meignen, L., Rak, Y., Tchernov, E., Tillier, A.M., Vandermeersch, B., 1987. Thermoluminescence dates for the Neanderthal burial site at Kebara in Israel. *Nature* 330, 159–160.
- Valladas, H., Joron, J.L., Valladas, G., 1988. Thermoluminescence dating of Mousterian “Proto-Cro-Magnon” remains from Israel and the origin of modern man 3.
- Valladas, H., Mercier, N., Froget, L., Hovers, E., Joron, J.-L., Kimbel, W.H., Rak, Y., 1999. TL Dates for the Neanderthal Site of the Amud Cave, Israel. *Journal of Archaeological Science* 26, 259–268.
- Valladas, H., Mercier, N., Hershkovitz, I., Zaidner, Y., Tsatskin, A., Yeshurun, R., Vialettes, L., Joron, J.-L., Reyss, J.-L., Weinstein-Evron, M., 2013. Dating the Lower to Middle Paleolithic transition in the Levant: A view from Misliya Cave, Mount Carmel, Israel. *Journal of Human Evolution* 65, 585–593.
- Yokoyama, Y., Falgueres, C., Lumley, M.A., 1997. Direct dating of a Qafzeh proto-cro magnon skull by non destructive gamma-ray spectrometry; Datation directe d'un crane proto-cro-magnon de Qafzeh par la spectrometrie gamma non destructive. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie 2, Sciences de la Terre et des Planetes*.
- Zaidner, Y., Frumkin, A., Porat, N., Tsatskin, A., Yeshurun, R., Weissbrod, L., 2014. A series of Mousterian occupations in a new type of site: The Nesher Ramla karst depression, Israel. *Journal of Human Evolution* 66, 1–17.

<b>Sites</b>	<b>Contexte</b>	<b>Industrie</b>	<b>TL</b>	<b>OSL</b>	<b>ESR EU</b>	<b>ESR LU</b>	<b>ESR/U-series</b>	<b>U-series</b>	<b>Autre</b>	<b>Source</b>
<b>Tabun</b>	Unit I (=C)	Moustérien	171±17							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit II (=D)	Moustérien	212±22							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit V (=D)	Moustérien	244±28							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit IX (=D)	Moustérien	263±27							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit X ("Transitional" E-D)	Transition	270±22							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit XI (=E)	Acheulo-Yabrudien	306±33							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit XII (=E)	Acheulo-Yabrudien	350±33							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit XIII (=E)	Acheulo-Yabrudien	331±30							(Mercier <i>et al.</i> , 1995)
	Unit I (=C)	Moustérien	165±16							(Mercier and Valladas, 2003)
	Unit II (=D)	Moustérien	196±21							(Mercier and Valladas, 2003)
	Unit V (=D)	Moustérien	222±27							(Mercier and Valladas, 2003)
	Unit IX (=D)	Moustérien	256±26							(Mercier and Valladas, 2003)
	Unit X (Ea)	Transition	267±22							(Mercier and Valladas, 2003)

Unit XI (=Ea)	Acheulo-Yabrudien	264±28						(Mercier and Valladas, 2003)
Unit XII (=Eb)	Acheulo-Yabrudien	324±31						(Mercier and Valladas, 2003)
Unit XIII (=Ed)	Acheulo-Yabrudien	302±27						(Mercier and Valladas, 2003)
Haut F	Acheulo-Yabrudien	247±27						(Mercier <i>et al.</i> , 2000)
Bas Ed ou Haut F	Acheulo-Yabrudien	317±36						(Mercier <i>et al.</i> , 2000)
Bas F	Acheulo-Yabrudien	315±20						(Mercier <i>et al.</i> , 2000)
Bas F	Acheulo-Yabrudien	324±22						(Mercier <i>et al.</i> , 2000)
Base séquence		415±27						(Mercier <i>et al.</i> , 2000)
B	Moustérien			86±11	103±18			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
C	Moustérien			102±17	119±11			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
D	Moustérien			122±20	166±20			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
Ea	Acheulo-Yabrudien			154±34	188±31			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
Eb	Acheulo-Yabrudien			151±20	168±15			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
Ec	Acheulo-Yabrudien			176±10	199±76			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
Ed	Acheulo-Yabrudien			182±31	213±46			(Grün <i>et al.</i> , 1991)
B	Moustérien			102±17	122±16	104 +33 - 18		(Grün and Stringer, 2000)



C	Moustérien			120±16	140±21	135 +60 - 30			(Grün and Stringer, 2000)
D	Moustérien			133±13	203±26	143 +41 - 28			(Grün and Stringer, 2000)
Ea	Transition			176±22	213±32	208 +102 -44			(Grün and Stringer, 2000)
Eb	Acheulo-Yabrudien			180±32	198±37				(Grün and Stringer, 2000)
Ec	Acheulo-Yabrudien			198±51	220±63				(Grün and Stringer, 2000)
Ed	Acheulo-Yabrudien			149±17	191±28				(Grün and Stringer, 2000)
Ec-Ed	Acheulo-Yabrudien			262±32	330±43	387 +49 - 36			(Rink <i>et al.</i> , 2004a)
Ec-Ed	Acheulo-Yabrudien			167±16	191±18	221 +32 - 23			(Rink <i>et al.</i> , 2004a)
E	Acheulo-Yabrudien			215±22	290±36				(Schwarcz <i>et al.</i> , 1998)
C	Moustérien						34±5 (EU)		(Schwarcz <i>et al.</i> , 1998)
C	Moustérien						19±2 (EU)		(Schwarcz <i>et al.</i> , 1998)
								Essais datations 10Be et 26Al	(Boaretto <i>et al.</i> , 2000)
Unit I (C)	Moustérien							IRSL (pIRIR290): 146±11	(Richard <i>et al.</i> , 2021)

	Unit IX (=D)	Moustérien							IRSL (pIRIR290): 246±31	(Richard <i>et al.</i> , 2021)
	Unit X (Ea)	Transition							IRSL (pIRIR290): 280±33	(Richard <i>et al.</i> , 2021)
<b>Skhul</b>	Niveau B	Moustérien	Moy.: 119±18							(Mercier <i>et al.</i> , 1993)
		Moustérien			81±15	101±12.6				(Stringer <i>et al.</i> , 1989)
	Niveau B	Moustérien					102±26			(Grün <i>et al.</i> , 2005)
	Niveau B	Moustérien					entre 36 et 158 ka			(Millard, 2008)
	Niveau B	Moustérien						79±4		(Schwarcz, 1980)
	Niveau B	Moustérien						>350		(Schwarcz, 1980)
<b>Kebara</b>	Unit VI	Moustérien	48.3±3.5							(Valladas <i>et al.</i> , 1987)
	Unit VII	Moustérien	51.9±3.5							(Valladas <i>et al.</i> , 1987)
	Unit VIII	Moustérien	57.3±4							(Valladas <i>et al.</i> , 1987)
	Unit IX	Moustérien	58.4±4							(Valladas <i>et al.</i> , 1987)
	Unit X	Moustérien	61.6±3.6		60±6	64±4				(Schwarcz <i>et al.</i> , 1989; Valladas <i>et al.</i> , 1987)
	Unit XI	Moustérien	60±3.5							(Valladas <i>et al.</i> , 1987)
	Unit XII	Moustérien	59.9±3.5							(Valladas <i>et al.</i> , 1987)

		Moustérien					silex moy.: 64.6±14			(Porat <i>et al.</i> , 1994)
									RAA: Mauvaise conservation	(Elster <i>et al.</i> , 1991)
<b>Qafzeh</b>	Dates de XVII - XXII	Moustérien	Moy. : 92.5±5							(Valladas <i>et al.</i> , 1988)
	XV - XXI	Moustérien			Moy.: 96±13	115±15				(Schwarcz <i>et al.</i> , 1988)
		Moustérien						U/Th = 80±24		(Yokoyama <i>et al.</i> , 1997)
		Moustérien						U/Pa= 94±10		(Yokoyama <i>et al.</i> , 1997)
<b>Amud</b>	B1/6	Moustérien			43±5	48±6				(Schwarcz and Rink, 1998)
	B2/8	Moustérien			59±8	70±8				(Schwarcz and Rink, 1998)
	B4	Moustérien				68 113±8				(Schwarcz and Rink, 1998)
	B1/6-7	Moustérien					53±8			(Rink <i>et al.</i> , 2001)
	B2/8	Moustérien					61±9			(Rink <i>et al.</i> , 2001)
	B4	Moustérien					70±11			(Rink <i>et al.</i> , 2001)
	B4	Moustérien					113±18			(Rink <i>et al.</i> , 2001)
	B1/6-7	Moustérien	57.6±3.7							(Valladas <i>et al.</i> , 1999)
B2	Moustérien	56.5±3.5							(Valladas <i>et al.</i> , 1999)	

	B4	Moustérien	68.5±3.4							(Valladas <i>et al.</i> , 1999)
<b>Misliya</b>	Square L10	Moustérien précoce	196±25							(Valladas <i>et al.</i> , 2013)
	Square N12	Moustérien précoce	166±23							(Valladas <i>et al.</i> , 2013)
	Square J15	Moustérien précoce	194±26							(Valladas <i>et al.</i> , 2013)
	Square L15	Moustérien précoce	212±27							(Valladas <i>et al.</i> , 2013)
	Squares Q28-29	Acheulo-Yabrudien	244±30							(Valladas <i>et al.</i> , 2013)
	Unit 6	Moustérien précoce						Os: échantillon trop pollué		(Hershkovitz <i>et al.</i> , 2018)
	Unit 6	Moustérien précoce						Dentine: 70.2±1.6		(Hershkovitz <i>et al.</i> , 2018)
	Unit 6	Moustérien précoce					174±20			(Hershkovitz <i>et al.</i> , 2018)
	Unit 6	Moustérien précoce						Encroûtement calc.: 185±8		(Hershkovitz <i>et al.</i> , 2018)
<b>Manot</b>		Transition MP UP						54.7±5.5		(Hershkovitz <i>et al.</i> , 2015)
		Ahmarian							<sup>14</sup> C: 46 - 42 (cal BP)	(Barzilai <i>et al.</i> , 2016)

		Aurignacien							<sup>14</sup> C: 38 - 35 (cal BP)	(Barzilai <i>et al.</i> , 2016)
	Unit 2(I)	Post-Aurignacien							<sup>14</sup> C: 34 - 33 (cal BP)	(Alex <i>et al.</i> , 2017)
	Unit 2 (IV)à 5	Aurignacien							<sup>14</sup> C: 38 - 34 (cal BP)	(Alex <i>et al.</i> , 2017)
	Unit 6	Ahmarian							<sup>14</sup> C: 49 - 42 (cal BP)	(Alex <i>et al.</i> , 2017)
<b>Nesher Ramla</b>	-	Moustérien		De 167±11 à 78±6						(Zaidner <i>et al.</i> , 2014)
<b>Hayonim</b>	Upper E (base?)	Moustérien						163±3		(Schwarcz, 1980; Schwarcz and Rink, 1998)
	Upper E (base?)	Moustérien			164±15	171±17				(Schwarcz and Rink, 1998)
	Lower E	Moustérien			241±11	257±6				(Schwarcz and Rink, 1998)
	Upper E	Moustérien						>155.3 +2.9 -1.4		(Rink <i>et al.</i> , 2004b)
	Upper E	Moustérien			177±12	182±15				(Rink <i>et al.</i> , 2004b)
	Upper E, unit 2 (northern part of central area)	Moustérien	129±13							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)

Upper E, unit 3 (northern part of central area)	Moustérien	144±14							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
Lower E, unit 4 (northern part of central area)	Moustérien	176±26							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
Upper E, unit 2 (Southern part of Central Area)	Moustérien	156±17							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
Upper E, unit 3 (Southern part of Central Area)	Moustérien	156±19							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
Lower E, unit 4 (Southern part of Central Area)	Moustérien	168±21							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
Lower E, unit 5 (Southern part of Central Area)	Moustérien	160±22							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
Lower E base (deep sounding)	Moustérien	186±20							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
F top (deep sounding)	Moustérien	221±21							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)
F base (deep sounding)	Moustérien	210±28							(Mercier <i>et al.</i> , 2007)

## II. Détails des données par ROI pour Salam 12 et BC01

Echantillon	Surface (mm <sup>2</sup> )	Bruit de fond ( <sup>230</sup> Th)	Err.	<sup>230</sup> Th (cps)	Err.	<sup>230</sup> Th/ <sup>232</sup> Th	Err.	<sup>230</sup> Th/ <sup>234</sup> U	Err.	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	Err.
Salam12	2342	0.274	0.029	2.44	0.10	500	21	0.61	0.03	1.07	0.02
	668	0.078	0.008	6.79	0.30	1 065	48	0.60	0.03	1.00	0.02
	623	0.073	0.008	6.93	0.32	1 252	58	0.61	0.03	1.03	0.02
	1493	0.175	0.018	3.58	0.15	801	34	0.59	0.03	1.00	0.02
	1148	0.134	0.014	2.29	0.13	732	45	0.70	0.05	1.03	0.03
	1052	0.123	0.010	5.56	0.22	964	39	0.59	0.03	1.00	0.02
	2042	0.239	0.019	2.35	0.10	666	30	0.57	0.03	0.99	0.02
	1.64	0.186	0.025	0.96	0.07	14.9	1.4	0.52	0.05	1.41	0.05
	0.82	0.186	0.025	0.52	0.04	51.8	7.4	0.49	0.07	1.42	0.06
	0.31	0.013	0.006	1.19	0.08	38.0	2.4	0.58	0.04	1.01	0.03
BC01H	1.91	0.013	0.006	0.52	0.05	62.1	5.8	0.53	0.05	1.02	0.04
	0.68	0.008	0.004	0.81	0.07	41.8	3.5	0.62	0.06	1.06	0.04
	0.18	0.008	0.004	0.31	0.03	57.3	6.6	0.45	0.05	1.07	0.04
	0.83	0.043	0.010	0.76	0.06	37.1	3.4	0.59	0.06	0.98	0.04
	0.73	0.043	0.010	0.47	0.04	71.9	7.2	0.62	0.07	1.12	0.04

*Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.*

### III. Acronymes et abréviations

---

<b>2D</b>	Deux dimensions
<b>ADN</b>	Acide Désoxyribo Nucléique
<b>AU-ESR</b>	Accelerating Uptake (modèle)
<b>cps</b>	Coups par seconde
<b>D-A model</b>	Diffusion-Absorption modèle
<b>ESR</b>	Electron spin resonance (datation par résonance paramagnétique électronique)
<b>EU model</b>	Early-Uptake (modèle)
<b>FL</b>	Filter Lens
<b>fsLA</b>	Ablation Laser Femtoseconde
<b>ICP</b>	Inductively coupled plasma (plasma à couplage inductif)
<b>ICP-MS</b>	ICP avec spectromètre de masse
<b>ICP-MS/MS</b>	ICP-MS triple quadripôle
<b>ka</b>	Millier d'années
<b>LA</b>	Laser ablation
<b>LOD</b>	Limit of detection (Limite de détection)
<b>LU model</b>	Late-Uptake (modèle)
<b>MC</b>	Multi-collecteur
<b>MIS</b>	Marine Isotope Stage
<b>MS</b>	Mass spectrometer (spectrométrie de masse)
<b>OSL</b>	Optically Stimulated Luminescence (Luminescence stimulée optiquement)
<b>Pixel</b>	Picture Element
<b>ppb</b>	<i>Part Per Billion (Partie par million): 1ppb = 1 µg/kg = 10<sup>-3</sup> ppm</i>
<b>ppm</b>	Partie Par Million: 1ppm = 1 mg/kg
<b>ppq</b>	Part Per Quadrillion (partie par milliard) 1ppq = 1 pg/kg = 10 <sup>-9</sup> ppm
<b>ppt</b>	Part Per Trillion (Partie par billion): 1ppt = 1 ng/kg = 10 <sup>-6</sup> ppm
<b>ROI</b>	Region of interest
<b>SEM</b>	Secondary Electron Multiplier
<b>SF</b>	Sector Field
<b>TIMS</b>	Thermal Ionization Mass Spectrometry (spectromètre de masse à thermo-ionisation)
<b>TL</b>	Thermoluminescence
<b>US</b>	U-series (séries de l'urnaium)
<b>UV</b>	Ultra-violet





# Liste des figures

Figure I-1 : Vue satellite large du Levant actuel, bordé à l'Ouest par la Méditerranée, au Sud par les déserts de la péninsule arabique, et au Nord-Nord-Est par les monts anatoliens. Base World Heritage Center.....	10
Figure I-2 : Localisation des principaux gisements Paléolithiques au Levant. Fond de carte Base World Heritage Center.....	15
Figure I-3 Schéma des relations phylogénétiques des principaux fossiles et populations du Pléistocène moyen et supérieur. (D'après Lahr, 2021).....	17
Figure I-4 : Reconstitution de la double sépulture de Qafzeh 9 et 10 (d'après Vandermeersch and Bar-Yosef, 2019).....	22
Figure I-5 : Principales datations actuellement disponibles pour les sites de Tabun, Skhul, Kebara, Qafzeh, Amud, Misliya, Manot et Nesher Ramla. Pour les références des datations, se reporter au tableau annexe 1.	29
Figure II-1: Chaînes de désintégration radioactives naturelles (d'après Bourdon et al. 2003).....	46
Figure II-2 : courbe de croissance du rapport d'activité $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ .....	49
Figure II-3 : Isochrones de type Rosholt pour un jeu de données simulées de spectrométrie alpha (issu de Ludwig and Titterington, 1994). Les points sont représentés sous forme d'ellipses intégrant leur erreur ( $1\sigma$ ). .	52
Figure II-4 : Évolution de la teneur en U en fonction du temps par rapport à l'âge d'un tissu paléontologique, et pour différents paramètres d'incorporation (A : paramètre p ; B : paramètre n), suivant le modèle US ou AU. (d'après Bahain et al., 2015) .....	56
Figure II-5 : Illustration des profils en « U » de la concentration d'uranium au sein d'une section d'os selon le modèle « diffusion-absorption » de Millard and Hedges (1996) figure issue de Grün et al. 2010 .....	57
Figure II-6 : Schéma des principales étapes de préparation pour les protocoles actuellement les plus utilisés à savoir le protocole par préparation chimique et le protocole par ablation laser. Figure adaptée de (« Uranium-series geochronology, » 2018) .....	62
Figure III-1: Illustration (schéma d'artiste) de la formation de particules denses résultant de la pulvérisation hydrodynamique (courtoisie C. Pécheyran, cours M2 SAVE UPPA).....	82
Figure III-2: Exemple de nanoparticules primaires et de particules de matière fondue récupérées sur un filtre polycarbonate après ablation laser nanoseconde 266 nm d'un verre NIST 610 - D'après Kuhn and Günther (2005).....	83
Figure III-3: Schéma du couplage ablation laser et spectrométrie de masse à plasma induit (courtoisie C. Pécheyran) .....	84
Figure III-4: Illustration de l'effet de charge d'espace .....	85
Figure III-5: Synthèse des caractéristiques principales des spectromètres de masse utilisés en ICP-MS – C. Pécheyran cours M2 SAVE.....	87
Figure III-6: Interactions laser-matière en nanoseconde ou en femtoseconde. Source: (Donnet et al., 2019), d'après le schéma original de Clark-MXR, Inc (1999). – Notons qu'il s'agit d'une représentation schématique qui ne représente pas l'ordre d'apparition des différents processus. ....	88
Figure III-7 : Schéma du fractionnement élémentaire produit lors de l'atomisation incomplète de particules trop grosses et/ou non-homogènes. (courtoisie C. Pécheyran) .....	89
Figure III-8: : Stabilités et gains en sensibilité des signaux ICP-MS par ablation nanoseconde (courbe noire) et femtoseconde (courbe rouge), avec des fluences équivalentes. (a) ablation de poudre de Zn pure; (b) ablation du NIST 627. Source (Gonzalez et al., 2007) .....	90
Figure III-9: Illustration de la mise en forme virtuelle du faisceau sur la machine laser LAMBDA3 .....	92
Figure III-10: Mise en forme virtuel du faisceau. A partir d'un faisceau initial circulaire de diamètre $10\mu\text{m}$ , le scan de celui-ci à haute vitesse ( $1\text{mm}\cdot\text{sec}^{-1}$ ) sur une largeur de $50\mu\text{m}$ permet de former virtuellement un faisceau de $10\times 50\mu\text{m}$ . ....	93

Figure III-11 : Elements constituant le SF-ICP-MS Element XR. Image : Thermo Fisher Scientific.....	95
Figure III-12 : Linéarité et gamme dynamique de l'alliance du multiplicateur d'électron (SEM) et de la cage de Faraday de l'Element XR (ThermoScientific) .....	96
Figure III-13 : Photographies au microscope des ablations réalisées sur l'échantillon Yaax A2, agrandissement x40 (barre d'échelle 100 $\mu\text{m}$ ).....	101
Figure III-14 : Profils d'ablations n° 1 Yaax A2. Pour les correspondances des numéros d'ablation, se reporter à la table 3-3. ....	101
Figure III-15 : Profils d'ablations n° 3 Yaax A2. Pour les correspondances des numéros d'ablation, se reporter à la table 3-3. ....	103
Figure III-16 : Évolution du signal et des effets de charge du plasma en fonction du taux d'ablation. ....	105
Figure III-17 : Dépôts blancs à l'extrémité du cône écreteur suite à l'ablation d'un carbonate. ....	105
Figure III-18 Illustration de la mesure du temps de rinçage d'une cellule d'ablation après 1 tir laser, ici dans de l'argon. Le critère à 1 % donne un temps de rinçage à 2s, le critère à 0,01 % donne un temps de rinçage à 2s 3,2 s.....	107
Figure III-19 : illustration de l'effet du temps de rinçage de l'aérosol par rapport à l'acquisition des pixels d'une image. Courtoisie C. Pécheyran, Cours Imagerie M2 SAVE .....	108
Figure III-20 : Schéma en coupe transversale d'une cellule d'ablation à deux volumes. Adaptée de Müller et al., 2009 .....	109
Figure III-21 : Fond enregistré autour de la masse 230 (mode scan) avec ou sans utilisation de la Filter Lens. .	112
Figure III-22 : Courbe du rapport $^{238}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de différents temps morts. a : Temps mort de 0ns ; b : Temps mort de 10 ns.....	120
Figure III-23 : Pente du rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de la concentration, selon le temps mort. ....	121
Figure III-24 : Illustration de la synchronisation entre la station laser et l'ICP-MS pour la réalisation de cartographies. ....	129
Figure III-25 : Exemple d'une cartographie $^{238}\text{U}$ obtenue à partir du couplage. La cartographie a été réalisée au sein du rectangle rouge, sur une dent d'Auroch provenant du site de Neshar Ramla. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ par pixel.....	131
Figure III-26 : Vue en coupe de l'Agilent 8900 (image : Agilent) .....	133
Figure III-27 : Bruit de fond et rapport signal/bruit en fonction du potentiel appliqué à l'entrée Q1. ....	134
Figure IV-1 : Images isotopiques d'une dent d'auroch (NR19T9c) provenant du site de Neshar Ramla, Israël. Résolution 30 $\mu\text{m}$ .....	145
Figure IV-2: Impact du binning sur les images isotopiques d'une dent d'auroch (NR19T9c) issue du site de Neshar Ramla, Israël. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .....	146
Figure IV-3: Décomposition de l'image de l'isotope $^{238}\text{U}$ selon les composantes principales de la dent de Neshar Ramla (NR19T9c) .....	148
Figure IV-4 : Décomposition de l'image de l'isotope $^{238}\text{U}$ et $^{232}\text{Th}$ selon les composantes principales de la coquille d'œuf d'autruche du site de Misliya, Israël (MS19OES1), Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . ....	149
Figure IV-5 : Signaux du $^{230}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au cours du temps : extrait de la première ligne d'ablation. ....	151
Figure IV-6: Images des rapports d'activité au sein de la dent d'auroch provenant du site de Neshar Ramla (NR19T9c). Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .....	152
Figure IV-7 : Action d'un filtre médian de rayon 3 sur l'image du $^{238}\text{U}$ au sein de la dent d'auroch de Neshar Ramla (NR19T9c). Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .....	153
Figure IV-8 : Identification des zones d'exclusion par seuillage du $^{232}\text{Th}$ .....	155
Figure IV-9 Identification des zones d'exclusion par seuillage du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ).....	156
Figure IV-10 : Illustration du principe de segmentation d'une image par seuillage (d'après Khomri, 2019) .....	158
Figure IV-11 : Effet du filtre médian sur les histogrammes de distribution du $^{238}\text{U}$ au sein de la coquille d'œuf d'autruche MS19OES1.....	159
Figure IV-12 : Segmentation de l'émail de NR19T9c par seuillage du $^{238}\text{U}$ .....	160
Figure IV-13 : Histogramme de la distribution du $^{238}\text{U}$ au sein de l'émail de NR19T9c.....	160
Figure IV-14 : Image du rapport ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de la dent NR19T9c. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . ....	162

Figure IV-15 : Histogramme de la distribution du rapport ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de tout l'échantillon. Une déconvolution de la distribution en deux gaussiennes permet dans une première approximation d'identifier une première distribution centrée à 0,0455 (émail) et une seconde centrée à 0,053 (dentine + ciment). .....	163
Figure IV-16 : Image de l'échantillon Aq 13. Les carrés verts indiquent l'emplacement des images réalisées. ...	168
Figure IV-17 : Images (1) des isotopes $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de Aq 13. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . .....	169
Figure IV-18 : Images (2) des isotopes $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de Aq 13. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . .....	169
Figure IV-19 : Images (1) des rapports ( $^{202}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ) et ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de Aq 13. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . .....	170
Figure IV-20 : Histogramme du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des images - Aq 13.....	170
Figure IV-21 : Segmentation de l'image (1) de l'échantillon Aq 13 réalisée grâce au seuillage du $^{238}\text{U}$ . .....	171
Figure IV-22 : Projection du rapport d'activité moyen obtenu pour Aq 13 (Diagramme concordia selon le modèle de Kaufman and Broecker, 1965).....	173
Figure IV-23 : Distribution des âges U-Th calculés pour chaque ROI - Aq13. ....	173
Figure IV-24 : Segmentation de l'image (2) de l'échantillon Aq 13 selon les zones recristallisées ou non. ....	175
Figure IV-25 : Photographie de l'échantillon Salam 12. ....	177
Figure IV-26 : Images du $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de l'échantillon Salam 12. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . ....	177
Figure IV-27 : Images du $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de l'échantillon BC01H. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . ....	178
Figure IV-28 : Régressions linéaires pour l'échantillon Salam 12. ....	180
Figure IV-29 : Régressions linéaires pour l'échantillon BC01H. ....	181
Figure IV-30 : Distribution des âges calculés pour l'échantillon Salam 12 pendant 5 mois .....	183
Figure V-1 : Emplacement des sépultures humaines de Skhul (projection des positions sur les plans respectifs) (d'après les plans de Garrod and Bate, 1937) issue de Grün et al., 2005.....	191
Figure V-2 : Photographies du site et localisation de l'échantillonnage. ....	194
Figure V-3 : Coupe de l'échantillon SK18US2 à gauche, tranche après mise en résine et découpe à droite. L'encadré rouge indique la fenêtre d'ablation. ....	195
Figure V-4 : Images isotopiques obtenues pour l'échantillon SK18US2. Résolution 30 $\mu\text{m}$ . ....	196
Figure V-5 : Isochrones – A : ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction de ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) ; B : ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction de ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ). .....	198
Figure V-6 : Comparaison des datations disponibles pour la couche B du site de Skhul. ....	200
Figure V-7 : Comparaison de la datation par imagerie U-Th de SH18US2 aux données disponibles pour Tabun (C). .....	202
Figure V-8 : Photographie du site de Tinshelement avec en premier plan la terrasse, et en arrière plan l'entrée de la grotte.....	203
Figure V-9 : Plan de fouilles du site de Tinshelement. Les icônes de squelettes représentent l'emplacement des fossiles humains retrouvés. ....	204
Figure V-10 : Photographie des concrétions calcaires au sommet de la séquence archéologique, sur la terrasse. ....	206
Figure V-11 : Photographies de l'échantillonnage des concrétions calcaires en bloc. ....	206
Figure V-12 : Différents éléments constituant une coquille de gastéropode. Tiré de Miller et al. (2018).....	208
Figure V-13 : Images en concentration (ppm) du $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de l'échantillon Tin19FS2. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . ....	209
Figure V-14 : Distribution de la concentration en uranium et thorium au sein de l'échantillon Tin 19FS2 .....	209
Figure V-15 : Isochrones – A : ( $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction de ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) ; B : ( $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ) en fonction de ( $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ ). Courbe orange : Tin19FS2 ; Courbe bleue : Tin19FS3.....	211
Figure V-16 : Images des isotopes $^{238}\text{U}$ et $^{232}\text{Th}$ au sein de la coquille Tin19SSh6. Résolution 30 $\mu\text{m}$ . ....	213
Figure V-17 : Images des isotopes $^{230}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de la coquille Tin19SSh8. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ . ....	214
Figure V-18 : Image de l'isotope $^{232}\text{Th}$ au sein de la coquille Tin19SSh7. La partie droite de l'échantillon présente des teneurs en $^{232}\text{Th}$ dix fois plus élevées que la partie gauche. Résolution 30 $\mu\text{m}$ . ....	215
Figure V-19 : Images des isotopes $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de la coquille Tin19SSh9. Résolution 30 $\mu\text{m}$ . ....	216
Figure V-20 : Images isotopiques réalisées sur l'échantillon Tin19SSh6. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .....	218

Figure V-21 : Images isotopiques pour l'échantillon Tin 19SSh7. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	220
Figure V-22 : Observation microscopique de l'échantillon Tin19SSh7.	220
Figure V-23 : Image du rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de la coquille Tin 19SSh7, et segmentation par seuillage du $^{238}\text{U}$ . Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	221
Figure V-24 : Distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des différentes ROI pour l'échantillon Tin19SSh7.	221
Figure V-25 : Images des isotopes $^{232}\text{Th}$ et $^{238}\text{U}$ au sein de la coquille Tin19SSh9, et segmentation par seuillage du $^{238}\text{U}$ . Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	222
Figure V-26 : Distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein des différentes ROI pour l'échantillon Tin19SSh9.	223
Figure V-27 : Comparaison des âges par datation U-Th par imagerie et des premières estimations TL	224
Figure V-28 : Comparaison des dates disponibles pour les sites de Skhul, Qafzeh et Tinshebet. (Données issues de Grün et al., 2005 ; Mercier et al., 1993 ; Millard, 2008 ; Schwarcz, 1980 ; Schwarcz et al., 1988 ; Stringer et al., 1989 ; Valladas et al., 1988 ; Yokoyama et al., 1997).	225
Figure V-29 : Fouilles du site de Misliya (terrasse supérieure). A : Photographie des fouilles et localisation de Misliya-1 (point rouge) ; B carte des fouilles (grille de 1 m <sup>2</sup> ) avec localisation de Misliya-1 (point rouge) et des échantillons de coquilles d'œuf d'autruche étudiés (croix bleues) ; C : Coupe stratigraphique du site selon les carrés K9 à K12. (D'après Hershkovitz et al., 2018).	227
Figure V-30 : Photographie de l'échantillon MS19OES9.	230
Figure V-31 : Observation microscopique de la coquille MS19OES9, comparaison avec la structure d'une coquille d'œuf illustrée par (Hincke, 2012).	230
Figure V-32: Images des isotopes $^{238}\text{U}$ , $^{232}\text{Th}$ et du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) pour l'échantillon MS19OES6 (à gauche) et MS19OES7 (à droite). Résolution: 30 $\mu\text{m}$ .	231
Figure V-33 : Images de l'isotope $^{238}\text{U}$ (A), $^{234}\text{U}$ (B) et segmentation par seuillage du $^{238}\text{U}$ (C) pour l'échantillon MS19OES7. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	235
Figure V-34 : Distribution du rapport d'activité ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) selon les ROI définies par seuillage du $^{238}\text{U}$ au sein des images réalisées pour l'échantillon MS19OES7.	236
Figure V-35 : Images des isotopes $^{238}\text{U}$ (A), $^{234}\text{U}$ (B), $^{232}\text{Th}$ (C), $^{230}\text{Th}$ (D), du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) au sein des palissades (E) et segmentation par seuillage du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) pour l'échantillon MS19OES7. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	237
Figure V-36 : (A) Vue générale du site de Nesher Ramla ; (B) Photographie de la coupe stratigraphique de l'unité II à VI ; (C) Plan des fouilles du site, les étoiles rouges indiquant la localisation des individus NR-1 et NR-2 ; (D) : Illustration de la coupe stratigraphique. L'étoile rouge indique l'emplacement de NR-2. (D'après Zaidner et al., 2021)	249
Figure V-37: Photographies des échantillons NR19T1 et NR19T9 avant la mise en résine et découpe des échantillons.	252
Figure V-38 : Coupe de la dent NR19T9 faisant apparaître les différents tissus la composant : Cément, dentine et émail.	252
Figure V-39 : : Images des isotopes $^{238}\text{U}$ (A), $^{230}\text{Th}$ (B), $^{232}\text{Th}$ (C), du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) (D), du rapport ( $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) (E), du rapport ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ) (F) pour l'échantillon NR19T9. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	254
Figure V-40 : Distribution du rapport ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) au sein de l'échantillon NR19T9, selon les tissus.	255
Figure V-41 : Segmentation de l'image par seuillage du $^{238}\text{U}$ selon les tissus. Résolution 30 $\mu\text{m}$ .	255
Figure V-42 : Images de isotopes $^{238}\text{U}$ et $^{231}\text{Pa}$ au sein de l'échantillon NR19T9. Résolution : 30 $\mu\text{m}$ .	258
Figure V-43 : Comparaison des datations disponibles pour les différents sites du Levant ayant livré des restes H. sapiens. Figure issue de Zaidner et al. (2021) et complétée par l'ajout des données la datation par imagerie U-Th du plancher stalagmitique de Skhul. L'étoile encadrée d'orange précise la méthodologie U-Th par imagerie.	260

# Liste des tableaux

Tableau III-1 : Précision et justesses de mesure de rapports isotopiques par LA-Fs-SF-ICP-MS (d'après Donard et al., 2015) .....	97
Tableau III-2 : Limites de détections mesurées par LA-Fs-SF-ICP-MS pour différents isotopes (d'après Donard et al., 2015). .....	97
Tableau III-3: Paramètres d'ablation testés. ....	102
Tableau III-4 : Résumé des paramètres d'ablation utilisés pour les expérimentations présentées par la suite. .	109
Tableau III-5 : Bruit de fond moyen enregistré avec ou sans potentiel appliqué à la Filter Lens. ....	112
Tableau III-6 : mesure du fond (en coup/s) selon différentes configurations de l'ICP-MS. Ce tableau donne une indication des valeurs obtenues. Cependant la variabilité de la mesure n'a pas été mesurée, les analyses ayant été faites en une seule réplique. ....	115
Tableau III-7 : Résumé des paramètres ICP-MS utilisés pour les expérimentations présentées par la suite. ....	122
Tableau III-8 : Performances analytiques typiquement obtenues lors des optimisations journalières du couplage fsLAet SF-ICP-MS .....	127
Tableau III-9 : Paramètres expérimentaux et performances Agilent 8900 .....	133
Tableau III-10 : Comparaisons des blancs obtenus avec et sans ajout d'azote au plasma pour l'Agilent 8900. .	135
Tableau IV-1 : Valeurs de référence pour l'échantillon Aq 13. Données issues de(Ribot, 2021) .....	168
Tableau IV-2 : Rapports mesurés au sein des ROI de l'échantillon Aq13. Les ROI 1 à 10 correspondent à l'image 1, 11 à 13 à l'image 2. ....	172
Tableau IV-3 : Âges calculés pour l'échantillon Aq13. Pour la correspondance des zones, se référer à la figure 4-24. ....	175
Tableau IV-4 : Valeurs de référence pour les échantillons Salam 12 et BC01H mesurées par voie liquide par MC-ICPMS, après mise en solution, spike isotopiques et purification sur résine. ....	176
Tableau IV-5 : Rapports et âges mesurés pour les échantillons Salam 12 et BC01H.....	179
Tableau V-1 : Rapports d'activités au sein des différentes ROI définies pour l'échantillon SK18US2. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.....	197
Tableau V-2 : Localisation et état de conservation des échantillons de coquilles d'escargots étudiés.....	217
Tableau V-3 : Rapport d'activités et âges calculés pour les coquilles d'escargots non polluées de Tinshemet. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance.....	219
Tableau V-4 : Rapports d'activités mesurés au sein des ROI définies sur l'échantillon Tin19SSH9 et présentées en figure 5-25. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance. ....	223
Tableau V-5 : Localisation des échantillons de coquilles d'œufs d'autruches analysés. ....	229
Tableau V-6 : Rapports d'activités mesurés pour chaque ROI de l'échantillon MS19OES7. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance. ....	238
Tableau V-7 : Données mesurées par imagerie pour les échantillons MS19OES1, MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance. ....	239
Tableau V-8 : Données mesurées par protocole liquide pour les échantillons MS19OES1, MS19OES3, MS19OES7 et MS19OES9.....	243
Tableau V-9 : Données obtenues pour les échantillons de dent de Nesher Ramla. Les âges calculés supposent une incorporation de l'uranium suivant le modèle Early Uptake, et doivent être considérés comme des âges minimums. Les incertitudes sont données à 95 % de l'intervalle de confiance. ....	256

Asmodée GALY

***Dynamique de peuplement du Levant au Pléistocène moyen et supérieur :  
Apport des datations par LA-ICP-MS des séries de l'uranium***

Résumé

Le Levant est une région particulièrement riche et unique pour l'étude de la dynamique de peuplement au Pléistocène moyen et supérieur. L'abondance et la diversité des vestiges paléanthropologiques mis au jour sur cet espace géographique restreint, corridor naturel entre l'Afrique et l'Eurasie, offrent une vision exceptionnelle des liens et interactions potentiels entre les différents groupes humains. Notre capacité à retracer cette dynamique implique cependant de positionner ces vestiges dans le temps. A ce jour, les méthodes de datation paléodosimétriques ont grandement contribué à établir des jalons chronologiques, mais elles présentent des limitations, notamment en termes de précision. A l'inverse, les méthodes fondées sur les déséquilibres dans les séries de l'uranium qui sont en principe applicables à une très large variété de spéléothèmes et de matériaux bio-inorganiques, ont été beaucoup moins employées en raison de la complexité de ces matériaux et des processus de diagénèse. Les très faibles concentrations en radioéléments (niveau de l'ultra-trace, soit quelques fg/mg, voire quelques at/mg) ont aussi mis en exergue les limites des protocoles usuels et restreint la mise en œuvre de la datation U-Th à ces échantillons qui sont pourtant abondants dans les sites archéologiques.

Cette étude s'appuie sur une méthodologie nouvelle pour réaliser des datations U-Th. Ne nécessitant pas de préparation chimique de l'échantillon, elle repose sur l'acquisition d'images isotopiques obtenues grâce à un échantillonnage par ablation laser femtoseconde, couplé à un spectromètre de masse à très haute sensibilité (SF-ICP-MS). Les performances de cet équipement permettent la mesure directe d'ultra-traces d'uranium et de thorium (de l'ordre de l'attogramme), dans des quantités très faibles de matériau prélevé (mg). Plusieurs verrous technologiques qui limitaient jusqu'à présent la datation U-Th des biomatériaux ont ainsi pu être levés. Le potentiel de cette nouvelle approche est appréhendé au travers de son application à des spéléothèmes, des dents et à diverses coquilles provenant de quatre sites clés du Levant : Skhul, Tinsihmet, Misliya et Nesher Ramla.

Mots-clés : Dynamiques de peuplement, Levant, séries de l'uranium, datation directe, Imagerie isotopique, Ultra-trace, Fs-LA SF-ICP-MS

***Settlement dynamics of the Levant in the Middle and Late Pleistocene:  
Contribution of U-series dating using LA-ICP-MS***

Abstract

The Levant is a particularly rich and unique region for the study of Middle and Late Pleistocene settlement dynamics. The abundance and diversity of paleoanthropological remains uncovered in this small geographical area, a natural corridor between Africa and Eurasia, offer an exceptional vision of the potential links and interactions between the different human groups. However, our ability to trace this dynamic implies that these remains must be positioned in time. To date, paleodosimetric dating methods have greatly contributed to establishing chronological milestones, but they show limitations, particularly in terms of precision. In contrast, methods based on U-series disequilibria, which are in principle applicable to a very wide variety of speleothems and bio-inorganic materials have been much less used due to the complexity of these materials and diagenesis processes. The very low concentrations of radioelements (at the ultra-trace level, i.e. a few fg/mg or even at/mg) have also highlighted the limitations of usual protocols and restricted the implementation of U-Th dating to these samples, which are nevertheless abundant in archaeological sites.

This study is based on a new methodology for U-Th dating. It does not require chemical preparation of the sample and is based on the acquisition of isotopic images obtained by femtosecond laser ablation sampling, coupled with a very high sensitivity mass spectrometer (SF-ICP-MS). The performance of this equipment allows the direct measurement of ultra-traces of uranium and thorium (in the attogram range), in very small quantities of sampled material (mg). Several technological obstacles that have limited U-Th dating of bio-materials have thus been removed. The potential of this new approach is apprehended through its application to speleothems, teeth and various shells from four key sites in the Levant: Skhul, Tinsihmet, Misliya and Nesher Ramla.

Key words: Settlement Dynamics, Levant, U-series, direct dating, Isotopic imaging, Ultra-trace, Fs-LA SF-ICP-MS