

2212000250
SIGLE

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
FACULTE DES SCIENCES

UNITE DE CHIMIE INORGANIQUE, ANALYTIQUE ET NUCLEAIRE



*Bibliothèque des
Sciences Exactes*

**ETUDE DU COMPORTEMENT
SOUS RAYONNEMENTS α et γ
DE CARBONATES DE SYNTHESE
CONTRIBUTION A LA DATATION PAR RPE**

DISSERTATION PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU
GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PAR PIERRE DE CANNIERE

LOUVAIN-LA-NEUVE, 1989

LB54605186

SIGLE

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
FACULTE DES SCIENCES

UNITE DE CHIMIE INORGANIQUE ANALYTIQUE ET NUCLEAIRE

ETUDE DU COMPORTEMENT
SOUS RAYONNEMENTS α et γ
DE CARBONATES DE SYNTHÈSE
CONTRIBUTION A LA DATION PAR RPE

DISSERTATION PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU
GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PAR PIERRE DE GANNIERE

LOUVAIN-LA-NEUVE 1989

Membres du jury :

Désiré Apers
Paul Claes
Michèle Debatty – Mestdagh
René Debuyst
Guy Seret
Yuji Yokoyama

Membres du jury :

Désiré Apara
Paul Claes
Michèle Debatty - Mosdagh
René Debussé
Guy Serey
Yuri Yokoyama

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier le Professeur Désiré Apers qui m'a accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à René Debuyst et à Fernand Dejehet. Leurs conseils et leur intérêt attentif m'ont stimulé tout au long de ce travail. J'ai apprécié le travail d'équipe des groupes de Louvain-La-Neuve et de Cologne. Je remercie Oliver Katzenberger et Rainer Grün pour leur amitié et les échanges fructueux que nous avons eus. J'ai également eu le plaisir de travailler avec Thierry Jopart et Carine Jacobs qui m'ont aidé à l'occasion de leur travail de fin d'études à lever un coin du voile sur les mystères des centres paramagnétiques dans la calcite. Je les remercie de leur collaboration.

J'exprime également ma gratitude à Jean Ladrière et à Michel Cogneau pour leurs conseils en matière de dosimétrie et de techniques nucléaires.

Je tiens à remercier Jacques Glibert et Jean Naud pour leur assistance en diffraction des rayons X.

Les Professeurs Paul Piret et Jules Moreau m'ont aidé lors des mesures cristallographiques. Je les remercie pour leur assistance et leur disponibilité.

Je remercie également le Professeur Seret pour ses conseils en optique cristalline et l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard de mon travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur Batistic de m'avoir fourni des acides humiques qu'il a purifiés.

Merci également à Marc Poelaert, à André Régibeau et à Thierry Ladrielle pour leur aide et leurs avis concernant la gestion des émetteurs alpha.

Un grand merci à toute l'équipe technique du laboratoire : Guy Michotte, Claude Semal, Pierre Nemeeger et Robert Dolhen. La qualité de leurs réalisations a été indispensable à mon travail.

Toute ma reconnaissance va également à André Collin, à Véronique Guns-Van Caillie et à Marie-Jeanne Naud-Gillis pour leur aide amicale lors de la confection de dessins et de rapports dactylographiés.

Merci enfin à tous ceux et celles que j'ai eu le plaisir de côtoyer à l'université pendant ces quelques années et tout spécialement à Marc De Laet pour ses suggestions et les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je remercie aussi tous mes amis du Spéléo-Club de l'Université Catholique de Louvain (SCUCL) pour leur soutien constant et tout particulièrement Michel Coen pour son aide, sa disponibilité et ses suggestions judicieuses.

Je m'en voudrais également d'oublier Bernard Mahieu et Jean-Pierre Mitsch: leur enthousiasme communicatif m'a permis d'aborder l'informatique en confiance.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien de mes parents et de mes proches. Je les remercie de leur confiance.

L'IRSIA a contribué au financement de cette recherche, je lui en suis reconnaissant.

Enfin, que tous ceux qui ont accepté la tâche de relire mon manuscrit et de me faire bénéficier de leurs avis constructifs trouvent ici l'expression de ma reconnaissance, en particulier, Patrick del Marmol et les membres du jury.

*à la mémoire de
Philippe LANDUYT
† à Remouchamps
le 8 mai 1988*

Philippe LANDUYT
15 Ramonchamps
le 8 mai 1988

Table des Matières

Résumé.....	13
Abstract	15
Introduction.....	17
1. Principe de la datation par RPE.....	21
1.1. Détermination de l'âge	23
1.2. Dose Archéologique.....	24
1.3. Débit de dose naturel.....	26
1.3.1. Dose annuelle interne	26
1.3.2. Dose annuelle externe.....	27
1.3.3. Calcul et mesure du débit de dose naturel	27
1.4. Importance du facteur d'efficiance alpha (k).....	28
1.5. Nature des défauts cristallins.....	30
1.6. Centres formés par les particules alpha	32
1.7. Autres paramètres à contrôler.....	33
2. Aspect expérimental.....	35
2.1. Synthèse du carbonate de calcium.....	35
2.1.1. Calcite pure.....	36
2.1.2. Carbonate de calcium dopé avec divers cations.....	36
2.1.3. Calcite dopée aux acides humiques	37
2.1.4. Dopages au ^{210}Po	38
• Coprécipitation du ^{210}Po avec CaCO_3	38
• Adsorption du ^{210}Po à la surface de calcite synthétique.....	39
• Dopage interne de monocristaux de calcite au ^{210}Po	39

2.2. Irradiation et dosimétrie.....	40
2.2.1. Irradiation gamma	40
• Dispositif d'irradiation.....	40
• Dosimétrie chimique.....	41
2.2.2. Irradiation alpha	44
• Dopage interne.....	44
• Enrobage externe	44
2.3. Conditions de mesure RPE.....	47
3. Centres paramagnétiques induits par les rayonnements alpha et gamma.....	49
3.1. Le problème.....	49
3.1.1. Irradiation externe en couche mince.....	50
3.1.2. Irradiation alpha interne	50
3.1.3. Choix de l'émetteur alpha	51
3.2. Aspect expérimental.....	51
3.3. Résultats	51
3.3.1. Description et comparaison des spectres obtenus.....	51
3.3.2. Recuits des échantillons irradiés aux alpha et aux gamma.....	54
3.4. Discussion et Conclusion.....	56
4. Effet des impuretés cationiques et anioniques.....	57
4.1. Le problème.....	57
4.1.1. Les impuretés et les centres paramagnétiques	57
4.1.2. Les impuretés et la thermoluminescence	58
4.1.3. Relations entre la RPE et la thermoluminescence.....	58
4.1.4. Les impuretés et la cristallisation du carbonate de calcium	59
4.2. Précipitation contrôlée de la calcite et de l'aragonite.....	59
4.3. Coprécipitation des impuretés	60
4.4. Résultats et commentaires	60
4.4.1. Dopages avec différents cations	60
4.4.2. Autres précipités (Wray et Daniels, 1957)	62
4.4.3. Effet des anions sur la radiolyse de la calcite aux gamma.....	62
4.4.4. Autres tentatives d'incorporation	66

4.5. Conclusion	67
5. Etude de la calcite dopée aux acides humiques	69
5.1. Introduction	69
5.2. Aspect expérimental	70
5.2.1. Origine des acides humiques	70
5.2.2. Calcite dopée	70
5.2.3. Traitements thermiques	70
5.3. Résultats et commentaires	71
5.3.1. Acides humiques seuls	71
5.3.2. Calcite dopée	74
5.4. Conclusions	80
6. Irradiations alpha externes d'échantillons d'origine géologique et synthétique	83
6.1. Introduction	83
6.2. Préparation des échantillons	83
6.3. Résultats et interprétations	85
6.3.1. Calcite synthétique pure	85
6.3.2. Calcite synthétique dopée avec 10 000 ppm d'acides humiques	87
6.3.3. Carbonate apatite synthétique	90
6.3.4. Email de dent de mammoth	91
6.3.5. Mollusque	91
6.3.6. Concrétion de Tautavel (YCP-16)	94
6.4. Discussion	94
6.5. Conclusions	98
7. Monocristal de calcite dopé au ^{210}Po	99
7.1. Croissance cristalline	99
7.1.1. Cristallisation en phase aqueuse contrôlée par diffusion	100
7.1.2. Procédé de Gruzensky	100
7.2. Mesures RPE	101
7.2.1. Montage du cristal	101
7.2.2. Orientation	102
7.3. Résultats et Discussion	103

7.3.1. Spectres monocristallins.....	103
• Obtention des Valeurs Propres et des Vecteurs Propres des tenseurs G et A	104
• Centre A	107
• Centre B.....	107
• Centre C.....	110
• Centre D	112
7.3.2. Spectres de poudre	113
7.4. Conclusions.....	116
7.5. Possibilité d'application du centre A (NO_3^{2-}) à la datation.....	117
Conclusions.....	119
Annexes.....	123
A.1. Structure cristalline du carbonate de calcium	123
A.1.1. Les diverses phases cristallines connues	123
A.1.2. La phase la plus courante: la calcite.....	125
A.1.3. Coordonnées des atomes dans la maille de la calcite ...	130
A.2. Mesures RPE: tableaux numériques.....	131
A.2.1. Valeurs propres et vecteurs propres de g et A	131
A.2.2. Cosinus directeurs des liaisons C—O.....	131
Références	139
Liste des figures.....	169
Liste des tableaux.....	175

Résumé

La détection des centres paramagnétiques induits par les rayonnements ionisants est à la base de la datation par RPE. Bien que le champ d'application de la technique soit très vaste, les problèmes non élucidés sont encore nombreux. Le carbonate de calcium présent dans de nombreux environnements terrestres et marins est le minéral le plus étudié aujourd'hui. Les résultats obtenus sur ce matériau présentent souvent une grande disparité d'une étude à l'autre. Les centres paramagnétiques induits par les radiations dépendent entre autres des nombreuses impuretés et des défauts cristallins présents dans le carbonate de calcium.

Dans le but de déterminer l'effet des impuretés sur la nature et la stabilité des signaux RPE radio-initiés, diverses substances ont été incorporées dans le réseau de la calcite. Les cations et anions induisent d'importantes variations. Les acides humiques présentent dans la calcite un signal RPE très radiosensible à $g = 2.0043$ (largeur de raie: 0.6 mT) qui contribue au moins partiellement à la raie à 2.003 ± 0.001 observée dans les échantillons naturels.

Des échantillons de carbonate de calcium synthétique polycristallin ont été dopés au ^{210}Po par coprécipitation ou adsorption en surface. On a comparé leurs spectres RPE avec ceux d'échantillons irradiés aux gamma du ^{60}Co . En règle générale, les deux types d'irradiations donnent les mêmes signaux RPE. Cependant, le signal à 1.9995 est créé spécifiquement par les particules alpha. Le facteur d'efficacité alpha estimé dans la calcite synthétique est compris entre 0.1 et 0.3.

Des monocristaux de calcite ont été dopés au nitrate de ^{210}Po en suivant un processus de croissance cristalline en solution, contrôlée par diffusion. Parmi les nombreuses espèces paramagnétiques créées dans la calcite par les désintégrations α du ^{210}Po , seules quatre ont pu être étudiées, vu la complexité des signaux; leurs caractéristiques RPE sont:

A	$g_{\parallel} = 2.0017$	$g_{\perp} = 2.0060$	$A_{\parallel} = 68.0$ gauss	$A_{\perp} = 34.4$ gauss
B	$g_{\parallel} = 2.0024$	$g_{\perp} = 2.0052$		
C	$g_{\parallel} = 2.0033$	$g_{\perp} = 1.9995$		
D	$g_z = 2.0087$	$g_y = 2.0039$	$g_x = 2.0029$	$A_{\parallel} = 36.4$ gauss $A_{\perp} = 4.5$ gauss

Les centres A et D sont attribués respectivement aux espèces NO_3^{2-} et NO_2^{2-} . Ils proviennent d'une contamination du réseau cristallin de la calcite par les nitrates de la solution nitrique de polonium. Les nitrates sont de puissants intercepteurs des espèces radio-initiées et ils masquent les centres « carbonate » habituellement présents dans la

calcite. Bien qu'ils soient très rares dans les échantillons naturels, ils pourraient être intéressants pour la datation de concrétions provenant de cavités où existent des dépôts nitrés. Le centre B est une espèce axiale non identifiée. Le centre C est spécifique à l'irradiation alpha. Il est attribué au CO_2^- axial en rotation dans le réseau. La raie à 1.9995 de ce centre, produite par les alpha seuls, ouvre la voie à un nouveau type de datation basée uniquement sur la détermination de la dose alpha interne. Elle devrait permettre de s'affranchir de la détermination du débit de dose externe qui est très variable en cas de remaniement des dépôts argileux en grotte.

Abstract

ESR dating is based on the detection of paramagnetic centres induced in minerals by natural radiations over geological times. Although the potential of the technique seems very wide, there are many unsolved problems. Calcium carbonate is a widely spread mineral: it appears in many environments, both marine and terrestrial. For this reason, it is probably up to now the most extensively studied mineral for ESR dating. Results concerning this material often exhibit significant discrepancies from one study to another. Paramagnetic centres induced by radiations depend on many impurities and crystal defects present in calcium carbonate.

In order to assess the effects of impurities on the nature and the stability of ESR signals, several substances have been incorporated in the calcite lattice. Cations and anions induce large variations. Calcite doped with humic acids exhibits an ESR signal at $g = 2.0043$ (line width: 0.6 mT) contributing at least partly to the line at 2.003 ± 0.001 observed in natural samples.

Several synthetic polycrystalline samples of calcium carbonate were doped with ^{210}Po by co-precipitation or adsorption on the grain surface. The ESR spectra of these alpha irradiated samples are compared with those of gamma irradiated ones. Both radiations globally induce the same ESR signals. However, the signal at 1.9995 is specifically induced by alpha particles. Alpha efficiency factors (ESR k -values) estimated for several synthetic calcite range from 0.1 to 0.3.

Calcite single crystals were doped with ^{210}Po nitrate using a diffusion-controlled crystal growth process in aqueous solution. Amongst the many paramagnetic species created in calcite by the α -disintegration of the incorporated ^{210}Po , only four centres could be investigated, because of the signal complexity; their ESR characteristics are:

A	$g_{\parallel} = 2.0017$	$g_{\perp} = 2.0060$	$A_{\parallel} = 68.0$ gauss	$A_{\perp} = 34.4$ gauss
B	$g_{\parallel} = 2.0024$	$g_{\perp} = 2.0052$		
C	$g_{\parallel} = 2.0033$	$g_{\perp} = 1.9995$		
D	$g_z = 2.0087$	$g_y = 2.0039$	$g_x = 2.0029$	$A_{\parallel} = 36.4$ gauss $A_{\perp} = 4.5$ gauss

A and D centres are attributed to the NO_3^{2-} and NO_2^{2-} species respectively. They are due to a contamination of the calcite lattice by the nitrate ions originating from the nitric acid present in the polonium stock solution used for the doping procedure. Nitrate centres are powerful scavengers and they mask carbonate species usually present in calcite. Although they are quite rare in natural samples, their study could contribute to the dating

of speleothems grown in caves where nitrate deposits occur. The B centre is an unidentified axial species. The C centre is specific of alpha irradiation. It is attributed to the hopping of axial CO_2^- from one orientation to another inside the crystal lattice. The line at 1.9995 of this centre, induced only by alpha irradiation in natural samples, could lead to a new type of ESR dating based solely on the determination of the internal alpha dose. Accordingly, it should be possible to bypass the determination of the external dose rate, which can be strongly affected by rearrangements of the sediment deposits in caves.

Introduction

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une méthode d'analyse très sensible des centres paramagnétiques dans les solides. Alors que Zeller avait suggéré dès 1967 son application à la géochronologie, il fallut attendre les travaux de Ikeya en 1975 pour que la datation par RPE prenne son véritable essor. Ce dernier développa cette technique pour la datation d'échantillons d'intérêt archéologique et géologique les plus divers : dépôts secondaires de carbonate dans les grottes (stalactites, planchers stalagmitiques), coraux, coquilles de mollusques, émail dentaire, ossements fossiles. Les matériaux susceptibles d'être datés sont très variés : calcite, aragonite, apatite, gypse, zircon, lave, quartz, silex, bois pétrifié, matière organique. Le carbonate de calcium sous forme de calcite ou d'aragonite est sans doute celui qui est le plus étudié. Ce minéral se forme dans les conditions les plus diverses un peu partout sur Terre, aussi bien en milieu marin que continental (voir Fig. 1-1).

Le champ d'application de la technique est très vaste (Ikeya, 1985; Grün, 1988). Parmi les méthodes de datation, la RPE s'apparente à la thermoluminescence (TL).

La RPE permet d'envisager de dater une grande partie du Quaternaire, de l'Holocène à la moitié du Pléistocène (voir Fig. 1-2), à partir de matériaux qu'il est souvent impossible de traiter par les méthodes nucléaires conventionnelles, sauf pour des périodes limitées ($\leq 35\,000$ ans pour le ^{14}C ou $\sim 10\,000$ à $400\,000$ ans pour les méthodes basées sur le déséquilibre radioactif des séries de l'uranium).

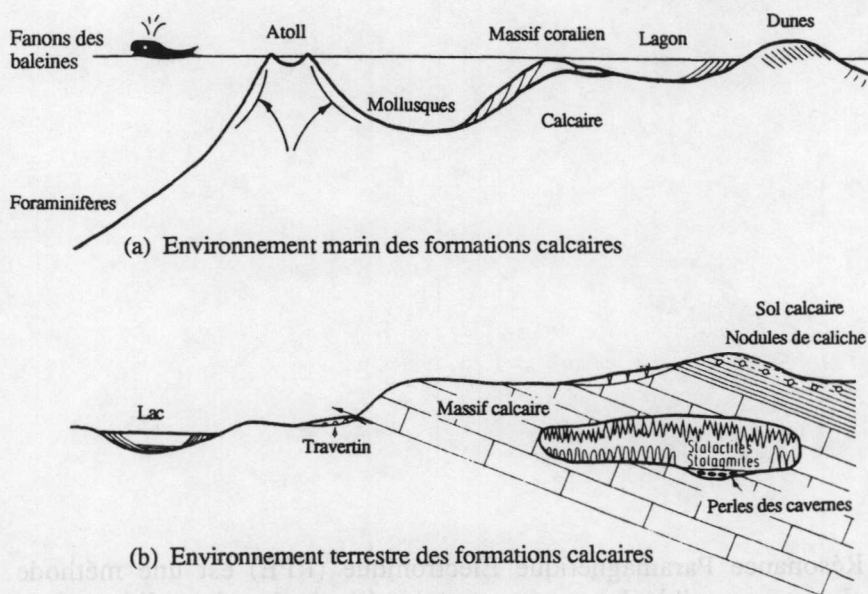


Fig. 1-1 Environnements terrestres et marins où se forment les différents matériaux carbonatés susceptibles d'être datés par RPE (croquis tiré de «The Science of Speleology», Ford and Cullingford (1976) et adapté selon un schéma de Grün (1989).

La RPE est toutefois beaucoup moins sensible que la TL, ce qui lui interdit l'accès au domaine d'application de l'archéologie « récente ». Si la TL permet l'étude d'échantillons n'ayant que quelques centaines d'années, la RPE en requiert de plus vieux, ~ 10 000 à 20 000 ans. Par contre, la limite supérieure théorique des deux techniques obéit aux mêmes contraintes et pourrait être de l'ordre du million d'années.

Des laboratoires (Smith *et al.*, 1986) pratiquent aujourd'hui la datation par RPE en routine sur certains échantillons de calcite. Cependant, il semble bien que la RPE ne puisse être utilisée pour la datation d'une façon générale, car chaque échantillon constitue un problème particulier en soi. La disparité des résultats entre différents laboratoires étudiant les mêmes échantillons le prouve comme l'a montré le travail d'intercomparaison de Hennig et Geyh (1985).

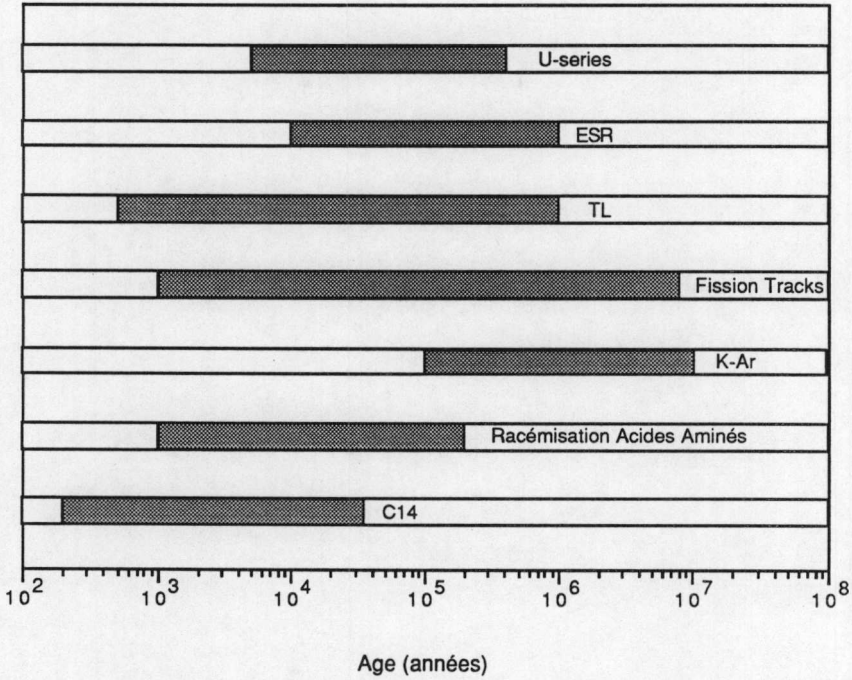


Fig. 1-2 Domaine temporel d'application de quelques grandes techniques de datation (idée reprise à Skinner, 1985).

Malgré les efforts consentis jusqu'à présent, les problèmes non élucidés sont encore nombreux. C'est dans l'espoir de résoudre certains d'entre eux que nous nous sommes engagés dans l'étude d'échantillons de carbonate de calcium synthétique.

Chapitre 1

1. Principe de la datation par RPE

Les rayonnements de haute énergie induisent des espèces paramagnétiques dans les solides. La plupart des matériaux de l'écorce terrestre contiennent des radioisotopes naturels. Les plus abondants sont ceux des familles de l' ^{238}U , de l' ^{235}U et du ^{232}Th ainsi que le ^{40}K . Ces divers isotopes se désintègrent en émettant des particules α et β accompagnées de rayonnements γ . Ces radiations sont à l'origine des centres paramagnétiques fossiles détectés par RPE dans de nombreux minéraux. Bien que l'irradiation naturelle soit très faible, elle est ininterrompue et les espèces paramagnétiques s'accumulent lentement dans le réseau cristallin au fil du temps. Ceci rend possible la datation par RPE. Expliquons en succinctement le principe.

Au cours du temps, les divers rayonnements émis par les radioisotopes ionisent les atomes du minéral. Des électrons sont libérés dans le solide. La plupart d'entre eux se recombinent rapidement, mais certains sont interceptés par des défauts cristallins. Ils ne peuvent s'échapper de leurs pièges sans un apport d'énergie. Selon le modèle des bandes, qui décrit le comportement des électrons dans un milieu isolant comme la calcite, on distingue différentes zones permises ou interdites. La plupart des électrons liés à l'atome se trouvent à l'état fondamental dans la bande de valence. Lors de l'ionisation, certains électrons sont promus dans la bande de conduction. Simultanément un défaut d'électron (un « trou ») apparaît dans la bande de valence. Les porteurs de charge opposée migrent dans le solide et se neutralisent très rapidement.

Cependant, si l'ordre du réseau cristallin est localement interrompu, l'électron et le trou peuvent posséder des énergies défendues dans un cristal parfait. L'électron de la bande de conduction et le trou laissé dans la bande de valence sont alors piégés à proximité d'un défaut ou d'une impureté et ne se recombinent pas. Ils occupent chacun un niveau discret dans la « zone interdite » qui sépare la bande de conduction de celle de valence. La probabilité de dépiégeage et de recombinaison de la paire

électron-trou dépend des niveaux d'énergie des pièges. Seuls les plus profonds, capables de subsister à l'échelle des temps géologiques conviennent à la datation.

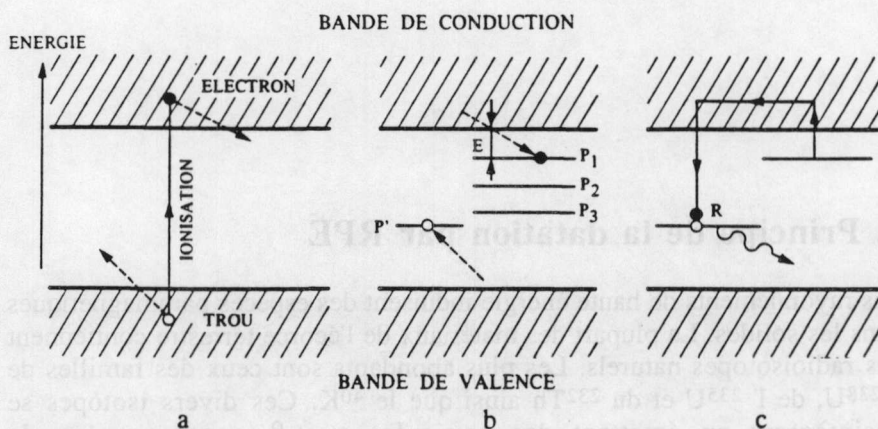


Fig. 1-3 Schéma d'une paire électron-trou dans un milieu isolant selon le modèle des bandes d'énergie. 1a : l'ionisation par un rayonnement libère un électron et un trou. L'électron est envoyé dans le continuum énergétique de la bande de conduction. 1b : l'électron et le trou diffusent et sont capturés par des impuretés du minéral: les pièges. Ils occupent alors des niveaux discrets dans la zone interdite. 1c : un réchauffement du minéral libère l'électron qui se recombine avec un trou, ce qui peut entraîner l'émission d'un photon. Extrait de: *La Thermoluminescence*, Lalou et Valladas, (1985).

Les centres paramagnétiques piégés dans le réseau cristallin constituent des traces mesurables de l'exposition du solide aux radiations. Leurs signaux RPE et TL sont de véritables empreintes fossiles qui permettent de déterminer la dose absorbée par le minéral depuis sa formation et de calculer son âge.

La RPE détecte directement les espèces paramagnétiques. Si l'on chauffe à température suffisamment élevée l'échantillon, on communique aux électrons assez d'énergie pour leur permettre de quitter leurs pièges et de se recombinaison avec un trou. Une faible proportion de recombinaison seulement s'accompagne d'émission lumineuse: c'est la thermoluminescence (TL). La RPE présente sur la TL un avantage important: il n'est pas nécessaire de vider les pièges pour observer un signal. Les centres paramagnétiques restent intacts et il est possible de répéter la mesure à son gré. Par contre, la TL est une technique invasive et le signal est détruit par la mesure. En revanche, la sensibilité de la RPE est beaucoup plus faible que celle de la TL et son utilisation est compliquée par l'interprétation de signaux complexes dont l'intensité et la forme sont

étroitement liées aux conditions de mesure. L'emploi de la RPE est surtout intéressant pour les matériaux qui se prêtent mal à la TL.

1.1. Détermination de l'âge

L'intensité des signaux RPE est proportionnelle à la concentration des centres paramagnétiques dans l'échantillon. Celle-ci dépend de la dose absorbée par celui-ci et du mécanisme de disparition des espèces paramagnétiques.

La dose est, par définition, l'énergie absorbée par unité de masse (1 Gy = 1 Joule/kg). Elle est fonction du débit de dose naturel et du temps d'exposition.

$$D = \int_0^t d_r dt$$

où:

- D : est la dose (Dose Archéologique) (Gy)
- d_r : le débit de dose naturel est la dose par unité de temps, encore appelée dose annuelle (mGy/an)
- t : est le temps écoulé depuis la formation de l'échantillon, c.-à-d. son âge et s'exprime généralement en milliers d'années (1 ka = 1 kiloannée = 10^3 ans).

Dans le cas le plus simple, où le débit de dose d_r ne varie pas au cours du temps, l'âge de l'échantillon est égal au rapport de la dose au débit de dose.

$$t = \frac{D}{d_r}$$

$$\text{âge} = \frac{\text{Dose Archéologique}}{\text{débit de dose}}$$

1.2. Dose Archéologique

La RPE sert uniquement à estimer la dose de radiation absorbée (D) par l'échantillon au cours du temps. Elle constitue un moyen de dosimétrie au même titre que la TL. La détermination de la dose par les deux techniques se réalise suivant le même principe. On procède comme suit:

- Le signal de l'échantillon naturel (c.-à-d. non irradié artificiellement) est mesuré en premier lieu et l'on vérifie qu'il satisfait à un certain nombre de critères de sélection.
- Si l'échantillon convient, plusieurs parties aliquotes de celui-ci sont irradiées à des doses croissantes de rayonnements gamma ou bêta.
- Les échantillons irradiés sont stockés avec l'échantillon naturel à une certaine température durant un temps déterminé pour permettre la disparition des centres paramagnétiques les moins stables.
- Après stabilisation, l'échantillon naturel et les aliquotes irradiées sont mesurés dans des conditions normalisées. On porte ensuite l'intensité du signal RPE en fonction de la dose pour obtenir la courbe de croissance propre à l'échantillon.
- L'extrapolation de cette courbe à intensité nulle fournit la dose absorbée par l'échantillon au cours de son histoire géologique ou archéologique.

Divers types d'extrapolations existent. La plus simple est l'extrapolation linéaire. Celle-ci exige de se trouver loin des limites de saturation du signal (n^{bre} d'électrons piégés petit face au n^{bre} de pièges disponibles).

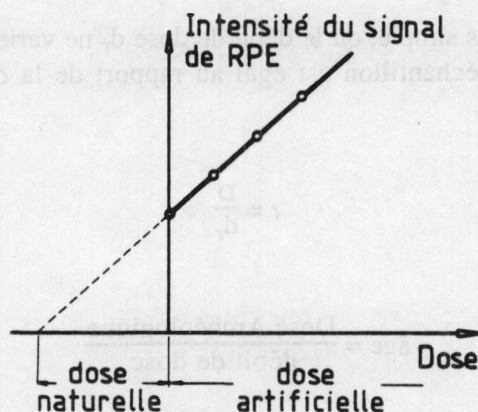


Fig. 1-4 Extrapolation linéaire de la dose archéologique à partir de la courbe de réponse à la dose propre à l'échantillon.

$$\text{Abscisse à l'origine} = -\frac{b}{a}$$

$$\text{Dose Archéologique} = \frac{\text{Intensité RPE Naturelle}}{\text{Intensité RPE/Unité de Dose}}$$

Si on est proche de la saturation, il faut recourir à une extrapolation de type exponentiel (voir Fig 1-5). Notons qu'il est parfois observé une période d'induction, c'est la supralinéarité (Aitken, 1974; Fleming, 1979).

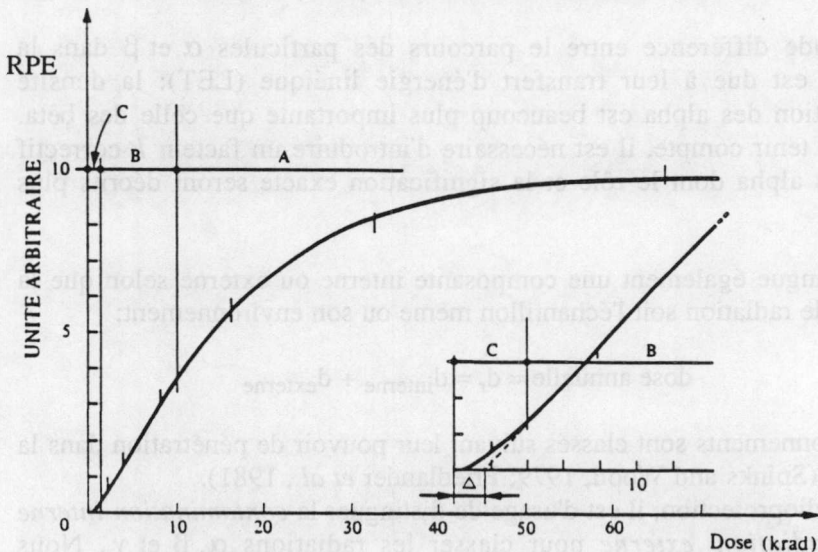


Fig. 1-5 Courbe schématique de la réponse du signal RPE en fonction de la dose. Dans la région A, le signal est saturé et ne croît pas linéairement avec la dose. Cinétique d'ordre 1, exponentielle du type $(1 - e^{-\lambda D})$. Dans la région B, le signal croît linéairement avec la dose. Dans la région C, représentée agrandie à l'intérieur de la figure, il y a *supralinéarité*. Une extrapolation linéaire simple sous estime la dose. Inspiré de: La Thermoluminescence, Lalou et Valladas, (1985).

La dose archéologique (DA) est parfois appelée dose équivalente (DE). Ce dernier terme est en réalité le plus approprié, car l'effet des diverses radiations naturelles (α , β , γ) est reconstitué à l'aide d'une source artificielle d'un seul type, en général gamma (^{60}Co , ^{137}Cs) ou plus rarement bêta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

1.3. Débit de dose naturel

Le débit de dose naturel dépend de la teneur en radio-isotope du minéral et de son environnement immédiat. Dans la calcite, il est de l'ordre de 2 mGy/an (0.2 rad/an). Il sera plus faible dans un cristal de quartz pauvre en radioisotope et plus élevé dans un zircon ou une monazite souvent très riche en uranium et en thorium.

Le débit de dose, d_r , ou dose annuelle se décompose en différents termes, suivant la nature des radiations impliquées: particules alpha, rayonnements bêta, radiations gamma et rayons cosmiques;

$$\text{dose annuelle} = d_r = k d_\alpha + d_\beta + d_\gamma + d_{\text{cos}}$$

La grande différence entre le parcours des particules α et β dans la matière est due à leur transfert d'énergie linéique (LET): la densité d'ionisation des alpha est beaucoup plus importante que celle des bêta. Pour en tenir compte, il est nécessaire d'introduire un facteur k correctif pour les alpha dont le rôle et la signification exacte seront décrits plus loin.

On distingue également une composante interne ou externe selon que la source de radiation soit l'échantillon même ou son environnement:

$$\text{dose annuelle} = d_r = d_{\text{interne}} + d_{\text{externe}}$$

Les rayonnements sont classés suivant leur pouvoir de pénétration dans la matière (Spinks and Wood, 1979; Friedlander *et al.*, 1981).

En radioprotection, il est d'usage de distinguer la *contamination interne* de l'*irradiation externe* pour classer les radiations α , β et γ . Nous pouvons faire de même pour un échantillon de calcite et déterminer la contribution relative des différentes espèces de radiation à la dose suivant que leur origine soit interne ou externe.

1.3.1. Dose annuelle interne

Si l'on considère la « *contamination interne* » de l'échantillon par des radioisotopes inclus dans son réseau cristallin, on peut en première approche négliger l'effet des gamma qui s'échappent sans interaction avec l'échantillon s'il est de petite taille. Par contre les rayonnements bêta ont un parcours moyen de quelques millimètres (2-3 mm) et les particules alpha de quelques microns ($\leq 15 \mu\text{m}$). Ils dissiperont donc quasiment toute leur énergie au coeur de l'échantillon. Leur probabilité d'interaction

élevée avec la matière explique leur contribution importante à la dose annuelle interne.

$$d_{\text{interne}} = k d_{\alpha} + d_{\beta}$$

1.3.2. Dose annuelle externe

$$d_{\text{externe}} = d_{\beta} + d_{\gamma} + d_{\text{cos}}$$

Dans l'estimation de la dose annuelle externe la contribution des alpha est négligeable. Du fait de leur faible parcours ($\leq 15 \mu\text{m}$), seul les alpha émis dans une mince pellicule de sédiments autour de l'échantillon affecteront sa surface. Celle-ci peut d'ailleurs s'éliminer facilement par attaque à l'acide.

La contribution bêta est également faible dans la mesure où elle ne concerne qu'une zone de quelques millimètres autour de l'échantillon. Elle pourra être relativement importante si l'échantillon est mince (coquille de mollusque), mais sera négligeable pour un échantillon épais et de gros volume (massif stalagmitique).

La contribution principale de la dose annuelle externe provient des rayons gamma émis par les impuretés radioactives présentes dans les sédiments environnants. Au-delà d'un rayon de 30 cm, leur contribution diminue fortement d'une part car ils sont absorbés par les sédiments et d'autre part car leur intensité décroît en fonction du carré de la distance.

Les gamma primaires d'énergie élevée interagissent avec l'échantillon par effet Compton si le matériau renferme des éléments légers. Les gamma secondaires de basse énergie issus d'effets Compton successifs libèrent finalement leur énergie dans la matière par effet photoélectrique.

Si l'échantillon contient des éléments lourds, cette dernière composante peut être prépondérante. Cet aspect est souvent négligé dans la littérature (J. Ladrière, *communication personnelle*).

La contribution des rayons cosmiques est la plus faible. Elle est négligeable si l'échantillon est enfoui assez profondément.

1.3.3. Calcul et mesure du débit de dose naturel

A partir des teneurs en impuretés radioactives de l'échantillon et des sédiments qui l'entourent, il est possible de calculer (Bell, 1976, 1977, 1979) le débit de dose interne et externe.

On peut aussi mesurer l'activité de l'échantillon et des sédiments sur une chaîne de comptage à bas niveau et la convertir en dose annuelle à l'aide d'une courbe de calibration.

Une autre façon de procéder consiste à mesurer *in situ* le débit de dose au moyen de dosimètres TL ou d'un spectromètre gamma (scintillateur NaI, ou détecteur semi-conducteurs de type Ge-Li).

1.4. Importance du facteur d'efficience alpha (k)

La densité d'ionisation des particules alpha est beaucoup plus élevée que celle des rayonnements bêta. La loi de Bethe la quantifie en fonction de la charge et de la vitesse de la particule. La densité d'ionisation ($\sim$ LET) augmente au fur et à mesure que les alpha ralentissent dans la matière et atteint son maximum juste avant leur immobilisation. Ce phénomène est illustré par les courbes de Bragg (voir Fig. 1-6).

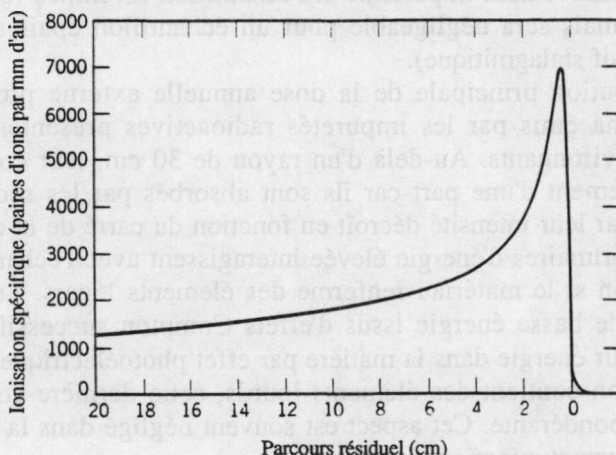


Fig. 1-6 Courbe de Bragg: transfert d'énergie linéique ($-\frac{dE}{dx}$) en fonction de la distance (x) restant à parcourir par une particule alpha avant son arrêt complet. Extrait de Friedlander *et al.* (1981).

A dose égale, l'échantillon est moins sensible aux alpha qu'aux gamma. Les premiers produisent moins de défauts paramagnétiques stables que les derniers.

On appelle sensibilité à un type de radiation la pente à l'origine de la courbe de réponse à la dose de l'intensité du signal RPE. La

radiosensibilité d'un signal RPE (ESR I/Dose) s'exprime en unité arbitraire par Gray (a.u./Gy).

Le facteur k est simplement défini comme le rapport des sensibilités alpha et gamma de l'échantillon.

$$k = \frac{\text{ESR I / Dose}_\alpha}{\text{ESR I / Dose}_\gamma} = \frac{\text{pente } \alpha}{\text{pente } \gamma}$$

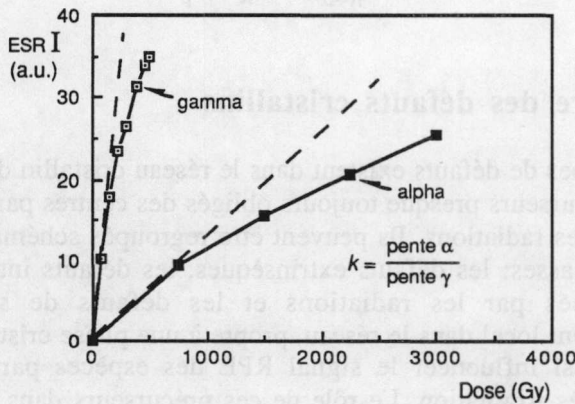


Fig. 1-7 La réponse du signal RPE [ESR I (a.u.)] à la dose (Gy) est plus faible pour les alpha que pour les gamma. Le facteur k se détermine en faisant le rapport des pentes à l'origine.

La connaissance du facteur k est indispensable pour évaluer la contribution des particules alpha au débit de dose exprimé sous forme de dose gamma équivalente. En effet, le calcul de la dose annuelle, tel qu'il a été présenté, tient compte de façon générale de tous les types de radiations (α , β , et γ). Or la dose archéologique (DA) a été déterminée par extrapolation de résultats obtenus avec *un seul et unique type* de radiation, le plus souvent des gamma.

Il ne s'agit donc pas de la véritable dose absorbée provenant de tous les types de radiations naturelles (α , β , et γ), mais seulement d'une dose gamma artificielle considérée comme équivalente. D'où l'appellation plus juste de *dose équivalente* (DE).

L'introduction de la notion de facteur k dans l'expression de la dose annuelle est nécessaire pour le calcul des effets cumulés de doses de rayonnements de nature différente en les exprimant chacune sous la forme d'une dose gamma équivalente:

$$d_{\gamma(\text{eq})} = k_\alpha d_\alpha + k_\beta d_\beta$$

Le facteur k est inférieur à 1 pour les alpha (efficacité de formation des centres paramagnétiques inférieure à celle des gamma) et est égal à 1 pour les bêta (efficacité de formation des centres paramagnétiques identique à celle des gamma). On peut donc restreindre l'usage du facteur k aux alpha seuls et simplifier l'expression précédente lors du calcul du débit de dose interne:

$$d_{\gamma(\text{eq})} = k d_{\alpha} + d_{\beta}$$

1.5. Nature des défauts cristallins

Plusieurs types de défauts existent dans le réseau cristallin d'un solide. Ce sont les précurseurs presque toujours obligés des centres paramagnétiques induits par les radiations. Ils peuvent être regroupés schématiquement en 4 grandes classes: les défauts extrinsèques, les défauts intrinsèques, les dégâts causés par les radiations et les défauts de surface. Leur environnement local dans le réseau, propre à une phase cristalline donnée, pourrait aussi influencer le signal RPE des espèces paramagnétiques formées après irradiation. Le rôle de ces précurseurs dans la genèse des centres paramagnétiques présents dans la calcite irradiée et leurs influences mutuelles sont schématisés à la Fig. 1-8.

- Les défauts extrinsèques sont engendrés par les impuretés (atomes, ions ou molécules) étrangères à la combinaison chimique de base qui créent une distorsion locale du réseau si leur dimension et leur charge sont différentes de celles des autres constituants.
- Les défauts intrinsèques, comme les vacances et les atomes (ou ions) en position interstitielle apparaissent sans que soit nécessairement survenue une modification de la composition chimique initiale du solide. Il s'agit de véritables défauts de structure du réseau: ce sont des anomalies de construction de l'édifice cristallin. Ils sont présents dans tous les cristaux, mêmes les plus purs chimiquement. Les imperfections de ce type sont très variées. Manifestement, le mode de synthèse du carbonate de calcium, les processus de croissance cristalline et la température à laquelle se forment les échantillons jouent un rôle important dans la nature des défauts cristallins intrinsèques.

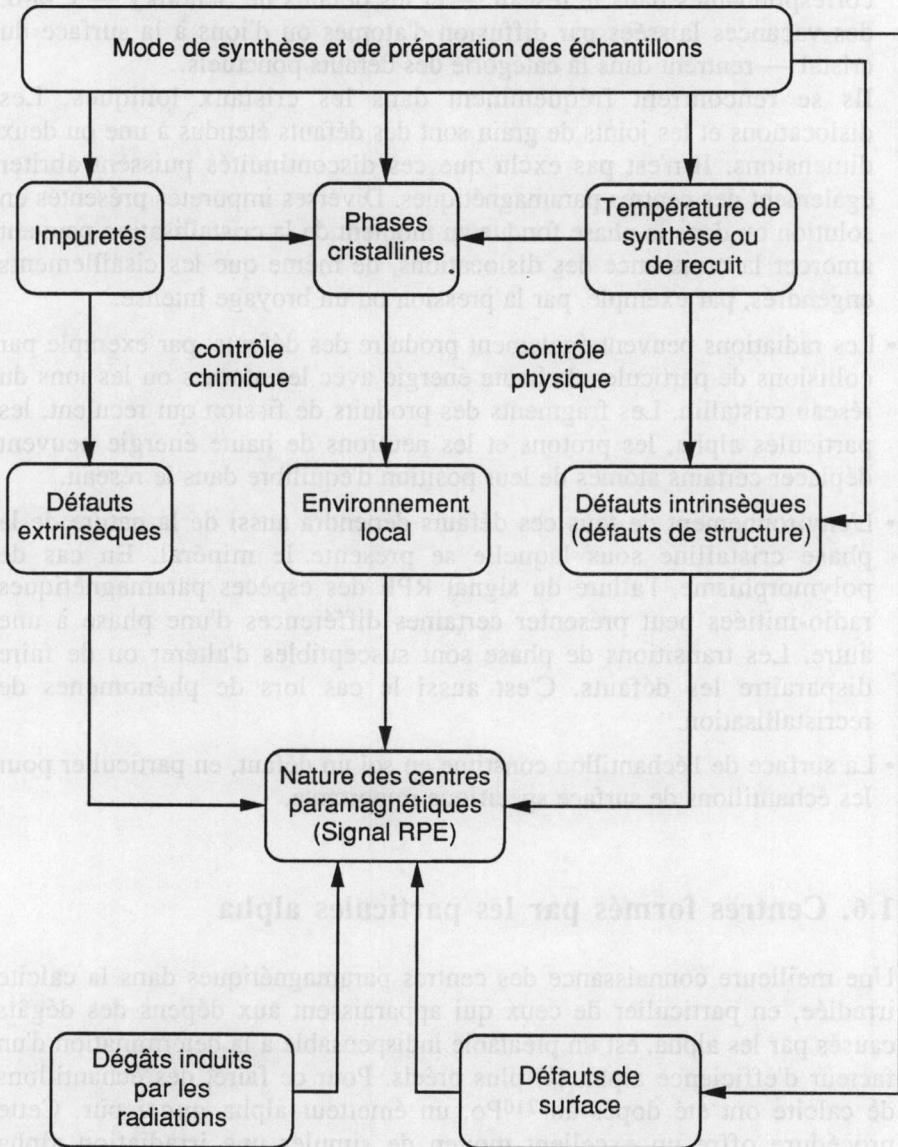


Fig. 1-8 Les paramètres déterminant la nature et la stabilité des centres paramagnétiques dans la calcite irradiée agissent simultanément. Leurs interactions sont complexes.

Ceux-ci peuvent être ponctuels ou au contraire étendus à des directions et des plans privilégiés du réseau. Les défauts de Frenkel — c.-à-d. des ions ou des atomes en position interstitielle associés à des vacances correspondantes dans le réseau — et les défauts de Schottky — c.-à-d. des vacances laissées par diffusion d'atomes ou d'ions à la surface du cristal — rentrent dans la catégorie des défauts ponctuels.

Ils se rencontrent fréquemment dans les cristaux ioniques. Les dislocations et les joints de grain sont des défauts étendus à une ou deux dimensions. Il n'est pas exclu que ces discontinuités puissent abriter également des centres paramagnétiques. Diverses impuretés présentes en solution ou dans la phase fondue au moment de la cristallisation peuvent amorcer la croissance des dislocations, de même que les cisaillements engendrés, par exemple, par la pression ou un broyage intense.

- Les radiations peuvent également produire des défauts, par exemple par collisions de particules de haute énergie avec les atomes ou les ions du réseau cristallin. Les fragments des produits de fission qui reculent, les particules alpha, les protons et les neutrons de haute énergie peuvent déplacer certains atomes de leur position d'équilibre dans le réseau.
- L'environnement de tous ces défauts dépendra aussi de la nature de la phase cristalline sous laquelle se présente le minéral. En cas de polymorphisme, l'allure du signal RPE des espèces paramagnétiques radio-initiées peut présenter certaines différences d'une phase à une autre. Les transitions de phase sont susceptibles d'altérer ou de faire disparaître les défauts. C'est aussi le cas lors de phénomènes de recristallisation.
- La surface de l'échantillon constitue en soi un défaut, en particulier pour les échantillons de surface spécifique importante.

1.6. Centres formés par les particules alpha

Une meilleure connaissance des centres paramagnétiques dans la calcite irradiée, en particulier de ceux qui apparaissent aux dépens des dégâts causés par les alpha, est un préalable indispensable à la détermination d'un facteur d'efficacité alpha (k) plus précis. Pour ce faire, des échantillons de calcite ont été dopés au ^{210}Po , un émetteur alpha *quasi* pur. Cette procédure offre un excellent moyen de simuler une irradiation alpha interne et de s'affranchir des effets de surface liés aux irradiations alpha externes.

Les dopages ont été réalisés non seulement par précipitation, mais aussi par croissance cristalline. Les spectres RPE réalisés à partir d'un monocristal permettent de retirer des informations inaccessibles sur des

poudres et sont donc indispensables à l'identification des centres induits spécifiquement par les particules alpha dans la calcite.

1.7. Autres paramètres à contrôler

Afin de faire la part exacte entre les effets imputables aux particules alpha et aux rayonnements gamma, il importe d'éviter toute fluctuation incontrôlée d'autres paramètres qui pourraient perturber les phénomènes étudiés. Il convient d'accorder un soin tout particulier :

- à la reproductibilité des conditions opératoires de synthèse des échantillons
- au contrôle de la phase cristalline: calcite, aragonite, vatérite
- au rôle joué par les impuretés: anions, cations et composés organiques.

pondres et sont donc indispensables à l'identification des centres induits spécifiquement par les particules alpha dans la ciste.

1.7. Autres paramètres à contrôler

Afin de faire la part exacte entre les effets inhérents aux particules alpha et aux rayonnements gamma, il importe d'éviter toute fluctuation incontrôlée d'autres paramètres qui pourraient perturber les phénomènes étudiés. Il convient d'accorder un soin tout particulier :

- à la reproductibilité des conditions opératoires de synthèse des échantillons
- au contrôle de la phase cristalline, calcin, stœchiométrie, etc.
- au rôle joué par les impuretés, additifs, canons et composés organiques.

Chapitre 2

2. Aspect expérimental

2.1. Synthèse du carbonate de calcium

Les mécanismes de précipitation du carbonate de calcium sont complexes. Le choix des conditions opératoires ainsi que la présence d'impuretés influencent les processus de cristallisation et privilégient la formation d'une variété cristalline plutôt que d'une autre : calcite, aragonite et vaterite (Dekeyser et Degueldre, 1950; Wray et Daniels, 1957).

La formation des centres paramagnétiques au cours de l'irradiation du carbonate de calcium est très sensible à la structure du solide. Le mode de préparation du carbonate de calcium a des conséquences importantes sur la nature et les caractéristiques des centres paramagnétiques radio-initiés. Ainsi, une modification mineure dans un mode opératoire de précipitation se traduit souvent par des changements considérables dans l'allure des spectres RPE du carbonate de calcium irradié.

L'incorporation d'impuretés choisies et l'obtention d'une variété cristalline déterminée se heurtent à de nombreuses difficultés. En particulier lorsqu'il s'agit de faire croître des monocristaux de calcite dopés avec un émetteur alpha atteignant une taille suffisante et présentant une morphologie correcte pour être étudiés.

Des échantillons mono et polycristallins de calcite synthétique contenant divers solutés (anions, cations, acides humiques) dopée ou non au ^{210}Po ont été préparés afin d'étudier l'influence des impuretés et de la nature des rayonnements ionisants dans la formation des centres paramagnétiques radioinduits. Les modes opératoires sont décrits ci-après.

2.1.1. Calcite pure

La synthèse de la calcite polycristalline est basée sur les travaux de Wray et Daniels (1957).

Mode opératoire 1

Dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 200 ml de CaCl_2 0.1 M (Merck art. 2382, pa) (ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 M) soumis à forte agitation, on ajoute goutte à goutte (4 ml/min), à température ambiante, 20 ml de Na_2CO_3 1 M (Merck art. 6392, pa). Le précipité est laissé en contact avec la solution mère pendant 15 h à température ambiante pour assurer une digestion suffisante et la conversion de la vaterite et de l'aragonite, plus solubles, en calcite. Il est ensuite porté à ébullition (reflux, 3 h) pour achever le processus de vieillissement. Après refroidissement à température ambiante, le précipité est essoré (fritté G4 ou G3) et rincé avec 1 l d'eau désionisée (appareil Milli R/Q, Millipore). Le précipité est finalement séché sous vide, à température ambiante, en présence de silicagel jusqu'à poids constant. On obtient ainsi environ 2 g de calcite pure dont la structure cristallographique est contrôlée par diffraction des RX.

2.1.2. Carbonate de calcium dopé avec divers cations

Les échantillons sont synthétisés par réaction du carbonate de sodium et du nitrate de calcium en présence du cation désiré sous forme de nitrate de façon à incorporer — en cas de coprécipitation complète — une teneur de 100 ppm en phase solide. Les cations coprécipités sont : Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} .

Mode opératoire 2

50 ml de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.4 M et 20 ml de solution contenant 10^{-2} g l^{-1} du cation désiré sous forme de nitrate sont introduits dans un erlenmeyer de 250 ml. Pour éviter l'hydrolyse des cations les moins solubles, le pH de la solution est abaissé à 2.8 par addition de HNO_3 . Après quoi, le carbonate de calcium est précipité à température ambiante en ajoutant rapidement 50 ml de Na_2CO_3 0.4 M à la solution contenue dans l'erlenmeyer. La valeur du pH final est de 10. L'erlenmeyer est alors équipé d'un réfrigérant et le précipité est porté à reflux durant 1 h 40 min. Le précipité est ensuite laissé au contact de la solution mère pendant 15 h pour digestion. Il est alors filtré (fritté G4) et rincé avec 2 litres d'eau déminéralisée puis

essoré. Il est finalement mis à sécher dans un dessiccateur sous vide en présence de silicagel jusqu'à poids constant. On obtient environ 2 g de CaCO_3 dopé.

L'examen par diffraction des RX révèle que les précipités ainsi obtenus sont des mélanges de calcite et d'aragonite à l'exception des échantillons dopés au Co^{2+} (calcite pure) et au Zn^{2+} (aragonite pure).

2.1.3. Calcite dopée aux acides humiques

Purification des acides humiques

Les acides humiques sont extraits de sols alluviaux (anciennes prairies) provenant de Tourinne-La-Grosse (15 km au sud de Leuven, Belgique). L'extraction a été réalisée au Laboratoire de Microbiologie de l'UCL (Faculté des Sciences Agronomiques) en suivant une technique qui préserve l'activité enzymatique. Un échantillon de sol est traité avec un tampon phosphate 0.1 M (KH_2PO_4 / K_2HPO_4) auquel de l'EDTA a été ajouté (3% vol). La suspension est agitée durant 1 h à température ambiante, puis mise à reposer durant 18 h à 4°C. Le mélange est filtré et le filtrat est ajusté à pH 7. Les acides humiques sont précipités en ajoutant une solution saturée de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le précipité est dissout dans un tampon phosphate à pH 7, puis la solution est dialysée dans l'eau distillée. Après centrifugation (70 000 g, 30 minutes), le contenu du sac à dialyse est lyophilisé et l'on obtient des acides humiques sous forme de flocons bruns d'aspect luisant et satiné.

Mode opératoire 3

La voie à basse température (20°C) a été suivie pour éviter la dégradation éventuelle des acides humiques incorporés. La préparation de la calcite dopée aux acides humiques est identique à celle de la calcite pure (mode opératoire 1), à ceci près que le temps de digestion a été rallongé (24 h à la place de 15 h) pour compenser la suppression du reflux de 3 h à 100°C. On a pris soin également de remplacer le nitrate de calcium par le chlorure pour éviter d'incorporer des nitrates dans la calcite. Les acides humiques sont ajoutés à la solution de carbonate de sodium dans laquelle ils se dissolvent facilement (les acides humiques sont solubles en milieu basique et insolubles en milieu acide et neutre). Une quantité appropriée d'acides humiques (~ 20 mg) est dissoute dans 20 ml de Na_2CO_3 1 M (Merck pa). Cette solution est ajoutée goutte à goutte (5 à 10 min.) à 200 ml de CaCl_2 0.1 M (Merck pa) sous forte agitation à température ambiante. Les humates coprécipitent avec le carbonate de calcium. Le

précipité est laissé en contact avec la solution mère pendant 24 h. Il est alors filtré et rincé soigneusement à l'eau déminéralisée (Milli R/Q). Il est finalement mis à sécher dans un dessiccateur sous vide en présence de silicagel jusqu'à poids constant. La diffraction des rayons X pratiquée sur les échantillons dopés révèle la présence de petites quantités de vaterite. Il est cependant difficile d'en estimer de façon précise la teneur exacte. La quantité d'acides humiques incorporée effectivement est mesurée, après dissolution de la calcite dopée, par oxydation avec du dichromate de potassium dans l'acide sulfurique et titrage en retour de l'excès de réactif avec le sel de Mohr. L'incorporation est quantitative.

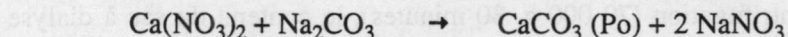
Pour contrôler les échantillons dopés aux acides humiques, des échantillons de calcite pure (blancs) ont été synthétisés selon le même mode opératoire sans addition d'acides humiques.

2.1.4. Dopages au ^{210}Po

• Coprécipitation du ^{210}Po avec CaCO_3

Mode opératoire 4

Le ^{210}Po est incorporé au carbonate de calcium par coprécipitation:



Le carbonate de calcium dopé au ^{210}Po est préparé en mélangeant des solutions contenant le nitrate de calcium et le carbonate de sodium, le dernier en léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique. Lors de la préparation d'une quantité typique de 2 g de CaCO_3 , 20 μCi de ^{210}Po en solution HNO_3 3N sont préalablement ajoutés à la solution de nitrate de calcium immédiatement avant la précipitation. Le précipité contenu dans un erlenmeyer est chauffé à reflux pendant 1.5 h. Après digestion (~ 16 h) il est rincé à l'eau froide (500 ml d'eau déminéralisée versée par petites fractions) et finalement séché sous vide sur silicagel durant 2 jours. Tous les réactifs utilisés sont des produits pour analyse.

La quantité de ^{210}Po incorporé dans la poudre est estimée en comparant l'activité initiale de la solution mère de ^{210}Po et l'activité résiduelle des eaux de filtrat et de lavage (l'adsorption du ^{210}Po sur les parois des récipients utilisés au cours de la synthèse est négligée). L'activité des solutions est déterminée par spectrométrie alpha au moyen d'un détecteur à barrière de surface après dépôt préalable du ^{210}Po sur une feuille d'argent. Quelques semaines après la synthèse de l'échantillon un signal RPE est détecté et croît régulièrement.

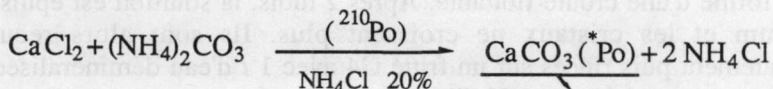
Les échantillons destinés à l'irradiation gamma externe sont synthétisés selon une procédure identique, mais en absence de polonium. Ils servent de *blancs*. Ils sont ensuite exposés au ^{60}Co .

• Adsorption du ^{210}Po à la surface de calcite synthétique

Certains échantillons de calcite pure et dopée aux acides humiques ont été traités en surface avec une solution de ^{210}Po hydrolysée pour réaliser une irradiation alpha externe. Le procédé d'adsorption en surface est décrit au paragraphe traitant des irradiations alpha externes.

• Dopage interne de monocristaux de calcite au ^{210}Po

Des monocristaux de calcite dopés au ^{210}Po sont obtenus par une adaptation de la méthode de Gruzensky (1967). Le carbonate de calcium est formé aux dépens de vapeurs de carbonate d'ammonium et d'une solution de chlorure de calcium saturée en chlorure d'ammonium en présence de ^{210}Po .



La vitesse de précipitation est contrôlée d'une part par l'introduction progressive du carbonate d'ammonium par voie gazeuse et d'autre part par la présence de NH_4Cl qui augmente la solubilité de CaCO_3 en tamponnant le pH du milieu. Dans ces conditions la croissance cristalline est très lente, ce qui favorise la formation de cristaux et l'incorporation homogène du ^{210}Po au sein du réseau.

Mode opératoire 5

La croissance cristalline de la calcite en présence de polonium s'effectue à température ambiante et à pression normale. Le milieu de cristallisation est une solution aqueuse de 150 g contenant 20% de NH_4Cl et 2% de CaCl_2 . Dans un erlenmeyer de 300 ml, 30 g de NH_4Cl (Merck 1145, *pa*) et 4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Merck 2382, *pa*) sont dissous à l'aide de 116 ml d'eau déminéralisée (1.5 M Ω cm ; Milli R/Q ; Millipore). On y ajoute ensuite à la micropipette 800 μl de solution de ^{210}Po , HNO_3 3N (Amersham, PDS1: 0.6 $\mu\text{Ci}/\mu\text{l}$ $\sim 2.10^4$ Bq/ μl).

L'erlenmeyer est fermé à l'aide d'un tube à dessiccation rempli de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (UCB 1140, *pa*) (voir Fig. 2-1).

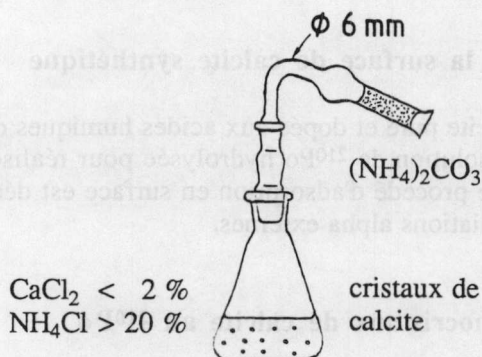


Fig. 2-1 Dispositif utilisé pour la croissance de monocristaux dopés au ^{210}Po .

Après une semaine des cristaux sont déjà visibles. Ils se développent en 1 ou 2 mois sur les parois du récipient, ainsi qu'à la surface de la solution sous forme d'une croûte flottante. Après 2 mois, la solution est épuisée en calcium et les cristaux ne croissent plus. Ils sont alors recueillis délicatement puis rincés sur un fritté G4 avec 1 l d'eau déminéralisée afin d'éliminer tout résidu de NH_4Cl .

Seuls les cristaux s'étant développés isolément sur les parois présentent une morphologie correcte (absence de macles) et sont utilisables pour la RPE. Ils ont été conservés à température ambiante pendant ~ 6 périodes (~ 2 ans) afin d'achever la croissance des centres paramagnétiques formés par la désintégration du ^{210}Po .

2.2. Irradiation et dosimétrie

2.2.1. Irradiation gamma

• Dispositif d'irradiation

Les échantillons de carbonate de calcium sont exposés aux rayonnements gamma dans la chambre d'irradiation panoramique au cobalt 60 du Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire de Louvain la Neuve. Au cours de ce travail, les sources de ^{60}Co ont été renouvelées. Certaines caractéristiques de l'irradiateur, dont le nombre et la position des sources, ont été modifiées à cette occasion.

L'irradiateur comporte trois sources de ^{60}Co ($E_\gamma = 1.17$ et 1.33 MeV) de 11 cm de longueur, enfermées dans trois cylindres en acier enfouis dans une cuve remplie de plomb. Pendant les irradiations, les sources émergent complètement du blindage de sorte que leur base soit à 13 cm au-dessus du niveau du sol. Les tubes contenant les échantillons (*kimble*®; $\varnothing = 7.5$ mm; hauteur = 32 mm) sont placés dans un support en plexiglass monté sur un carrousel mu électriquement. Les dimensions du porte-échantillons en plexiglass (rayon = 5.1 cm; hauteur = 3.4 cm) sont suffisantes pour assurer l'équilibre électronique au sein du solide irradié. Le mouvement de rotation régulier garantit une irradiation homogène. L'ensemble est disposé sur la perpendiculaire entre les sources 2 et 3 à une certaine distance (0 cm, 10 cm, et 20 cm) du centre des 3 sources et à une hauteur déterminée (55 mm ou 85 mm selon le tourniquet utilisé). L'activité totale des sources était de 443 TBq (12 kCi) le 25 octobre 1984 après leur dernier remplacement.

Certains échantillons ont été exposés à l'irradiateur panoramique au cobalt 60 (592 TBq; 16 kCi) de l'université de Cologne (Institut für Physikalische Chemie an der Universität zu Köln). Les échantillons étaient placés sur un support en aluminium au milieu des sources disposées en couronne et restaient immobiles. Les débits de dose des irradiateurs de Louvain-La-Neuve et de Cologne sont du même ordre de grandeur. Au moment des irradiations, ils avoisinaient 3.5 kGy h^{-1} aux positions où étaient exposés les échantillons. Les doses de Fricke s'étendent de 20 Gy à $\sim 7.5 \cdot 10^5$ Gy. Les échantillons sont habituellement irradiés à température ambiante.

• Dosimétrie chimique

Rappelons que la dose est la quantité d'énergie absorbée par unité de masse. Elle s'exprime en Gray ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$):

$$D = \frac{E}{m} \quad (2-1)$$

La dosimétrie est effectuée à l'aide du dosimètre chimique de Fricke. L'énergie absorbée par le dosimètre est déterminée à partir de la quantité d'ions ferriques formés par l'oxydation radio-induite des ions ferreux d'une solution aérée de sulfate ferreux ammoniacal dans l'acide sulfurique. Rappelons que le rendement radiochimique $G(x)$ d'une substance x est défini comme le nombre de moles $n(x)$ de cette substance formées pour une absorption d'énergie de 1 joule.¹

¹Cette nouvelle définition du rendement radiochimique est conforme au *Système International*. Précédemment G était défini comme le nombre de molécules transformées

$$G(x) = \frac{n(x)}{E} \quad (2-2)$$

Dans le dosimètre de Fricke, $G(\text{Fe}^{3+}) = 1.61 \mu\text{mol J}^{-1}$ (Fielden, 1982). La composition du dosimètre est la suivante (Spinks et Wood, 1976):

Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6 H ₂ O (Merck p.a.) :	0.40 g	(1.4 10 ⁻³ mol l ⁻¹)
H ₂ SO ₄ 95 %, d = 1.84 (Merck p.a.) :	22.00 ml	(4 10 ⁻¹ mol l ⁻¹)
NaCl (Merck p.a.) :	0.06 g	(1 10 ⁻³ mol l ⁻¹)
H ₂ O (tridistillée) :	porter à 1 litre	

L'eau tridistillée est remplacée par de l'eau ultra pure exempte de toute trace organique produite par un système de « polissage » *Milli-Q* (*Millipore*) à cinq étages de purification (charbon actif, résines échangeuses d'ions, cartouche « *Organex-Q* », ultra filtration), alimenté par de l'eau prétraitée par osmose inverse. La solution de Fricke (environ 1 ml) est introduite dans les mêmes tubes de verre (*kimble*) que ceux utilisés pour l'irradiation des échantillons de CaCO₃. Ils sont exposés aux gamma dans des conditions rigoureusement identiques (position, géométrie, volume, épaisseur des parois des tubes et du porte-échantillon).

Les ions ferriques formés sont dosés par spectrophotométrie UV (Dejehet, 1974; de Marneffe, 1974) avec un appareil Beckman Acta V:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{A}{\epsilon l} \quad (2-3)$$

où A , ϵ et l sont respectivement l'absorbance, le coefficient d'extinction molaire et la longueur du parcours optique dans la solution. L'absorbance est mesurée à 304 nm (λ_{max}). Le coefficient d'extinction molaire, $\epsilon(\text{Fe}^{3+})$, a été déterminé au laboratoire et vaut 2293 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ (Charifeh, 1985).¹ Le parcours optique des cellules en quartz est de 1 cm. Sachant que la masse spécifique ρ de la solution de Fricke est de 1.024 kg dm⁻³, et en utilisant les relations (2-1 à 2-3), la dose D_F absorbée par le dosimètre vaut:

$$D_F = \frac{A}{\epsilon \rho G(\text{Fe}^{3+})} = 265.09 A \text{ Gy} \quad (2-4)$$

pour une absorption d'énergie de 100 eV. Pour passer d'un système d'unité à l'autre, il suffit de se rappeler que:

$$\frac{1 \text{ molécule}}{100 \text{ eV}} = 0.1036 \frac{\mu\text{mole}}{\text{Joule}}$$

¹Littérature: $\epsilon(\text{Fe}^{3+}) = 2205 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Spinks et Wood, 1976).

La solution de Fricke est contenue dans des tubes identiques à ceux des échantillons fermés au moyen de bouchons en polyéthylène. Après les avoir rincés au moyen de la solution, ils sont remplis avec environ 1 ml de celle-ci. Les échantillons sont irradiés par groupe de quatre. Six séries d'irradiations sont effectuées à des temps d'irradiation croissants (100, 200, 300, 400, 500 et 600 sec). La pente de la droite fournit le débit de dose. La dosimétrie du 14/05/1985 est donnée à titre d'illustration. Le débit de dose I_0 est déterminé par régression linéaire (Fig. 2-2).

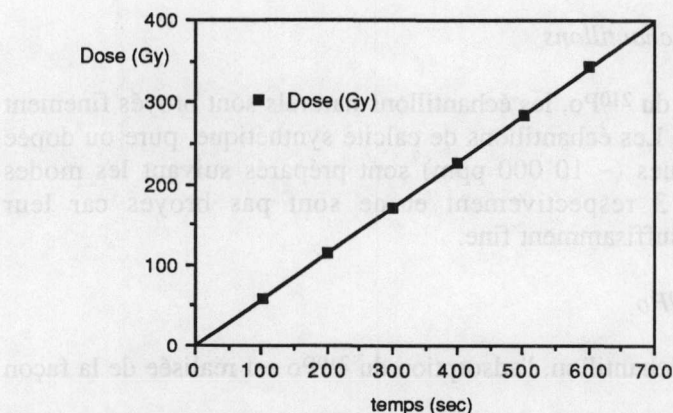


Fig. 2-2 Détermination du débit de dose. Le débit de dose, déterminé par régression linéaire, est égal à la pente de la droite ($I_0 = 2049 \text{ Gy h}^{-1}$).

L'activité des sources diminuant au cours du temps (la période du ^{60}Co est de 5.27 ans), le débit de dose au moment de l'irradiation des échantillons est actualisé en utilisant la formule suivante :

$$I_t = I_0 \exp(-0.011 t) \quad (2-5)$$

où I_t est le débit de dose actualisé, I_0 est le débit de dose au moment de la dosimétrie et t le temps écoulé depuis celle-ci. La dose n'est pas corrigée pour tenir compte de la différence d'absorption d'énergie entre le milieu aqueux et le carbonate de calcium. En effet, les formules de conversion habituellement utilisées pour les milieux organiques où les rayonnements interagissent principalement avec la matière par effet Compton ne sont plus valables pour les solides inorganiques de plus haute densité. L'effet photoélectrique des rayonnements secondaires (issus de l'effet Compton) devient alors prépondérant et croît avec la densité du milieu (J. Ladrière, *comm. pers.*). Cet aspect est souvent négligé.

2.2.2. Irradiation alpha

- **Dopage interne**

Le polonium est incorporé dans les échantillons soit par coprécipitation dans le cas des poudres (mode opératoire 4), soit au cours du processus de croissance cristalline pour les monocristaux (mode opératoire 5).

- **Enrobage externe**

- *Préparation des échantillons*

Avant l'adsorption du ^{210}Po , les échantillons naturels sont broyés finement au mortier d'agate. Les échantillons de calcite synthétique, pure ou dopée aux acides humiques ($\sim 10\,000$ ppm) sont préparés suivant les modes opératoires 1 et 3 respectivement et ne sont pas broyés car leur granulométrie est suffisamment fine.

- *Adsorption du ^{210}Po*

Selon le type de l'échantillon, l'adsorption du ^{210}Po est réalisée de la façon suivante.

1) Environ 75 mg de substance naturelle ou d'apatite synthétique contenus dans un tube à centrifuger de 15 ml sont mis en suspension avec 1 ml de Na_2CO_3 1M et agités de façon énergique. 55 μl de ^{210}Po en solution HNO_3 3N (Amersham, PDS1, $3,4 \cdot 10^4 \text{ Bq } \mu\text{l}^{-1}$) sont ensuite ajoutés à la suspension à l'aide d'une micropipette. Le ^{210}Po s'hydrolyse et s'adsorbe à la surface de la poudre. Après 1 h 30 min. l'échantillon est récupéré par centrifugation (centrifugeuse Covalin, rayon ~ 11 cm, vitesse $\sim 2500\text{-}3000$ rpm, temps ~ 1 min) et lavé 3 fois en utilisant des fractions de 5 ml d'eau désionisée produite par un appareil Milli R-Q (Millipore). En fin de rinçage, le pH vaut 7. L'échantillon est ensuite séché dans un dessiccateur sous vide en présence de silicagel. Après 5 jours il est transféré dans un tube de quartz *suprasyl* utilisé pour les mesures RPE.

2) 200 mg de calcite synthétique (pure ou dopée aux acides humiques) contenus dans un tube à centrifuger de 15 ml sont mis en suspension dans 5 ml de Na_2CO_3 1 M. On y ajoute ensuite 140 μl de ^{210}Po (HNO_3 3N) (Amersham PDS1, $3,5 \cdot 10^3 \text{ Bq } \mu\text{l}^{-1}$) et l'on agite la suspension vigoureusement. Après 45 min., la calcite est récupérée par essorage sur un fritté G4 en verre borosilicaté et lavée 3 fois avec 5 ml d'eau Milli R-Q puis séchée durant deux jours dans un dessiccateur sous vide, en

présence de silicagel. L'activité spécifique du ^{210}Po dans la seconde procédure est environ 10 fois moindre que dans la première.

• *Déposition du ^{210}Po sur Ag*

La quantité de polonium adsorbé est mesurée par comptage alpha après dissolution des échantillons dopés dans 200 ml de HCl 1 M et déposition spontanée sur disque d'argent. Plusieurs auteurs (Feldman and Frisch, 1956; Millard, 1963) ont amélioré le procédé qui peut atteindre 99.8% de rendement de récupération du polonium. Une modification du montage expérimental proposé par Flynn (1968) permet la déposition sur un seul côté du disque et permet de meilleures conditions de comptage. Le disque d'argent est monté dans un support de TEFLON pour masquer sa face arrière. Le disque est maintenu à l'horizontale dans la solution, juste au-dessus de l'agitateur magnétique, recouvert lui aussi de PTFE. Les récipients utilisés sont tous des erlenmeyers de 350 ml, en verre, à large col ($\varnothing \sim 45$ mm), surmontés d'un couvercle circulaire en plexiglass muni de deux orifices laissant passer uniquement le porte-disque en teflon et un thermomètre. On réduit ainsi fortement l'évaporation de la solution. Ceci évite des fluctuations trop importantes de la concentration en acide chlorhydrique et du niveau de la solution dans le récipient. Ces précautions sont nécessaires pour assurer la reproductibilité du processus de dépôt. L'échantillon pulvérulent est transvasé de façon quantitative dans l'erlenmeyer, puis on y ajoute 200 ml de HCl 1 N. Après dissolution, la solution agitée de façon continue est chauffée à 95-99°C.

Les disques d'argent ont un diamètre de 23.5 mm et une épaisseur de 0.5 mm. Ils sont usinés au tour à partir d'une feuille d'argent fin de 99.9% de pureté (Johnson, Matthey et Pauwels). Les plaques doivent être parfaitement planes pour obtenir une bonne résolution lors du comptage et des résultats reproductibles.

Avant la déposition, les plaques sont dégraissées par immersion dans l'acétone bouillant durant 50 minutes. Le film d'oxyde d'argent recouvrant leur surface est éliminé par complexation avec NH_3 . Pour ce faire, les plaques sont plongées dans une solution concentrée froide d'ammoniaque (25%, $d = 0.91$, Merck, pa) durant 2 h 30. Elles sont ensuite rincées à la pissette avec de l'eau Millipore, puis à l'acétone et séchées à l'air.

La déposition dure 25 h pour s'assurer qu'il ne reste plus de ^{210}Po en solution. Il est nécessaire d'éliminer toutes bulles d'air qui pourraient rester sous le disque et l'isoler de la solution. Pour éviter les vortex gênants il convient de ne pas dépasser 97-98°C et de ne pas agiter trop vite. Enfin, il faut maintenir un niveau suffisant de la solution dans l'erlenmeyer, en compensant les pertes dues à l'évaporation. Un rinçage

régulier des parois permet aussi d'éviter l'adsorption de ^{210}Po au niveau du col de l'erlenmeyer.

La déposition quantitative du ^{210}Po est contrôlée en immergeant, successivement, plusieurs plaques d'argent dans une même solution pour des durées de 25 h. Chaque fois, *quasi* toute l'activité se retrouve sur la première plaque. De plus, en fin de déposition spontanée, la verrerie ne présente plus d'activité décelable à l'aide de la sonde de contrôle utilisée pour la décontamination (scintillateur ZnS dopé Ag^+ : ratemeter DPM5 + probe AP2, Nuclear Instrument).

• Estimation du taux d'incorporation du ^{210}Po

Le taux d'incorporation du ^{210}Po dans les échantillons est déterminé par référence à l'activité d'un volume connu de la solution stock de polonium déposé de façon identique sur disque d'argent.

• Comptage alpha

Les comptages alpha sont réalisés au moyen d'un détecteur à barrière de surface au silicium (SSB Philips BPY 54-200 A) dont les principales caractéristiques sont les suivantes:

- surface utile: 200 mm^2
- profondeur de déplétion: $200 \mu\text{m}$
- résolution FWHM (Full Width at Half Maximum): 21 keV pour des particules alpha de 5.806 Mev.

Les mesures s'opèrent sous vide, à température ambiante et à l'abri de la lumière¹, dans une chambre de comptage étanche en aluminium usinée au laboratoire. La pression est maintenue en dessous de 10^{-2} torr (1.3 Pa) à l'aide d'une pompe rotative à deux étages (Edwards, EDM12, $11 \text{ m}^3/\text{h}$). En plus de la chambre abritant le détecteur, la chaîne de comptage comporte les éléments suivants: une alimentation haute tension Canberra modèle 3102 délivrant 40 Volt, un préampli EG&G Ortec modèle 142b et un ampli Canberra modèle 2011. Les spectres sont enregistrés au moyen d'un analyseur à 4000 canaux Canberra, modèle 8621, série 80 MCA.

• Estimation de la dose absorbée

La dose absorbée en un temps déterminé est estimée par la relation suivante (Spinks and Woods, 1976) :

¹Les semi-conducteurs SSB (Silicon Surface Barrier) sont photo-sensibles et doivent obligatoirement fonctionner à l'obscurité.

$$D = \frac{A_0 E_\alpha}{m \lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad 2-6$$

où :

$\frac{A_0}{m}$: activité spécifique ($\mu\text{Ci/g}$)

E_α : 5.3 Mev (^{210}Po)

λ : constante radioactive = $\frac{\ln 2}{T} = 5.8 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$

t : temps écoulé depuis l'opération de *coating*

2.3. Conditions de mesure RPE

Les spectres RPE sont enregistrés en bande X, à température ambiante, au moyen d'un spectromètre Bruker ER 200 tt. Un fréquence-mètre Hewlett-Packard 12.5 MHz 5216-A mesure la fréquence du klystron par l'entremise d'un diviseur de fréquence 1/1000 Hewlett-Packard 5260-A. Le champ magnétique est mesuré au moyen d'un magnétomètre à résonance nucléaire Bruker, type B-NM12. La fréquence de modulation est de 100 kHz.

Les intensités des raies sont mesurées à partir de la hauteur des pics enregistrés en première dérivée. Toutefois, dans le cas de l'étude consacrée aux acides humiques, les intensités données sont le produit de la hauteur du signal (enregistré en première dérivée) par le carré de la largeur de la raie (de pic à pic). Cette quantité est une estimation de la surface de la courbe d'absorption. Les intensités sont normalisées par rapport à une référence indépendante, une raie du Mn^{2+} dans une matrice de CaCO_3 synthétique (UCB 5468, précipité tout pur). La normalisation tient également compte du poids des échantillons et du gain d'amplification électronique du spectromètre. Tous les spectres RPE montrés sur les figures sont enregistrés à une puissance micro-onde de 2 mW, avec une amplitude de modulation de 0.5 gauss pic à pic. Les échantillons analysés sont contenus dans des tubes de quartz *suprasil* de 4 mm de diamètre.¹

La plupart des spectres sont des spectres de poudre, c.-à-d. des enveloppes des spectres de toutes les orientations possibles des centres paramagnétiques. Ils permettent de déterminer les valeurs principales de g

¹ Lorsque les tubes calibrés étaient indisponibles, on a pris soin de toujours utiliser le même tube pour relever les spectres d'une même série d'échantillons et assurer la meilleure reproductibilité possible des analyses.

et de A, mais ne fournissent aucune information sur l'orientation des radicaux dans le cristal. Seule l'étude sur monocristal permet la détermination complète des différents tenseurs impliqués dans les calculs des Hamiltoniens de spin nécessaires à la représentation théorique et à l'identification des centres paramagnétiques au moyen de la mécanique quantique. De nombreux auteurs ont discuté de la forme des spectres de poudre et du traitement des données obtenues à partir de monocristaux. Pour de plus amples informations, un ouvrage comme celui de Atkins et Symons (1967) peut être consulté.

Chapitre 3

3. Centres paramagnétiques induits par les rayonnements alpha et gamma

3.1. Le problème

Le faible pouvoir de pénétration des particules alpha dans la matière (voir tableau 3-1) est une entrave à une irradiation complète et uniforme d'un solide par voie externe.

Tableau 3-1: pénétration des particules alpha dans la matière pour des milieux de différentes densités.

Milieu	Masse volumique (g/cm ³)	Parcours	Energie initiale (Mev)	
air (1 bar)	10 ⁻³	40 mm	5.486	(†)
air (1 bar)	10 ⁻³	38 mm	5.3	(◇)
eau	1	38 μ m	5.3	(◇)
mylar	1.38 (#)	28 μ m	5.486	(†)
calcite	2.7	14 μ m	5.3	

(†) ²⁴¹Am, (Geary and Haque, 1976).

(◇) ²¹⁰Po, (de Carvalho and Yagoda, 1952).

(#) PET, (The Merck Index, 9th Ed., 1976, pp. 984, rub. 7351).

N.B.: 10 μ m = 1mg/cm² = 1 μ l / cm² (dans H₂O).

Pour réaliser une irradiation aussi homogène que possible de l'échantillon deux moyens sont envisageables:

- l'irradiation externe en couche mince au moyen d'une source alpha conventionnelle ou au cyclotron avec un faisceau ⁴He²⁺
- le dopage interne avec un émetteur alpha *quasi pur*.

3.1.1. Irradiation externe en couche mince

C'est la technique classique la plus répandue en thermoluminescence (Fleming, 1979). Elle a été mise au point par Zimmerman, (1970, 1972) et porte le nom de « *fine-grain technique* ». Elle consiste à déposer l'échantillon en couche mince (2-10 μm) et à l'irradier sous vide à l'aide d'une source constituée d'un émetteur alpha immobilisé lui aussi en film mince sur un support approprié. Des sources assez intenses de ^{241}Am ou de ^{242}Cm d'une activité de quelques millicuries sont souvent utilisées à cet effet. Le débit de dose de la source se mesure par thermoluminescence. Les temps d'irradiation sont plus longs pour la RPE que pour la TL, car les masses des échantillons à traiter sont plus importantes.

L'utilisation d'un accélérateur (cyclotron ou Van de Graaff) (Lyons, 1985) permet de moduler l'énergie des particules alpha incidentes et offre en plus un temps d'irradiation court. Tout comme pour l'irradiation externe à l'aide d'une source alpha l'échantillon doit se présenter sous la forme d'une couche mince.

3.1.2. Irradiation alpha interne

Ce type d'irradiation concerne des échantillons synthétiques. Plutôt qu'une irradiation superficielle, l'échantillon est dopé avec un émetteur alpha. L'intérêt majeur est l'irradiation homogène de l'échantillon.

La mesure de l'activité de l'échantillon ainsi préparé se fait par dissolution complète suivie du dépôt quantitatif de l'émetteur alpha en couche mince sur un support approprié. L'apparition des centres paramagnétiques est lente. Un signal RPE convenable n'est obtenu qu'après plusieurs mois. Ce qui implique une grande stabilité et un parfait fonctionnement du spectromètre RPE au cours de toute la durée des mesures. Le klystron et la diode de détection du spectromètre sont des éléments à durée de vie limitée, particulièrement sensibles, qui s'altèrent au cours du temps. L'étalonnage régulier du spectromètre est donc indispensable.

Remarque: Il est difficile de savoir si l'activité est réellement incorporée dans la masse de l'échantillon ou à sa surface. La répartition du ^{210}Po dans le cristal influence la croissance des centres paramagnétiques. Toute inhomogénéité du dopage aurait pour effet d'affecter leur concentration locale et par conséquent la valeur du facteur k .

3.1.3. Choix de l'émetteur alpha

Parmi les divers émetteurs alpha susceptibles d'être incorporés dans le réseau de la calcite, le polonium 210 nous a paru le plus adéquat.

C'est un émetteur alpha quasi pur: moins de 0.01% d'émission gamma (RX $\sim$ 60 kev). L'énergie des particules émises par le ^{210}Po est de 5.3 Mev. La période relativement courte du ^{210}Po (138.38 jours) permet de travailler avec de faibles quantités d'émetteur alpha tout en délivrant une dose importante en un temps assez court (voir formule 2-6 p 5). Ceci minimise le risque de contamination. C'est un avantage important par rapport aux émetteurs alpha transuraniens à longue période comme le plutonium, l'américium ou le curium qui posent un problème grave s'ils sont libérés par mégarde dans l'environnement.

La solubilité du polonium est faible dans une gamme de pH assez étendue ($\sim$ 4 – 10) (Haïssinsky, 1932a; 1961). Il présente une grande affinité pour la plupart des surfaces où il s'adsorbe aisément. Cette dernière propriété est importante dans le cas de la coprécipitation avec le carbonate de calcium.

3.2. Aspect expérimental

Le ^{210}Po est incorporé au carbonate de calcium par coprécipitation (mode opératoire 4). L'activité du ^{210}Po incorporé dans la poudre est déterminée par spectrométrie alpha après déposition spontanée sur un disque d'argent. Quelques semaines après la synthèse de l'échantillon un signal RPE est détecté et croît régulièrement. Les échantillons destinés à l'irradiation gamma au ^{60}Co sont synthétisés selon la même procédure en absence de polonium.

3.3. Résultats

3.3.1. Description et comparaison des spectres obtenus

Un spectre typique des centres induits par les alpha est présenté à la figure 3-1b. Il est intéressant de le comparer avec celui d'un échantillon naturel (plancher stalagmitique de la Caune de l'Arago, Tautavel, France, non broyé) (Fig. 3-1a) et avec celui d'un échantillon de carbonate de calcium préparé de façon identique, mais sans incorporation de ^{210}Po (Fig. 3-1c). Dans l'échantillon naturel (Fig. 3-1a) trois pics se superposent à une large raie (LR). Avec une amplitude de modulation de 10 Gauss, seule la large

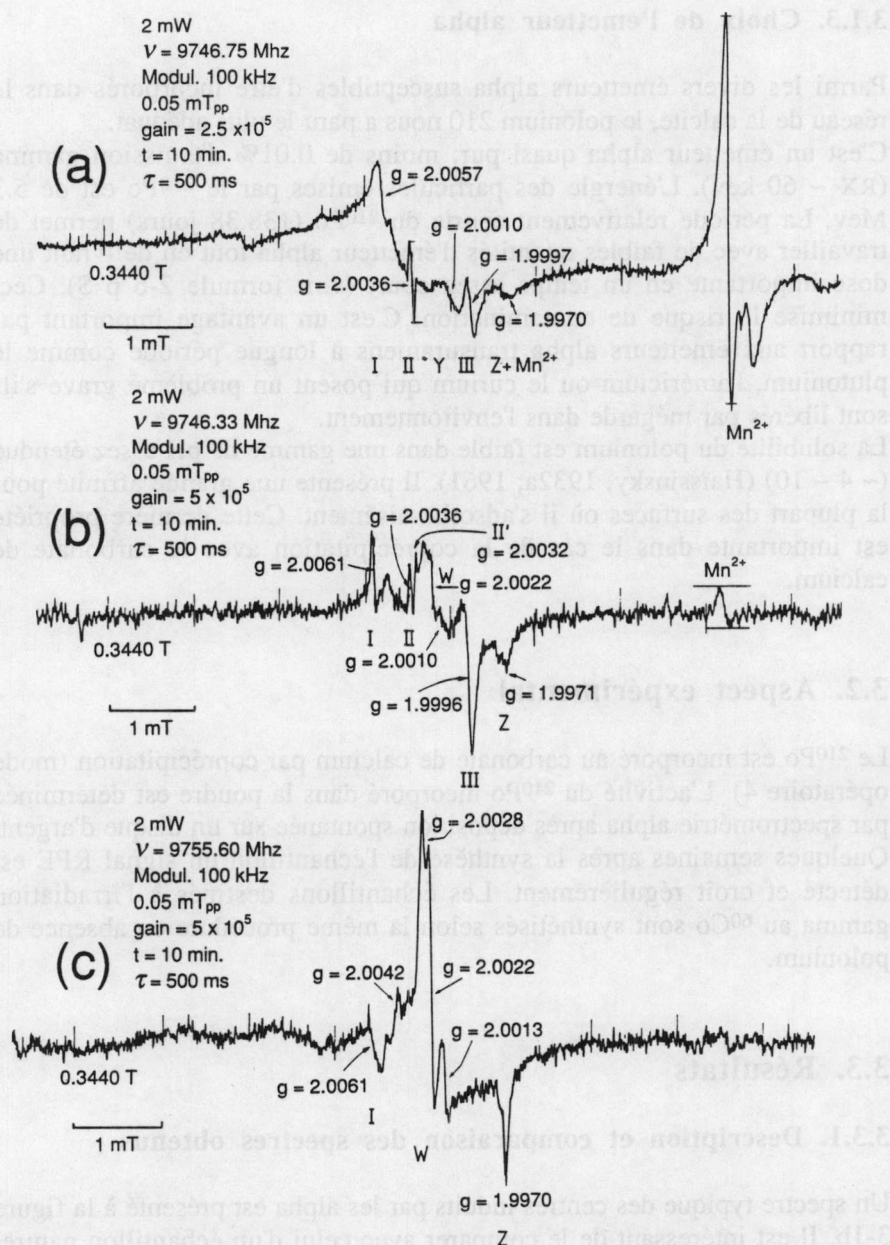


Fig. 3-1 Spectres RPE typiques de trois échantillons de CaCO_3 irradiés de façons différentes. (a) Echantillon de calcite irradiée naturellement (plancher stalagmitique de la Caune de l'Arage, Tautavel, France). (b) CaCO_3 synthétique irradié aux alpha par dopage au ^{210}Po . (c) CaCO_3 synthétique irradié aux gamma du ^{60}Co .

raie est visible. Les trois raies supplémentaires sont appelées I ($g = 2.0057$), II ($g = 2.0036$) et III ($g = 1.9997$) en outre, un massif de pics composites, Y, apparaît aux environs de $g = 2.0010$ ainsi qu'un creux Z à $g = 1.9970$.

Le spectre du carbonate de calcium dopé au ^{210}Po (Fig. 3-1b) comprend une large raie et d'autres raies plus fines qui s'y superposent: raie I à $g = 2.0061$; raie II à $g = 2.0036$, associée avec une nouvelle raie II', à $g = 2.0032$ et une raie III à $g = 1.9997$. Le creux Z se trouve à $g = 1.9971$. A l'endroit de la structure Y apparaît maintenant un motif légèrement différent, appelé W, entre $g = 2.0030$ et $g = 2.0010$.

Y, W, et Z correspondent probablement aux espèces CO_2^- et CO_3^{3-} identifiées respectivement par Marshall *et al.*, (1964) et par Serway et Marshall, (1967a,b). Le creux à $g = 1.997$ est bien isolé et correspond très nettement à une valeur de g de CO_2^- . L'espèce CO_3^{3-} peut occuper différentes positions dans le réseau (centre axial ou orthorhombique). L'espèce CO_3^- est la moins stable dans la calcite et disparaît rapidement après l'irradiation (Serway et Marshall, 1967a,b).

Tableau 3-2 Valeurs de g de quelques centres paramagnétiques dans la calcite.

Radical	Valeurs de g			Références
CO_2^- axial	$g_{\perp} = 1.9996$	$g_{\parallel} = 2.0032$		McMillan et Marshall, (1968)
CO_2^- ortho	$g_x = 2.0032$	$g_y = 1.9973$	$g_z = 2.0016$	Marshall <i>et al.</i> , (1964)
CO_3^{3-} axial	$g_{\perp} = 2.0031$	$g_{\parallel} = 2.0013$		Serway et Marshall, (1967a)
CO_3^{3-} ortho	$g_x = 2.0024$	$g_y = 2.0038$	$g_z = 2.0012$	Serway et Marshall, (1967b)
CO_3^- axial	$g_{\perp} = 2.0162$	$g_{\parallel} = 2.0051$		Serway et Marshall, (1967a)
CO_3^- ortho	$g_x = 2.0132$	$g_y = 2.0194$	$g_z = 2.0055$	Serway et Marshall, (1967b)
NO_3^{2-} axial	$g_{\perp} = 2.0066$	$g_{\parallel} = 2.0027$		Eachus et Symons, (1968)
	$(A_{\perp} = 34.2 \text{ G } A_{\parallel} = 66,8 \text{ G})$			

La raie I à $g = 2.0061$ est encadrée symétriquement par deux raies situées à une distance de 34,4 gauss. Il s'agit ici de l'espèce NO_3^{2-} décrite par Eachus et Symons (1968). La figure 3-2a montre l'accroissement de la hauteur des raies en fonction de la dose. Ces hauteurs ont été normalisées par rapport à une raie hyperfine du Mn^{2+} utilisée comme standard interne. Un effet de saturation est observé pour W, Z et la large raie (LR).

La figure 3-1c montre le spectre RPE d'un échantillon de carbonate de calcium, préparé de façon identique à l'échantillon précédent, mais sans incorporation de ^{210}Po . Celui-ci a été irradié aux gamma du ^{60}Co . Une

large raie (LR), une raie I à $g = 2.0061$, un creux Z à 1.9970 et la structure W située entre $g = 2.0030$ et 2.0010 sont présents. Les raies II, II' et III sont absentes. Le signal RPE tout entier s'estompe progressivement au cours du temps pour disparaître pratiquement après 3 mois. L'intensité des raies RPE produites par les gamma croît avec la dose (Fig. 3-2b): un effet de saturation débute à environ 300 - 400 Gy (30 - 40 krad), alors qu'il n'apparaît dans la calcite naturelle de la Caune de l'Arago qu'à environ 600 Gy (60 krad).

Lorsque l'on enregistre le spectre RPE en surmodulant le signal à 10 G_{pp} on constate que la valeur de g de la large raie (LR) varie d'un échantillon à l'autre:

- échantillon naturel : $g = 2.0038$
- échantillon alpha : $g = 2.0021$
- échantillon gamma : $g = 2.0007$

3.3.2. Recuits des échantillons irradiés aux alpha et aux gamma

Il est important de connaître la stabilité des centres paramagnétiques créés et de déterminer leur temps de vie moyen τ . En effet, seuls les centres à longue durée de vie conviennent à la datation. En outre, lors des irradiations au ^{60}Co des échantillons dont on détermine la paléodose, il apparaît des centres instables absents dans la calcite naturelle. Ces défauts s'estompent lentement, mais pour accélérer leur disparition, on recuit généralement les échantillons. La température et la durée de ce recuit doivent être déterminées avec soin pour éviter d'altérer les centres dont on mesure l'intensité afin de déterminer la paléodose. Yokoyama *et al.*, (1981) décrivent dans leurs expériences de recuit trois raies h_1 (2.0057), h_2 (2.0035) et h_3 (2.0007) que l'on peut comparer à nos raies I, II, et III. Yokoyama a observé dans ses recuits isochrones qu'au-delà de 120°C, h_2 et h_3 disparaissaient tandis que h_1 grandissait. Il explique ce comportement par un phénomène de transfert électronique entre pièges et utilise h_1 (2.0057) après recuit pour dater ses échantillons.

Nous avons vérifié si le carbonate de calcium synthétique irradié aux particules alpha et le blanc exposé aux rayonnements gamma se comportent de manière analogue. Les conditions opératoires sont celles de Yokoyama (*ibid.*). Un échantillon dopé au ^{210}Po et un autre simplement irradié au ^{60}Co sont recuits ensemble successivement à 80, 117, 140 et 180 °C pendant une durée de 24 h chaque fois. Les spectres RPE sont pris à chaque étape à la température ambiante.

Dans notre essai, nous n'avons pas observé le comportement décrit par Yokoyama (1981) mais une décroissance régulière de toutes les composantes du spectre RPE.

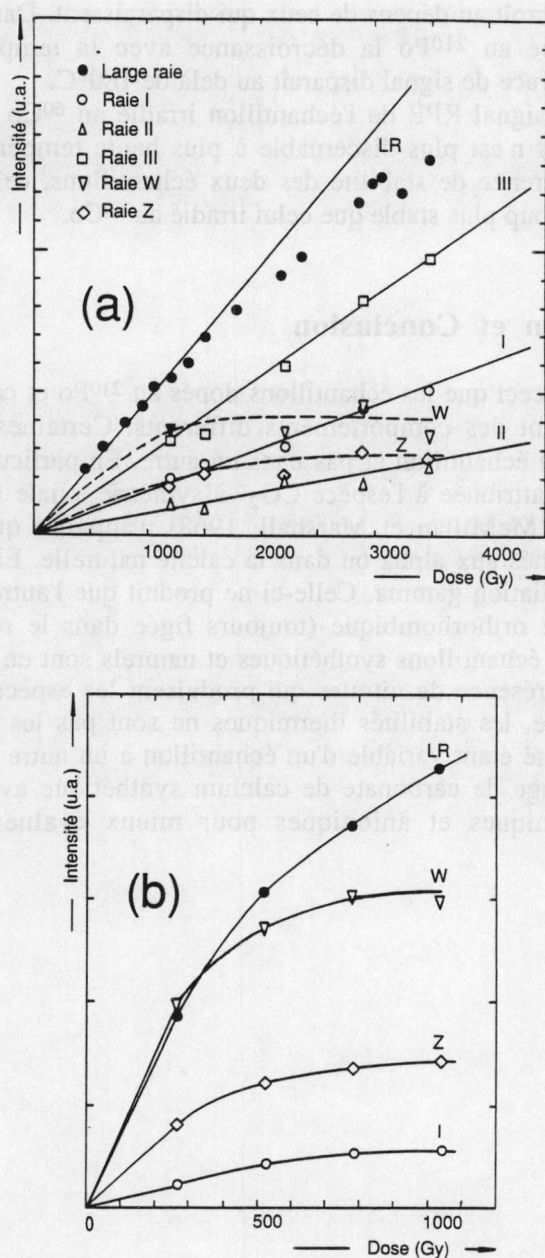


Fig. 3-2 Réponse du signal RPE en fonction de la dose dans deux échantillons de CaCO_3 synthétiques préparés de façon semblable. (a) Irradiation alpha par dopage au ^{210}Po . (b) Irradiation gamma au ^{60}Co de l'échantillon préparé à blanc.

Aucun signal ne croît au dépens de ceux qui disparaissent. Dans le cas de l'échantillon dopé au ^{210}Po la décroissance avec la température est régulière. Toute trace de signal disparaît au delà de 180°C .

Par contre, le signal RPE de l'échantillon irradié au ^{60}Co est à peine détecté à 80°C et n'est plus discernable à plus haute température. Ceci confirme la différence de stabilité des deux échantillons, celui dopé au ^{210}Po étant beaucoup plus stable que celui irradié au ^{60}Co .

3.4. Discussion et Conclusion

Il ressort de tout ceci que les échantillons dopés au ^{210}Po et ceux irradiés au ^{60}Co présentent des comportements différents. Certaines raies sont présentes dans un échantillon et pas dans un autre. En particulier, la raie III à $g = 1,9995$ attribuée à l'espèce CO_2^- à symétrie axiale (en rotation dans le réseau) (McMillan et Marshall, 1968) n'apparaît que dans les échantillons irradiés aux alpha ou dans la calcite naturelle. Elle n'est pas induite par l'irradiation gamma. Celle-ci ne produit que l'autre espèce de CO_2^- à symétrie orthorhombique (toujours figée dans le réseau). Les différences entre échantillons synthétiques et naturels sont en partie dues également à la présence de nitrates qui produisent les espèces NO_3^{2-} et NO_2^{2-} . En outre, les stabilités thermiques ne sont pas les mêmes. La teneur en impureté étant variable d'un échantillon à un autre nous avons entrepris le dopage de carbonate de calcium synthétique avec diverses impuretés cationiques et anioniques pour mieux évaluer leur rôle respectif.

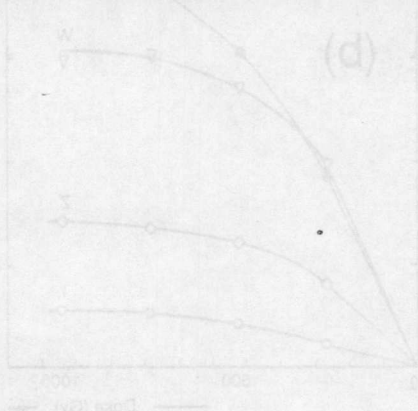


Fig. 3-1. Réponse du signal RPE en fonction de la dose d'irradiation gamma de deux échantillons de CaCO_3 synthétique préparés de façon semblable : (a) irradiation alpha par dopage au ^{210}Po , (b) irradiation gamma au ^{60}Co . La teneur en impureté est la même.

Chapitre 4

4. Effet des impuretés cationiques et anioniques

4.1. Le problème

4.1.1. Les impuretés et les centres paramagnétiques

La présence d'impuretés modifie la nature et la stabilité des centres paramagnétiques dans la calcite irradiée. Les anions se substituant à l'ion carbonate sont à l'origine du plus grand nombre de centres paramagnétiques observés dans la calcite naturelle.

Les radicaux anions d'arséniates (AsO_3^{2-}) (Serway and Marshall, 1966a), de phosphates (PO_3^{2-} , PO_4^{2-}) (Serway and Marshall, 1966b; Serway *et al.*, 1969; Bershov *et al.* 1968), de nitrates (Eachus and Symons, 1968), de sulfates (Marfunin, 1979), et de thiocarbonates (Marshall *et al.*, 1974) sont connus. Des anions de petite taille et isolés en position interstitielle tel F^- stabilisent aussi des espèces comme CO_2^- par transfert de charge (Marshall and McMillan, 1968).

Les cations de valence supérieure (Y^{3+} ; Marshall *et al.*, 1968) ou inférieure (Li^+ ; Bacquet *et al.*, 1975, 1977, 1980) à celle du calcium stabilisent les centres paramagnétiques en agissant comme compensateur de charge. Les cations de même charge que le calcium, mais de rayon très différent, induisent des perturbations locales dans le réseau et piègent à leur voisinage des électrons ou des trous générés au cours de l'irradiation du solide (Zn^{2+} ; Popescu and Grecu, 1973), (Pb^{3+} ; Popescu and Grecu, 1975) et (Mg^{2+} ; Barabas *et al.*, 1988).

Les impuretés sont nécessaires à l'existence de centres paramagnétiques stables. En leur absence, les électrons promus dans la bande de conduction se recombinent rapidement avec les défauts de charge correspondant dans la bande de valence et il n'y a pas d'interception donnant lieu à des centres paramagnétiques à temps de vie élevé. C'est notamment le cas dans le quartz *suprasyl* dont la grande pureté le rend presque insensible aux

radiations. Par ailleurs, certaines impuretés ont un pouvoir d'interception si important qu'elles modifient complètement la distribution des espèces paramagnétiques habituellement rencontrées. Leur rôle cesse alors d'être bénéfique et elles sont à l'origine d'interférences parfois très gênantes. C'est particulièrement le cas des nitrates dans le carbonate de calcium.

4.1.2. Les impuretés et la thermoluminescence

Les travaux de Medlin (1959, 1963) ont montré l'importance des ions de métaux de transition dans les processus de thermoluminescence de calcites artificielles irradiées. Certains ions comme Mn^{2+} et Pb^{2+} agissent comme des activateurs de luminescence, tandis que d'autres (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) se comportent comme des inhibiteurs. Les anions SO_4^{2-} et PO_4^{3-} seraient également des inhibiteurs de luminescence. Ces ions responsables de la thermoluminescence peuvent aussi bien intervenir dans les processus d'émission lumineuse que dans la stabilisation des défauts induits par les radiations.

4.1.3. Relations entre la RPE et la thermoluminescence

Contrairement à la TL, la RPE n'altère pas les centres présents. Les relations entre les observations obtenues par RPE et par TL sont complexes et ne sont pas toujours bi-univoques (Smart, 1988). En effet, un centre RPE ne correspond pas nécessairement à un seul centre TL et inversement. D'une part, un centre paramagnétique peut être responsable de plusieurs émissions de TL, tout comme un pic TL peut provenir de plusieurs centres paramagnétiques. D'autre part, les centres paramagnétiques observés par RPE ne donnent pas nécessairement lieu à un phénomène de thermoluminescence. Enfin, tous les centres TL ne sont pas forcément paramagnétiques ou donnent peut-être lieu à des centres qui échappent à la détection courante s'ils exigent des conditions de mesure RPE inhabituelles (très faible puissance et très basse T).

Nous avons sélectionné les ions suivants pour les incorporer par coprécipitation au carbonate de calcium:

- *cations*: activateurs de TL: Mn^{2+} , Pb^{2+}
 inhibiteurs de TL: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
 neutre: Zn^{2+}
 trivalents: Y^{3+} , La^{3+}
- *anions*: variés: PO_4^{3-} , F^- , NO_3^-

4.1.4. Les impuretés et la cristallisation du carbonate de calcium

La présence d'ions à l'état de trace peut influencer les processus de cristallisation et provoquer la formation d'une phase plutôt que d'une autre (Holland, 1966; Tsusue and Holland, 1966; Kitano, 1962a,b; Kitano *et al.*, 1976; Angus *et al.*, 1979). Les systèmes sont loin de l'équilibre thermodynamique et la précipitation est essentiellement régie par des mécanismes cinétiques. Des ions comme Zn^{2+} (Glasner and Weiss, 1980) et Mg^{2+} (Togari and Togari, 1955; Berner, 1975) peuvent induire la formation privilégiée d'aragonite, ralentir la croissance de la calcite ou ne s'incorporer dans celle-ci que dans des conditions très particulières.

4.2. Précipitation contrôlée de la calcite et de l'aragonite

Les concentrations des réactifs, leur ordre d'addition, le pH, la température de précipitation et de digestion, la vitesse d'addition des réactifs (et aussi d'agitation du milieu) et le temps de digestion des précipités, sont critiques si l'on désire obtenir une variété cristalline particulière du CaCO_3 : calcite, aragonite, ou vaterite.

Les travaux de Wray et Daniels (1957) et de Dekeyser et Degueldre (1950) mettent en évidence plusieurs facteurs dont la maîtrise est essentielle au contrôle de la précipitation du carbonate de calcium.

- Une température inférieure à 40°C favorise la formation de la calcite et de la vaterite, tandis qu'au dessus de 70°C , c'est l'aragonite qui se forme préférentiellement.
- Un accroissement du temps de digestion se révèle toujours favorable à l'obtention de la calcite.
- La recristallisation du précipité est favorisée si l'on débute la précipitation à une température peu élevée (température ambiante) et si l'on ne relève la température qu'en fin de digestion. En effet, la vitesse de transformation aragonite-calcite est plus élevée à basse température ($< 40^\circ\text{C}$) qu'à haute température ($> 70^\circ\text{C}$).
- Le choix de l'ordre d'addition semble déterminant. L'addition de Na_2CO_3 à $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (ou CaCl_2) permet de relever lentement le pH et de le maintenir à une valeur inférieure à celle de la précipitation des alcalino-terreux: Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} toujours présents dans les réactifs comme contaminants et qui favorisent la formation de germes d'aragonite (c'est particulièrement sensible pour le magnésium et le strontium).

4.3. Coprécipitation des impuretés

Les échantillons sont synthétisés par réaction de carbonate de sodium et de nitrate de calcium en présence du cation désiré sous forme de nitrate de façon à incorporer — en cas de coprécipitation complète — une teneur de 100 ppm en phase solide. Les cations coprécipités sont : Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . Les coprécipitations ont toutes été réalisées selon le mode opératoire N° 2. L'examen par diffraction des RX a révélé que tous les précipités obtenus de la sorte étaient des mélanges de calcite et d'aragonite à l'exception des échantillons dopés au Co^{2+} (calcite pure) et au Zn^{2+} (aragonite pure).

4.4. Résultats et commentaires

4.4.1. Dopages avec différents cations (mode opératoire N° 2)

Les précipités secs sont irradiés dans les mêmes conditions au ^{60}Co à une dose de 494 Gy (49.4 krad). Après irradiation, les spectres RPE sont enregistrés dans des conditions rigoureusement identiques. Ils sont présentés à la figure 4-1. On constate des variations importantes de la hauteur et de la largeur des raies. En présence de cobalt (calcite seule), les raies sont assez intenses, tandis qu'en présence de zinc (aragonite seule), elles sont à peine perceptibles. Les échantillons dopés avec les autres ions sont des mélanges de calcite et d'aragonite et donnent des spectres qui se situent entre ces deux extrêmes.

Bien qu'à première vue, l'allure générale des spectres paraisse très différente, ils présentent néanmoins de nombreuses similitudes. On dénombre les mêmes espèces bien que certaines soient parfois indiscernables à cause de l'élargissement des raies. *A priori*, les centres carbonatés observés dans la calcite et dans l'aragonite devraient être les mêmes. On s'attendrait à ce que les modifications de leur environnement suite à un changement de structure cristalline soient mineures et n'aient pas de répercussion importante sur les spectres RPE. Cependant, cela reste à vérifier, car nous ne disposons actuellement d'aucune donnée concernant les centres paramagnétiques carbonatés dans l'aragonite. La modification de la largeur des raies qui altère considérablement l'allure générale des spectres est probablement due à des impuretés qui s'insèrent différemment dans la structure de l'aragonite que dans celle de la calcite. L'élargissement pourrait s'expliquer par des interactions superhyperfines avec d'autres impuretés (Na^+ , Cl^- ?; spin nucléaire = 3/2) présentes également dans les solutions mères et qui peuvent s'incorporer dans le réseau de la calcite ou de l'aragonite (Kitano *et al.*, 1975).

Effet des impuretés cationiques et anioniques

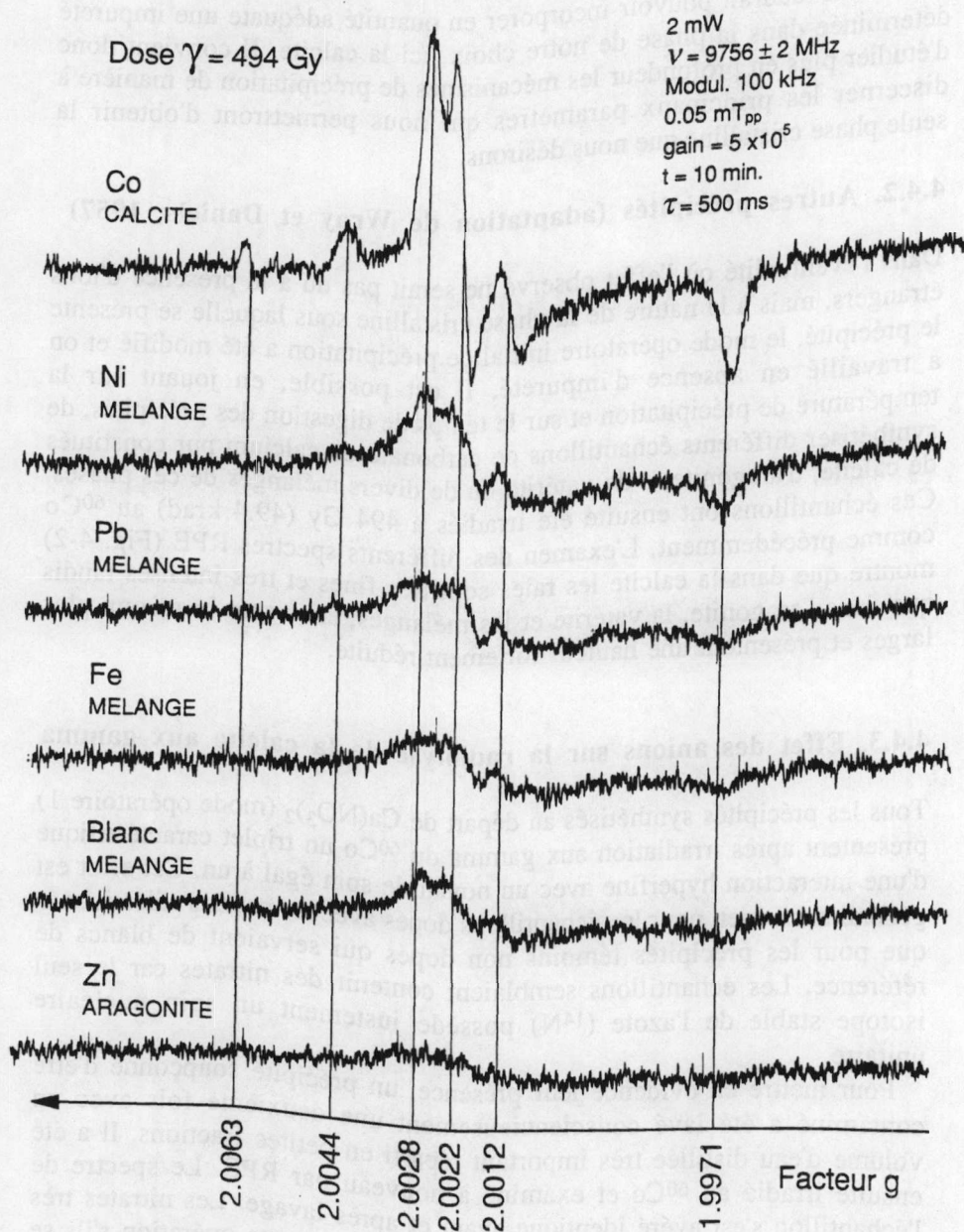


Fig. 4-1 Spectres RPE de CaCO_3 synthétiques dopés avec différents cations: Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} (irradiation gamma au ^{60}Co à 500 Gy).

Cependant, à ce stade, il est impossible de distinguer rigoureusement un effet dû aux impuretés d'un éventuel effet de la structure cristalline. Pour ce faire, il faudrait pouvoir incorporer en quantité adéquate une impureté déterminée dans la phase de notre choix, ici la calcite. Il convient donc d'étudier plus en profondeur les mécanismes de précipitation de manière à discerner les principaux paramètres qui nous permettront d'obtenir la seule phase cristalline que nous désirons.

4.4.2. Autres précipités (adaptation de Wray et Daniels, 1957)

Dans l'éventualité où l'effet observé ne serait pas dû à la présence d'ions étrangers, mais à la nature de la phase cristalline sous laquelle se présente le précipité, le mode opératoire initial de précipitation a été modifié et on a travaillé en absence d'impureté. Il est possible, en jouant sur la température de précipitation et sur le temps de digestion des précipités, de synthétiser différents échantillons de carbonate de calcium pur constitués de calcite, d'aragonite et de vaterite ou de divers mélanges de ces phases. Ces échantillons ont ensuite été irradiés à 494 Gy (49.4 krad) au ^{60}Co comme précédemment. L'examen des différents spectres RPE (Fig. 4-2) montre que dans la calcite les raies sont très fines et très intenses tandis que dans l'aragonite, la vaterite et les mélanges, elles sont beaucoup plus larges et présentent une hauteur fortement réduite.

4.4.3. Effet des anions sur la radiolyse de la calcite aux gamma

Tous les précipités synthétisés au départ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (mode opératoire 1) présentent après irradiation aux gamma du ^{60}Co un triplet caractéristique d'une interaction hyperfine avec un noyau de spin égal à un. Cet effet est général aussi bien pour les échantillons dopés avec les cations sélectionnés que pour les précipités témoins non dopés qui servaient de blancs de référence. Les échantillons semblaient contenir des nitrates car le seul isotope stable de l'azote (^{14}N) possède justement un spin nucléaire unitaire.

Pour mettre en évidence leur présence, un précipité soupçonné d'être contaminé a été lavé consciencieusement une deuxième fois avec un volume d'eau distillée très important réparti en petites fractions. Il a été ensuite irradié au ^{60}Co et examiné à nouveau par RPE. Le spectre de l'échantillon s'est avéré identique avant et après lavage. Les nitrates très solubles auraient dû en principe être éliminés par cette opération s'ils se trouvaient à la surface de l'échantillon. L'expérience montre qu'ils sont fortement liés au précipité.

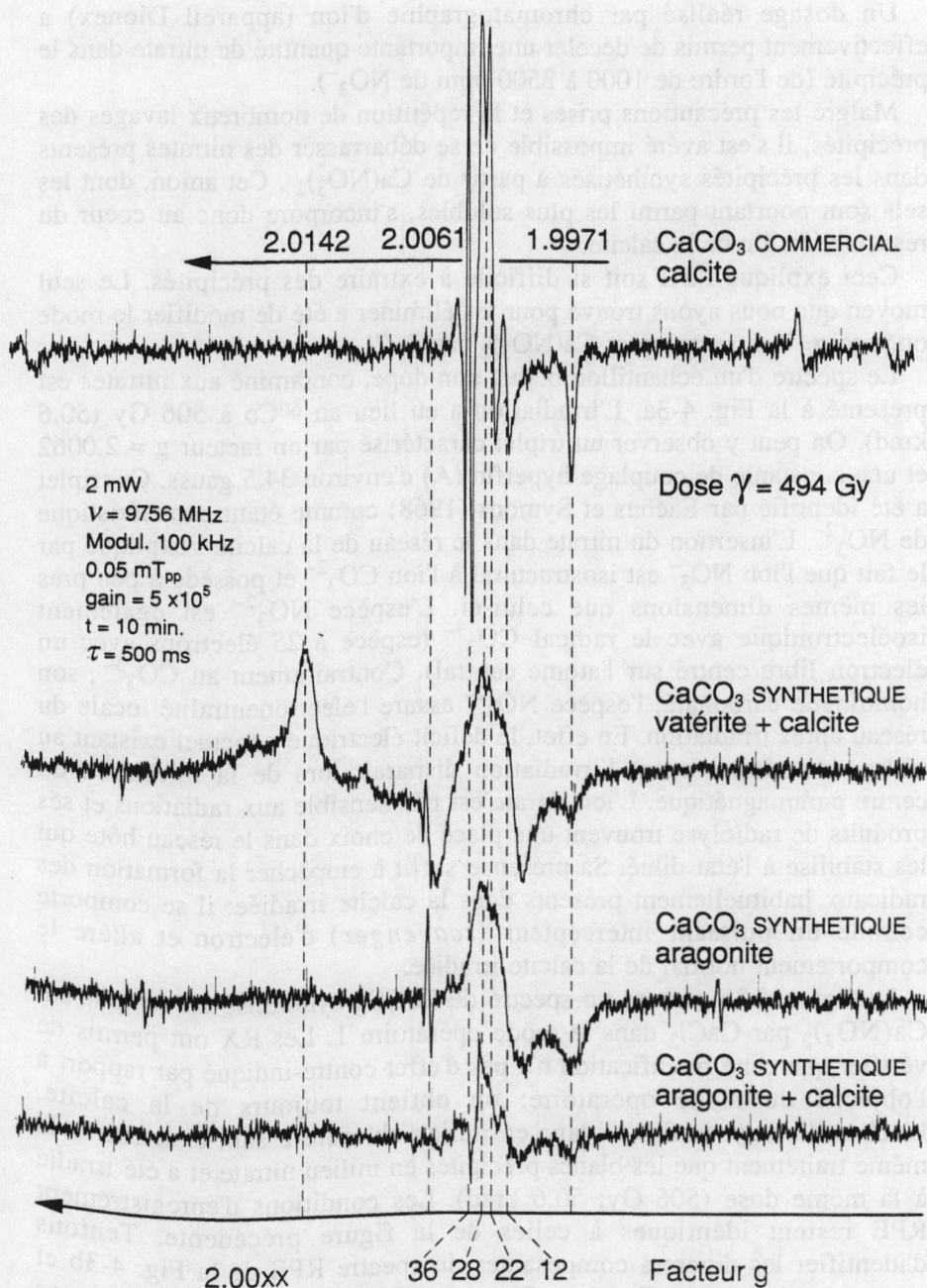


Fig. 4-2 Spectres RPE de CaCO_3 synthétiques non dopés: la variété cristalline sous laquelle se présente le carbonate de calcium influence aussi la largeur des raies (irradiation gamma au ^{60}Co à 500 Gy).

Un dosage réalisé par chromatographie d'ion (appareil Dionex) a effectivement permis de déceler une importante quantité de nitrate dans le précipité (de l'ordre de 1000 à 3500 ppm de NO_3^-).

Malgré les précautions prises et la répétition de nombreux lavages des précipités, il s'est avéré impossible de se débarrasser des nitrates présents dans les précipités synthétisés à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Cet anion, dont les sels sont pourtant parmi les plus solubles, s'incorpore donc au coeur du réseau cristallin de la calcite.

Ceci explique qu'il soit si difficile à extraire des précipités. Le seul moyen que nous ayons trouvé pour les éliminer a été de modifier le mode opératoire 1 en remplaçant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par CaCl_2 .

Le spectre d'un échantillon blanc, non dopé, contaminé aux nitrates est présenté à la Fig. 4-3a. L'irradiation a eu lieu au ^{60}Co à 506 Gy (50.6 krad). On peut y observer un triplet caractérisé par un facteur $g = 2.0062$ et une constante de couplage hyperfin (A) d'environ 34.5 gauss. Ce triplet a été identifié par Eachus et Symons (1968) comme étant caractéristique de NO_3^{2-} . L'insertion du nitrate dans le réseau de la calcite s'explique par le fait que l'ion NO_3^- est isostructural à l'ion CO_3^{2-} et possède à peu près les mêmes dimensions que celui-ci. L'espèce NO_3^{2-} est également isoélectronique avec le radical CO_3^{3-} (espèce à 25 électrons avec un électron libre centré sur l'atome central). Contrairement au CO_3^{3-} , son homologue carbonaté, l'espèce NO_3^{2-} assure l'électronneutralité locale du réseau après irradiation. En effet, le déficit électrique ponctuel existant au niveau du nitrate avant l'irradiation disparaît lors de la formation du centre paramagnétique. L'ion nitrate est très sensible aux radiations et ses produits de radiolyse trouvent une place de choix dans le réseau hôte qui les stabilise à l'état dilué. Sa présence suffit à empêcher la formation des radicaux habituellement présents dans la calcite irradiée: il se comporte comme un puissant intercepteur (*scavenger*) d'électron et altère le comportement normal de la calcite irradiée.

La figure 4-3b montre un spectre de CaCO_3 synthétisé en remplaçant $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ par CaCl_2 dans le mode opératoire 1. Les RX ont permis de vérifier que cette modification n'a pas d'effet contre-indiqué par rapport à l'objectif du mode opératoire: on obtient toujours de la calcite. L'échantillon synthétisé à blanc en milieu chlorure a subi exactement le même traitement que les blancs précipités en milieu nitrate et a été irradié à la même dose (506 Gy; 50.6 krad). Les conditions d'enregistrement RPE restent identiques à celles de la figure précédente. Tentons d'identifier les diverses composantes du spectre RPE de la Fig. 4-3b et comparons les avec celles de la Fig. 4-3a. Trois espèces paramagnétiques sont courantes dans la calcite, CO_3^- , CO_3^{3-} et CO_2^- (tableau 4-1). Des centres « oxygène » du type O^- , O_2^- ou O_2^{3-} peuvent aussi exister.

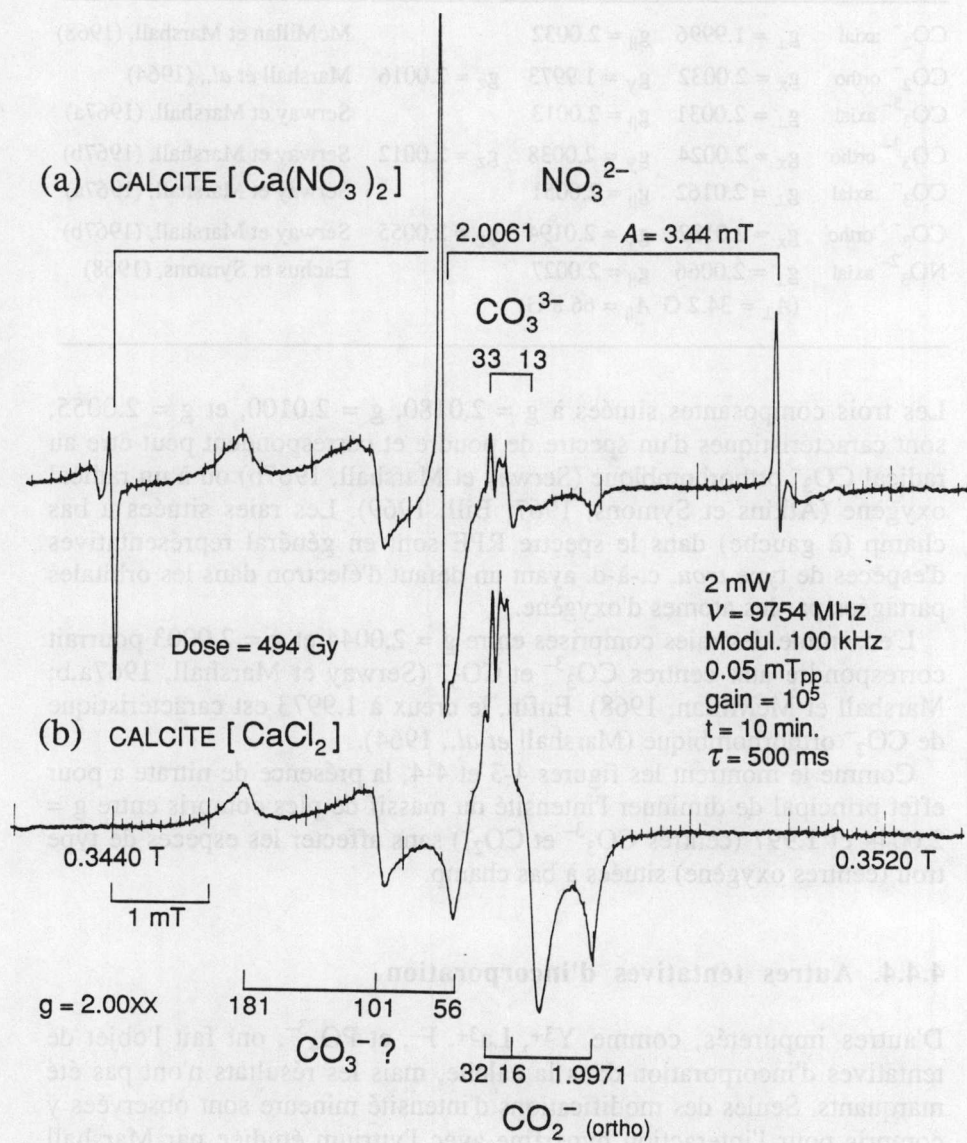


Fig. 4-3 Spectres RPE de CaCO_3 synthétiques précipités au départ d'une solution de nitrate (a) et de chlorure (b) de calcium (irradiation gamma au ^{60}Co à 500 Gy).

Tableau 4-1 Valeurs de g de quelques centres paramagnétiques dans la calcite.

Radical	Valeurs de g			Références
CO_2^- axial	$g_{\perp} = 1.9996$	$g_{\parallel} = 2.0032$		McMillan et Marshall, (1968)
CO_2^- ortho	$g_x = 2.0032$	$g_y = 1.9973$	$g_z = 2.0016$	Marshall <i>et al.</i> , (1964)
CO_3^{3-} axial	$g_{\perp} = 2.0031$	$g_{\parallel} = 2.0013$		Serway et Marshall, (1967a)
CO_3^{3-} ortho	$g_x = 2.0024$	$g_y = 2.0038$	$g_z = 2.0012$	Serway et Marshall, (1967b)
CO_3^- axial	$g_{\perp} = 2.0162$	$g_{\parallel} = 2.0051$		Serway et Marshall, (1967a)
CO_3^- ortho	$g_x = 2.0132$	$g_y = 2.0194$	$g_z = 2.0055$	Serway et Marshall, (1967b)
NO_3^{2-} axial	$g_{\perp} = 2.0066$	$g_{\parallel} = 2.0027$		Eachus et Symons, (1968)
	$(A_{\perp} = 34.2 \text{ G } A_{\parallel} = 66.8 \text{ G})$			

Les trois composantes situées à $g = 2.0180$, $g = 2.0100$, et $g = 2.0055$, sont caractéristiques d'un spectre de poudre et correspondent peut-être au radical CO_3^- orthorhombique (Serway et Marshall, 1967b) ou à un radical oxygène (Atkins et Symons, 1967; Bill, 1969). Les raies situées à bas champ (à gauche) dans le spectre RPE sont en général représentatives d'espèces de type *trou*, c.-à-d. ayant un défaut d'électron dans les orbitales partagées par les atomes d'oxygène.

L'ensemble des raies comprises entre $g = 2.0044$ et $g = 2.0003$ pourrait correspondre aux centres CO_3^{3-} et CO_3^- (Serway et Marshall, 1967a,b; Marshall et McMillan, 1968). Enfin, le creux à 1.9973 est caractéristique de CO_2^- orthorhombique (Marshall *et al.*, 1964).

Comme le montrent les figures 4-3 et 4-4, la présence de nitrate a pour effet principal de diminuer l'intensité du massif de pics compris entre $g = 2.0044$ et 1.997 (centres CO_3^{3-} et CO_2^-) sans affecter les espèces de type trou (centres oxygène) situées à bas champ.

4.4.4. Autres tentatives d'incorporation

D'autres impuretés, comme Y^{3+} , La^{3+} , F^- , et PO_4^{3-} , ont fait l'objet de tentatives d'incorporation dans la calcite, mais les résultats n'ont pas été marquants. Seules des modifications d'intensité mineure sont observées y compris pour l'interaction hyperfine avec l'yttrium étudiée par Marshall *et al.* (1968).

Plusieurs raisons sont possibles:

- trop basse concentration de l'impureté en solution
- mauvaise incorporation des impuretés ou précipitation dans une autre phase minérale séparée de la calcite (solubilité limitée, absence de solution solide, phénomène de ségrégation des impuretés)
- faible pouvoir de stabilisation des centres paramagnétiques par les ions incorporés
- radiosensibilité peu élevée d'anions comme les phosphates.

Il n'est pas exclu que l'effet de ces impuretés soit masqué par celui des ions chlorures ou des ions sodium présents en grande quantité en solution et qui ont pu s'incorporer également. Ces derniers pourraient être responsables d'un élargissement des raies à la suite de l'interaction superhyperfine des espèces paramagnétiques avec des atomes de chlore ou de sodium (tous deux possèdent un spin nucléaire de 3/2).

Les spectres des calcites, mais surtout des aragonites précipitées en milieux chlorure présentent une grande ressemblance avec ceux des coquilles de mollusques marins (Radtke *et al.*, 1985) alors qu'il est très difficile d'imiter les carbonates secondaires terrestres comme les concrétions calcaires et les planchers stalagmitiques.

4.5. Conclusion

Ces résultats mettent en évidence les difficultés rencontrées dans l'obtention de calcite cristallographiquement pure, dopée à des niveaux connus avec des impuretés diverses. Il nous est impossible de discerner un effet direct des impuretés sur le signal RPE, d'un effet indirect dû aux changements de phase cristalline qu'elles induisent.

D'autres impuretés que les cations et les anions contribuent aussi à la complexité des signaux observés dans les échantillons de calcite naturelle. Au chapitre suivant, nous étudierons l'influence de composés organiques présents dans les sols et parfois dans les dépôts de carbonate sous-jacents.

Remerciements Les diffractions des rayons X ont été réalisées au laboratoire du Professeur Claes. Je tiens à remercier Jacques Glibert pour son assistance et ses conseils judicieux.

Plusieurs raisons sont possibles :

- trop basse concentration de l'impureté en solution
- mauvaise incorporation des impuretés ou précipitation dans une autre phase minérale séparée de la calcite (solubilité limitée, absence de solution solide, phénomène de ségrégation des impuretés)
- faible pouvoir de stabilisation des centres paramagnétiques par les ions incorporés
- radioactivité peu élevée d'ions comme les phosphates.

Il n'est pas exclu que l'effet de ces impuretés soit masqué par celui des ions chlorures ou des ions sodium présents en grande quantité en solution et qui ont pu incorporer également. Ces derniers pourraient être responsables d'un élargissement des raies à la suite de l'interaction superhyperfine des espèces paramagnétiques avec des atomes de chlore ou de sodium (tous deux possédant un spin nucléaire de $3/2$).

Les espèces des calcites, mais surtout des aragonites précipitées en milieu chlorure présentent une grande ressemblance avec ceux des copolymères de moléculaires mixtes (Radke et al., 1985) alors qu'il est très difficile d'imiter les carbonates secondaires terrestres comme les concrétions calciques et les planchers stalagmitiques.

4.2. Conclusion

Ces résultats mettent en évidence les difficultés rencontrées dans l'obtention de calcite cristallographiquement pure, donnée à des niveaux connus avec des impuretés diverses. Il nous est impossible de discerner un effet direct des impuretés sur le signal RPE, d'un effet indirect dû aux changements de phase cristalline qu'elles induisent.

D'autres impuretés que les cations et les anions contiennent aussi à la complexité des signaux observés dans les concrétions de calcite naturelle. Au chapitre suivant nous étudierons l'influence de composés organiques présents dans les sols et parfois dans les dépôts de carbonates sous-jacents.

Résumé. — Les diffractions des rayons X ont été réalisées en laboratoire au Professeur Clavel pour remonter Jacques Giffert pour son assistance et ses conseils.

Chapitre 5

5. Etude de la calcite dopée aux acides humiques

5.1. Introduction

Les spectres RPE d'échantillons de calcite naturelle montrent généralement trois raies étroites, à $g = 2.0057$, $g = 2.0035$ et $g = 2.0007$. Elles se superposent à une « large raie » (LR) à $g = 2.003$ (pour l'échantillon Taut. 2 de Tautavel, France) ou à $g = 2.004$ (pour l'échantillon Taut. 4 ou pour la « Belle Roche », Sprimont, Belgique). Sa largeur de raie ΔH_{pp} est d'environ 1 mT (Apers *et al.*, 1981; Yokoyama *et al.*, 1983; Skinner, 1983). En raison de son temps de demi vie élevé ($3 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^6$ ans) la raie à $g = 2.0007$ semble la plus appropriée pour dater (Hennig et Grün, 1983). D'après certaines sources (Hennig et Grün, 1983; Grün et De Cannière, 1984) la raie à 2.0057 et la large raie (LR) pourraient être attribuées aux acides humiques qui contaminent souvent les carbonates naturels. L'utilisation de ces raies a été suggérée pour la datation (Apers *et al.*, 1981; Yokoyama *et al.*, 1984).

Cependant, la concentration initiale en radicaux libres d'origine organique est inconnue et pourrait dépendre de la nature des acides humiques. D'autre part, la concentration en acides humiques est susceptible de changer au cours du temps dans le mesure où ils se décomposent. Différents paramètres interviennent dans leur dégradation comme, par exemple, l'activité microbienne du sol, la température, le pH et l'exposition aux ultra-violets.

Pour vérifier l'attribution des raies à $g = 2.0057$ et $g = 2.003$ à des radicaux organiques, nous avons dopé de la calcite synthétique avec des acides humiques. Ces échantillons ont été étudiés par RPE après avoir été soumis à divers traitements thermiques combinés à des irradiations gamma.

5.2. Aspect expérimental

5.2.1. Origine des acides humiques

Les acides humiques sont extraits de sols alluviaux (anciennes prairies) provenant de Tourinne-La-Grosse (15 km au sud de Leuven, Belgique). L'extraction a été réalisée au Laboratoire de Microbiologie de l'UCL (Faculté des Sciences Agronomiques) en suivant une technique qui préserve l'activité enzymatique.

5.2.2. Calcite dopée

Le mode opératoire 3 suivi pour obtenir de la calcite dopée est identique à celui utilisé pour la calcite *pure* (mode opératoire 1), à ceci près que l'on ajoute des acides humiques à la solution de carbonate de sodium.

Le carbone organique peut atteindre des concentrations aussi élevées que 5700 – 12 800 ppm dans des concrétions prélevées en grotte (stalactites, planchers stalagmitiques) (Gewelt, *pers. comm.*, 1985; Gewelt et Ek, 1988). Pour obtenir des effets suffisamment marqués, nous avons dû procéder à des dopages avec des concentrations d'acides humiques assez importantes (1 %). Toutefois, dans les travertins¹ la teneur en matière organique (acides humiques, mais aussi débris végétaux, algues et mousses en décomposition) peut atteindre plusieurs pour-cent en poids (Adolphe et Rofes, 1973). Il semblerait que se soit aussi le cas dans les carbonates pédogéniques (calcretes ou nodules de caliche) où Radtke *et al.* (1988) ont également mis en évidence des signaux RPE qui correspondraient à ceux des acides humiques.

5.2.3. Traitements thermiques

Des recuits isochrones ont été réalisés en chauffant des quantités aliquotes, d'une part, d'acides humiques seuls (HA) et, d'autre part, de calcites dopées aux HA durant 1 h dans des tubes ouverts à des températures comprises entre 25 et 600°C.

¹*Travertin*: dépôt quaternaire de carbonate de calcium situé à l'extérieur, au pied d'un versant, dans le lit d'un cours d'eau saturé en CaCO_3 . Le carbonate dissous dans une eau souterraine ayant séjourné au sein d'une roche calcaire se dépose en aval de l'émergence sous forme de tuf, surtout lorsque l'eau est aérée par une chute ou une cascade et que l'action physiologique de certaines algues (cyanophycées) contribue à activer le phénomène. La texture du travertin, encore appelé tuf calcaire, est très poreuse et il renferme souvent de nombreux débris de végétaux (sphaignes et mousses).

Pour les recuits isothermes, les températures de 150 et 260°C ont été retenues. Ces températures sont situées de part et d'autre du premier pic des recuits isochrones. Pour minimiser l'imprécision sur le temps de chauffe (mise en régime à la température désirée et refroidissement), plusieurs aliquotes ont été utilisées pour les temps de chauffage courts (une nouvelle aliquote à chaque recuit). Pour les périodes de chauffage plus longues, une seule aliquote est utilisée pendant tout le recuit. Elle garde en mémoire toute son histoire thermique au cours des étapes antérieures de l'opération.

Comme nous avons observé une légère diminution de l'intensité du signal immédiatement après que l'échantillon soit retiré du four ou de l'étuve, nous avons attendu quelques heures avant de réaliser les mesures RPE.

5.3. Résultats et commentaires

5.3.1. Acides humiques seuls

Le spectre RPE (Fig. 5-1) des acides humiques non traités (n'ayant subi ni irradiation, ni traitement thermique) présente trois raies: une petite raie à $g \sim 4$, une large raie ($\Delta H_{pp} \sim 6$ mT) à $g = 2.00$ et la troisième au centre de la zone de datation à $g = 2.0043$ ($\Delta H_{pp} \sim 0.7$ mT). C'est cette dernière qui a été plus particulièrement suivie au cours de ce travail.

En chauffant à température croissante (recuit isochrone), la raie à 2.0043 se déplace progressivement vers $g = 2.0027$ (Fig. 5-2). Ce comportement général est typique de nombreux échantillons naturels contenant de la matière organique: « *macaronis* » (fistuleuses) et concrétions « *rouges* » provenant de divers endroits: Salle de la Pentecôte (Han-sur-Lesse), grotte de la Fontaine de Rivière (Hamoir), planchers stalagmitiques de la Caune de l'Arago (Tautavel) et du site de la Belle Roche (Sprimont), coquilles de mollusques fossiles et récents (*Glycimeris*), émail de dents fossiles (mammoth). Simultanément, la variation de l'intensité de cette raie montre clairement deux maxima. (Fig. 5-2). Selon Schnitzer (1981), le premier maximum ($g \sim 2.004$) correspondrait à un radical de type semiquinone (les semiquinones sont les principales espèces radicalaires des matériaux humiques). Schnitzer et Skinner (1969) estiment que la seconde raie ($g \sim 2.0027$) pourrait être attribuée à une structure cyclique condensée formée par pyrolyse de la structure semiquinone de base.

Jusqu'à environ 400°C la largeur de raie ne varie pas de manière significative, mais au-delà de cette température une raie très large ($g = 2.17$) apparaît et croît en s'élargissant avec la température ($\Delta H_{pp} \sim$

20 mT à 420°C et $\Delta H_{pp} \sim 135$ mT à 600°C). En chauffant, une perte de poids continue survient. Elle n'a pas été prise en compte dans la Fig. 5-2 qui n'indique d'ailleurs qu'une tendance qualitative.

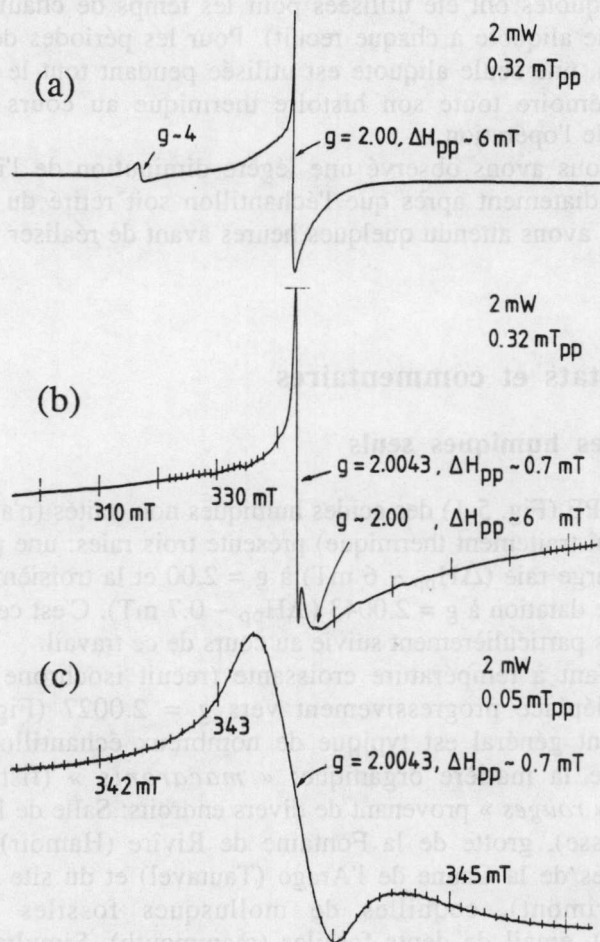


Fig. 5-1 Spectre RPE d'acides humiques seuls non irradiés: (a) balayage de 7000 G (700 mT), (b) région centrale: balayage de 1000 G (100 mT), (c) région centrale: balayage de 50 G (5 mT).

La perte de poids est suivie par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte d'azote (A52). Elle est peu importante en deçà de 200°C et pourrait être attribuée à une perte d'eau. A plus haute température, l'effet est plus prononcé et est probablement dû à la

décomposition des acides humiques qui libèrent des composés volatils comme CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 ,

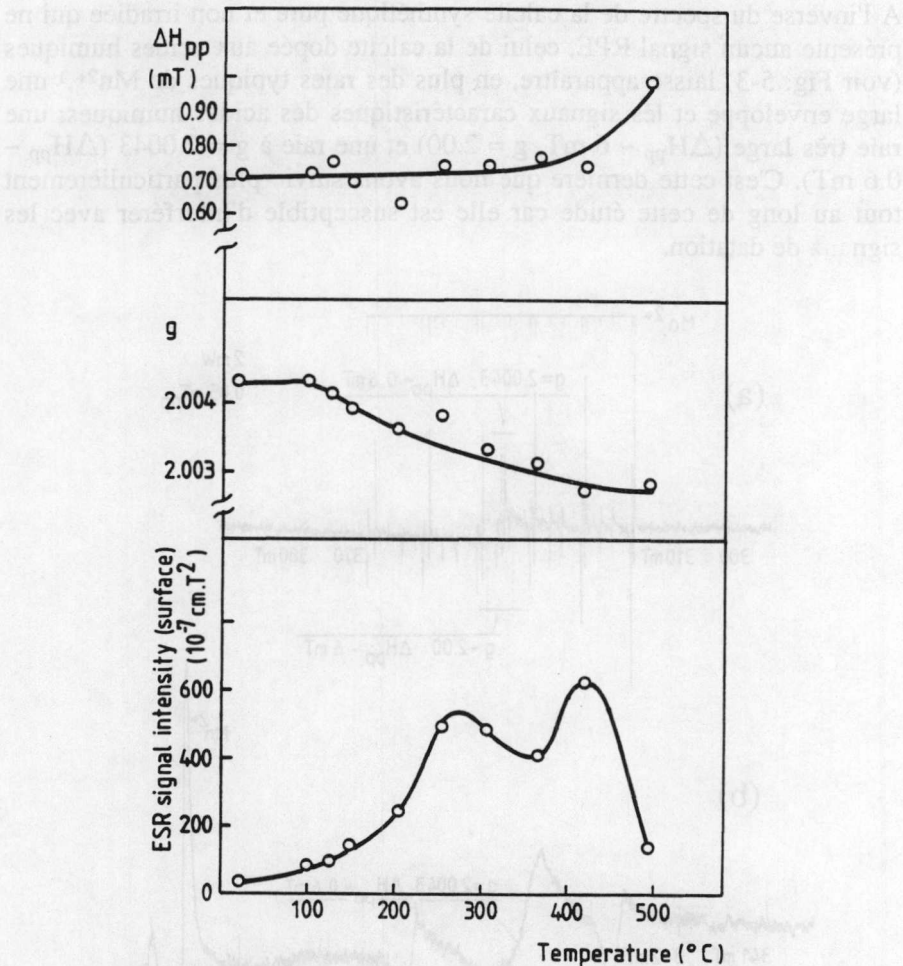


Fig. 5-2 Recuits isochrones d'acides humiques seuls non irradiés. Variation de la largeur de raies, de g et de l'intensité du signal en fonction de la température. L'expérience n'ayant été réalisée qu'une seule fois, il n'est pas possible de fournir un écart type.

Après irradiation (jusqu'à 10^4 Gy), et stockage des échantillons durant 3 semaines à température ambiante et à l'abri de la lumière, les spectres RPE des acides humiques irradiés sont identiques à ceux des acides humiques non irradiés. L'irradiation n'affecte donc pas les spectres RPE des acides humiques seuls, ou tout au moins, les centres paramagnétiques formés ne sont pas assez stables pour subsister durant l'intervalle de temps qui nous intéresse.

5.3.2. Calcite dopée

A l'inverse du spectre de la calcite synthétique pure et non irradiée qui ne présente aucun signal RPE, celui de la calcite dopée aux acides humiques (voir Fig. 5-3) laisse apparaître, en plus des raies typiques de Mn^{2+} ,¹ une large enveloppe et les signaux caractéristiques des acides humiques: une raie très large ($\Delta H_{pp} \sim 6$ mT, $g = 2.00$) et une raie à $g = 2.0043$ ($\Delta H_{pp} \sim 0.6$ mT). C'est cette dernière que nous avons suivie plus particulièrement tout au long de cette étude car elle est susceptible d'interférer avec les signaux de datation.

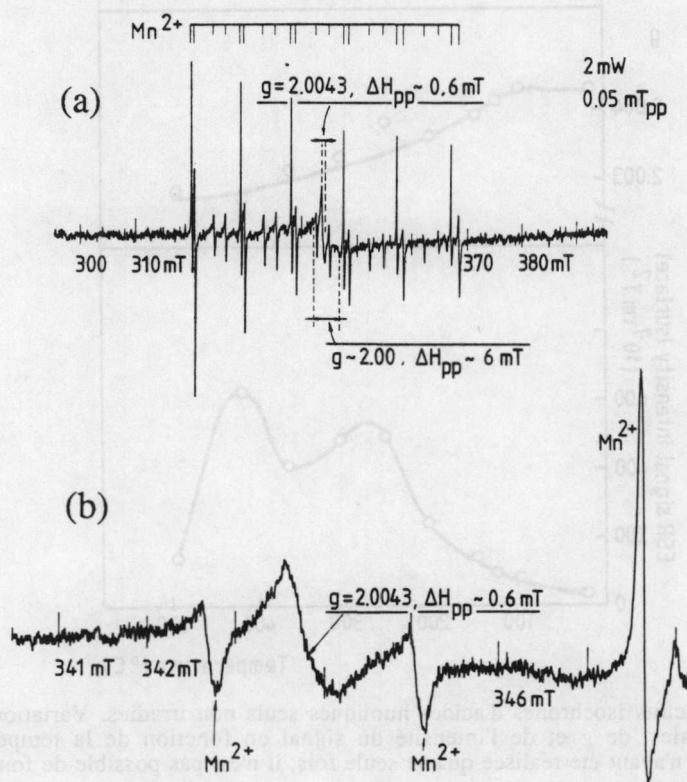


Fig. 5-3 Spectres RPE de calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm) (non irradiée). (a) balayage de 1000 G (100 mT), (b) détail de la région centrale balayée à 50 G (5 mT).

¹Les acides humiques sont des agents complexants très puissants. Ils fixent de nombreux métaux et sont probablement, au moins en partie, responsables des traces de manganèse observées sur les spectres RPE des échantillons dopés. En effet, celles-ci n'apparaissent pas sur ceux des calcites de contrôle synthétisées à blanc, ce qui atteste la qualité des réactifs utilisés pour les précipitations.

Les traitements thermiques isochrones à températures croissantes provoquent un déplacement de la raie à une valeur de g plus basse accompagnée d'une variation de son intensité. L'allure est analogue à celle observée dans les acides humiques seuls (Fig. 5-4). Ici, toutefois la variation de g est plus marquée et suggère, de façon plus nette que dans les acides humiques seuls, l'existence de deux espèces paramagnétiques différentes avec des valeurs de g de 2.0043 ($\Delta H_{pp} \sim 0.6$ mT) et 2.0027 ($\Delta H_{pp} \sim 0.15$ mT), respectivement. La première (radicaux de type semiquinone) est stable jusqu'à $\sim 400^\circ\text{C}$.

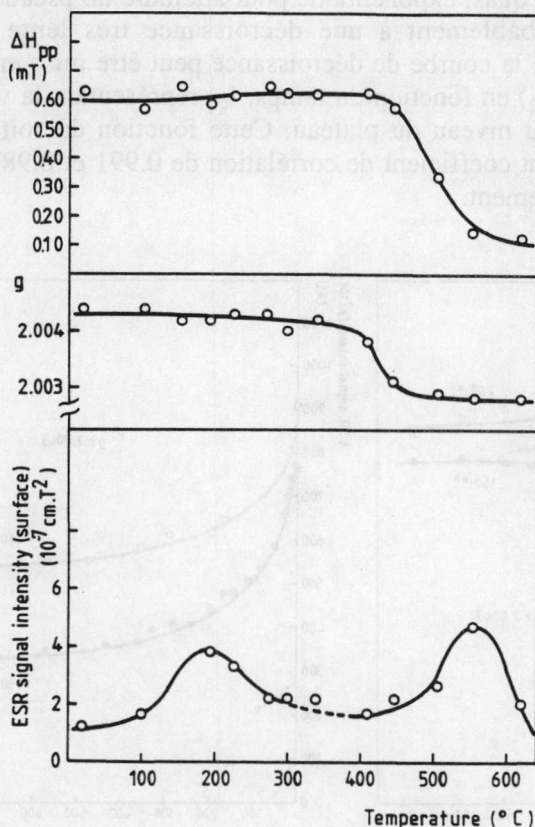


Fig. 5-4 Recuits isochrones de calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm) (non irradiée). Variation de la largeur de raies, de g et de l'intensité du signal en fonction de la température.

Les différences entre les Fig. 5-2 et 5-4 doivent probablement être reliées à la différence d'environnement des centres dans les deux expériences. En particulier, le comportement de g sur la Fig. 5-4 indique

une meilleure résistance du radical à $g = 2.0043$ au traitement thermique lorsque la matière organique est dispersée dans une matrice de carbonate.

Pour étudier la stabilité thermique du centre paramagnétique à $g = 2.0043$ associé à la matière organique, il est nécessaire de suivre le comportement sous recuit isotherme à au moins deux températures (150 et 260°C). Nous avons pu vérifier que la raie RPE reste positionnée à 2.0043, même après plusieurs centaines d'heures de chauffage. Les variations de l'intensité de cette raie au cours d'un recuit isotherme de plus de 1000 h sont données aux Fig. 5-5a et 5-5b pour différentes échelles de temps. Après une croissance initiale rapide et très importante, le signal décroît de façon quasi exponentielle pour atteindre un pseudo-plateau, qui correspond probablement à une décroissance très lente. La fraction exponentielle de la courbe de décroissance peut être mise en évidence en portant $\ln(I - I_{eq})$ en fonction du temps, I_{eq} représentant la valeur atteinte par l'intensité au niveau du plateau. Cette fonction décroît linéairement avec un excellent coefficient de corrélation de 0.991 et 0.987 pour 150 et 260°C respectivement.

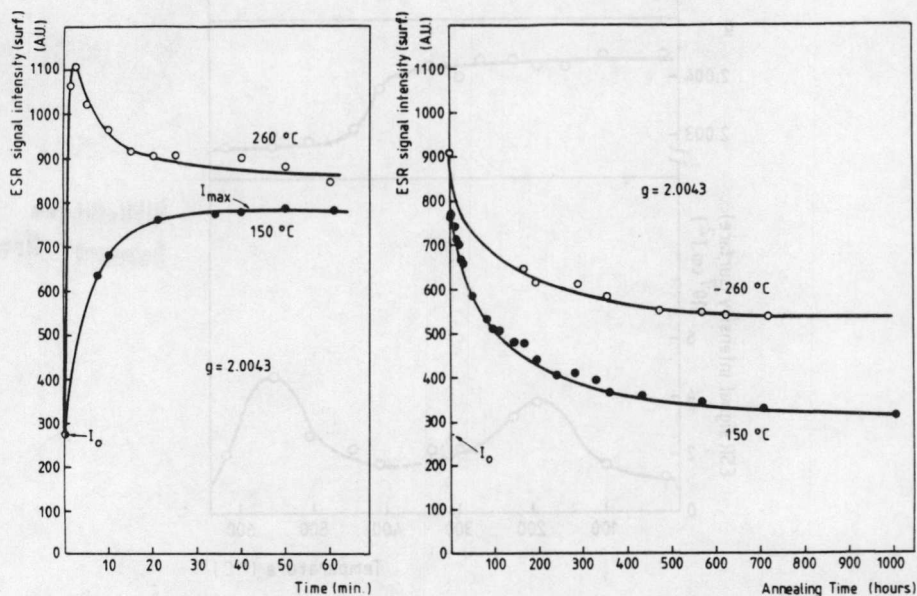


Fig. 5-5 Recuits isothermes de calcite dopée à 150°C et 260°C. I_0 est l'intensité du signal avant recuit.

On observe donc que le traitement thermique produit de nouveaux centres paramagnétiques à la même valeur de g ($g = 2.0043$), et que leur décroissance tend vers une concentration limite dont la valeur, I_{eq} , est plus élevée que l'initiale, I_0 (avant chauffage). En outre, plus la

température du recuit est élevée, plus la valeur du plateau est grande ($I_{eq. 260^\circ C} > I_{eq. 150^\circ C} > I_0$). Puisque des intensités plus basses que I_0 n'ont pu être atteintes dans les limites du présent travail, il est dépourvu de sens de déterminer un temps de vie des centres paramagnétiques initialement présents dans la calcite dopée aux acides humiques. Manifestement, ces centres sont très stables comme le mentionnent aussi les travaux de Senesi et Schnitzer (1977).

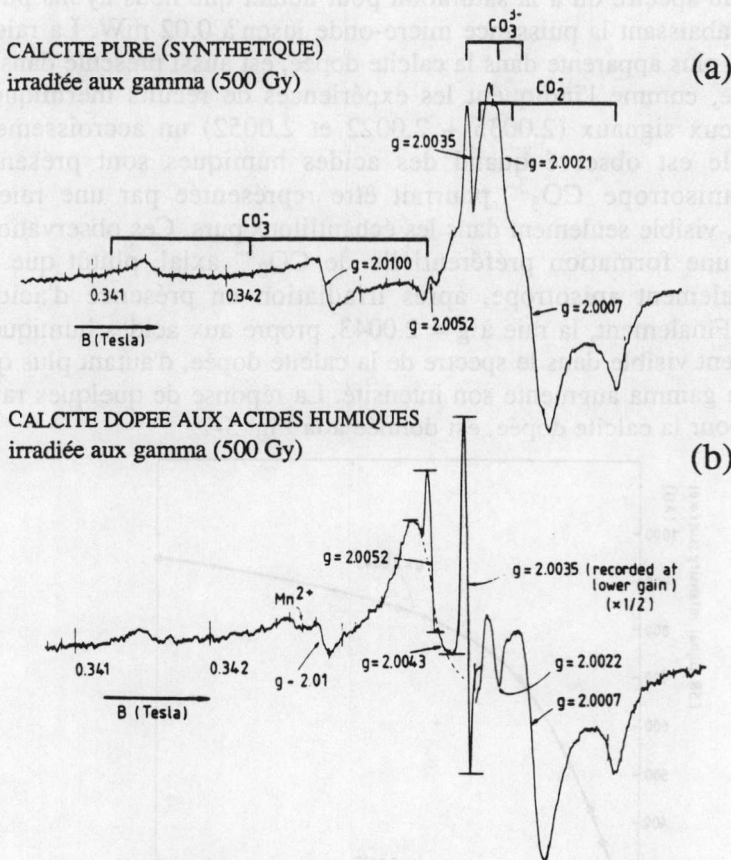


Fig. 5-6 Spectres RPE des échantillons irradiés à 500 Gy (2 mW, 0.5 G_{pp}). (a) calcite pure, (b) calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm).

Pour comparaison, des échantillons de calcite pure et dopée (10 000 ppm) ont été irradiés. Les spectres RPE d'échantillons irradiés jusqu'à 500 Gy, enregistrés 3 semaines après la fin de l'irradiation sont montrés à la Fig. 5-6. Sur les spectres de la calcite irradiée pure sont aussi

représentées les valeurs de g , qui selon la littérature (Marshall *et al.*, 1964; Serway et Marshall, 1967) devraient correspondre aux produits de radiolyse, CO_3^- , CO_3^{3-} , CO_2^- . En comparant les calcites pures et dopées, on observe quelques caractéristiques communes à $g = 2.0100$, 2.0035 et 2.0007 . La raie à 2.0035 est en fait la composante perpendiculaire d'un centre axial, dont la partie parallèle est un petit creux à $g = 2.0022$ visible dans l'échantillon dopé (CO_3^{3-} axial ?). Cette affirmation provient de l'examen de spectres d'échantillons dopés et recuits (2.5 h à 150°C) où le voisinage de ces deux raies s'est simplifié. Le creux à 2.0022 n'est pas une distorsion du spectre dû à la saturation pour autant que nous ayons pu le vérifier en abaissant la puissance micro-onde jusqu'à 0.02 mW . La raie à $g = 2.0052$, plus apparente dans la calcite dopée, est aussi présente dans la calcite pure, comme l'indiquent les expériences de recuits thermiques. Pour les deux signaux ($2.0035 + 2.0022$ et 2.0052) un accroissement considérable est observé quand des acides humiques sont présents. L'espèce anisotrope CO_3^{3-} pourrait être représentée par une raie à $g = 2.0021$, visible seulement dans les échantillons purs. Ces observations suggèrent une formation préférentielle de CO_3^{3-} axial, plutôt que de CO_3^{3-} totalement anisotrope, après irradiation en présence d'acides humiques. Finalement, la raie à $g = 2.0043$, propre aux acides humiques, est clairement visible dans le spectre de la calcite dopée, d'autant plus que l'irradiation gamma augmente son intensité. La réponse de quelques raies à la dose, pour la calcite dopée, est donnée à la Fig. 5-7.

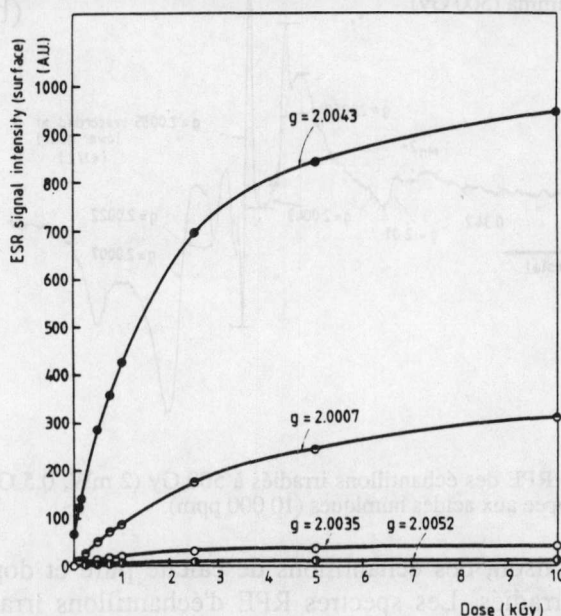


Fig. 5-7 Variation de l'intensité (surface) de quelques raies RPE en fonction de la dose (kGy) dans la calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm).

La calcite pure montre un comportement similaire, mais la valeur du plateau est plus basse. Par exemple, le rapport des valeurs des plateaux de la calcite dopée à la calcite pure est d'environ 12 pour la raie à $g = 2.0035$ et d'environ 2.5 pour la raie à 2.0007.

Des échantillons de calcite dopée ont été irradiés à une dose gamma de 2500 Gy et soumis ensuite à un recuit isotherme à 150 et 220°C. Ici, le même échantillon a été utilisé durant toute l'expérience. La Fig. 5-8 présente les résultats à 150°C pour différentes échelles de temps; la hauteur du signal en première dérivée a été considérée ici comme représentative de l'intensité de la raie.

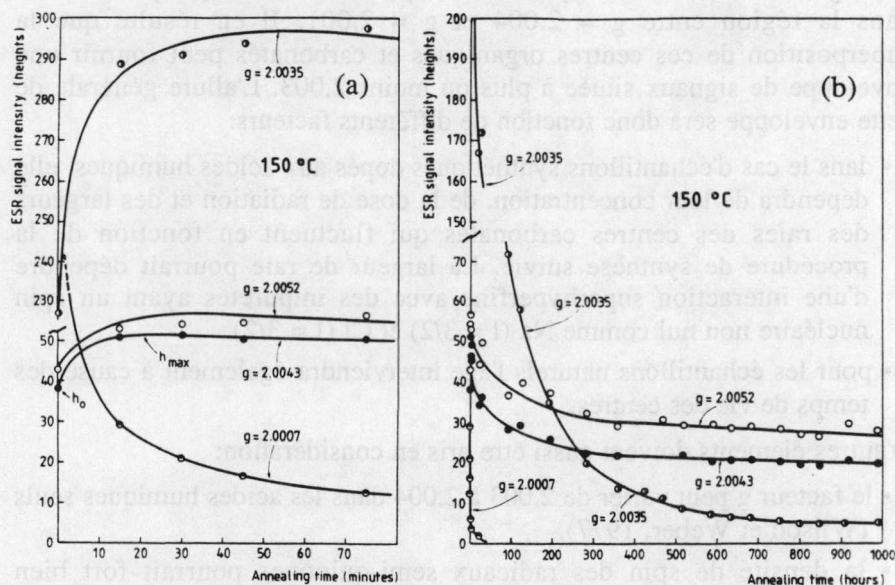


Fig. 5-8 Recuits isothermes à 150°C de la calcite dopée aux acides humiques et préalablement irradiée aux gamma du ^{60}Co .

La comparaison du comportement du centre à 2.0043 dans les Fig. 5-8a et 5-5a (calcite dopée non irradiée) montre comment la partie ascendante de la courbe de recuit est réduite de façon marquante dans le cas d'échantillons pré-irradiés ($H_0/H_{\max} > I_0/I_{\max}$). Cette observation suggère que les radicaux formés par chauffage peuvent aussi l'être par irradiation. Contrairement à la raie à 2.0007, les raies à 2.0052 et 2.0035 subissent aussi une première étape de croissance rapide au chauffage dans les échantillons pré-irradiés. Un comportement similaire est observé en chauffant la calcite *pure* pré-irradiée.

5.4. Conclusions

Les caractéristiques du signal RPE ($g = 2.0043$, $\Delta H_{pp} \sim 0.6$ mT) des acides humiques seuls (attribuées à un radical de type semiquinone) sont encore clairement présentes lorsque ce matériel est incorporé à de la calcite synthétique. A la différence de ce qui se produit dans les acides humiques seuls, où elle demeure inchangée, cette raie subit un important accroissement sous irradiation dans la calcite dopée et son facteur g reste constant sous chauffage jusqu'à 400°C . Par ailleurs, dans la calcite, l'irradiation induit la formation de divers radicaux comme CO_3^- , CO_3^{3-} et CO_2^- , ces deux derniers ayant des composantes anisotropes précisément dans la région entre $g = 2.004$ et $g = 2.001$. Il en résulte que la superposition de ces centres organiques et carbonatés peut fournir une enveloppe de signaux située à plus ou moins 2.003. L'allure générale de cette enveloppe sera donc fonction de différents facteurs:

- dans le cas d'échantillons synthétiques dopés aux acides humiques, elle dépendra de leur concentration, de la dose de radiation et des largeurs des raies des centres carbonatés qui fluctuent en fonction de la procédure de synthèse suivie. La largeur de raie pourrait dépendre d'une interaction superhyperfine avec des impuretés ayant un spin nucléaire non nul comme Na ($I = 3/2$) et Cl ($I = 3/2$).
- pour les échantillons naturels l'âge interviendra également à cause des temps de vie des centres.

D'autres éléments doivent aussi être pris en considération:

- le facteur g peut varier de 2.003 à 2.004 dans les acides humiques seuls (Wilson et Weber, 1977).
- la densité de spin des radicaux semi-quinones pourrait fort bien dépendre de l'origine des acides humiques et de différents facteurs physico-chimiques caractérisant les sols comme le pH du milieu et la présence de certains électrolytes en solution (Ghosh and Schnitzer, 1980).
- l'incorporation d'acides humiques dans la calcite peut être très différente si elle est réalisée dans la nature ou par dopage synthétique (Gascoyne, 1977).

Il faut aussi mentionner qu'il est difficile de mesurer la valeur du facteur g de l'enveloppe d'échantillons de calcite naturelle avec précision à cause de l'interférence des raies du Mn^{2+} .

Dans les échantillons de travertins, où la teneur en acides humiques peut atteindre plusieurs pour-cent (Adolphe et Rofes, 1973), le signal organique pourrait devenir dominant, comme cela a déjà été prétendu

(Grün et De Cannière, 1984). Dans le cas de concrétions ou de planchers stalagmitiques, où la teneur en acides humiques est seulement de ~ 1000 - 1500 ppm, la raie organique pourrait seulement contribuer partiellement au signal global. Une conclusion plus franche demanderait de pouvoir enregistrer séparément la contribution organique du signal présent dans un échantillon naturel. Malheureusement, les expériences réalisées pour extraire la matière organique d'un plancher stalagmitique (Tautavel) se sont révélées infructueuses.

La Fig. 5-9 montre des spectres de poudre calculés au moyen du programme EPRPOW (White et Belford, 1975).

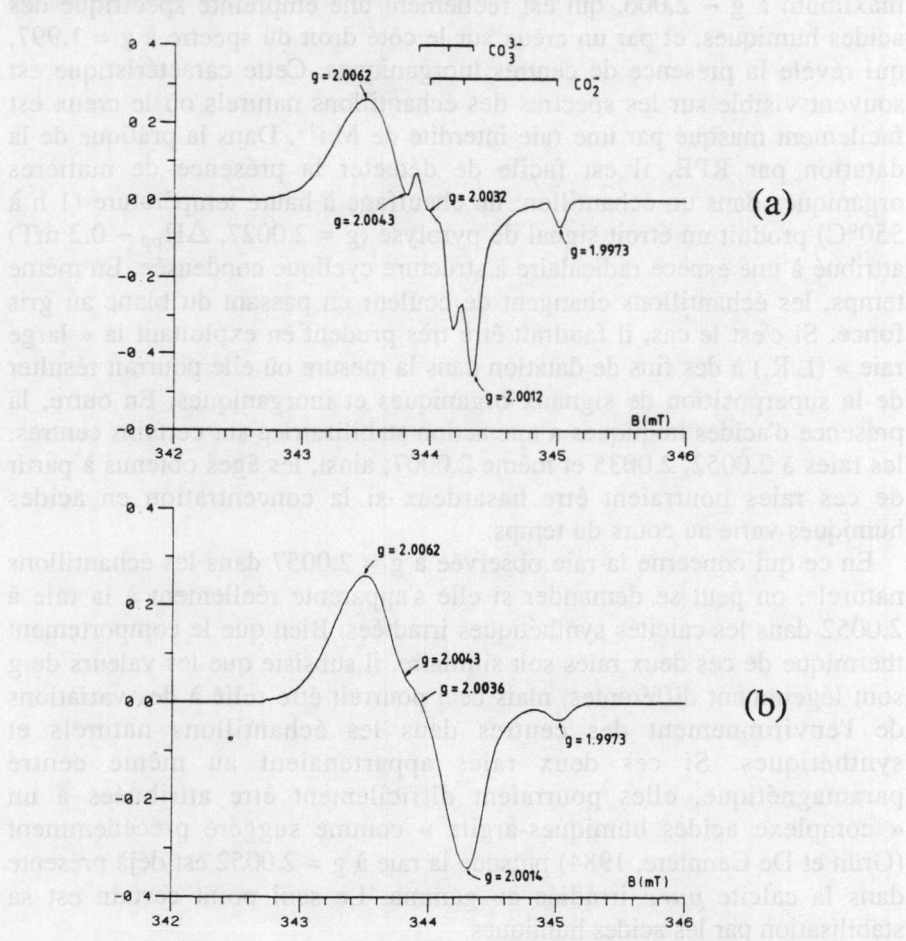


Fig. 5-9 (a) Spectre de poudre calculé (programme EPRPOW) obtenu par superposition de trois centres: le radical HA isotrope (80%) et deux radicaux inorganiques anisotropes (CO_3^{3-} et CO_2^- , 10% chacun). Largeurs de raie: radical HA, $\Delta H_{pp} = 0.6$ mT; CO_3^{3-} et CO_2^- , $\Delta H_{pp} = 0.08$ mT. (b) Largeurs de raie: radical HA, $\Delta H_{pp} = 0.6$ mT; CO_3^{3-} et CO_2^- , $\Delta H_{pp} = 0.16$ mT. Voir le texte pour les valeurs de g .

Ils sont le résultat de la superposition de 3 centres: le radical des acides humiques (isotrope, $g = 2.0043$, $\Delta H_{pp} \sim 0.6$ mT), le radical CO_3^{3-} (anisotrope, $g_1 = 2.0038$, $g_2 = 2.0024$, $g_3 = 2.0012$; $\Delta H_{pp} \sim 0.08$ ou 0.16 mT) et le radical CO_2^- (anisotrope, $g_1 = 2.0032$, $g_2 = 2.0016$, $g_3 = 1.9973$; $\Delta H_{pp} \sim 0.08$ ou 0.16 mT). Les valeurs de g sont celles fournies par Serway et Marshall (1967) et Marshall *et al.* (1964). La forme des raies est supposée gaussienne. On peut voir que si l'on augmente la largeur des raies des centres inorganiques, on obtient une enveloppe centrée à $g \sim 2.003$. Par ailleurs, cette enveloppe est caractérisée par un maximum à $g \sim 2.006$, qui est réellement une empreinte spécifique des acides humiques, et par un creux sur le côté droit du spectre à $g = 1.997$, qui révèle la présence de centres inorganiques. Cette caractéristique est souvent visible sur les spectres des échantillons naturels où le creux est facilement masqué par une raie interdite de Mn^{2+} . Dans la pratique de la datation par RPE, il est facile de détecter la présence de matières organiques dans un échantillon: un chauffage à haute température (1 h à 550°C) produit un étroit signal de pyrolyse ($g = 2.0027$, $\Delta H_{pp} \sim 0.2$ mT) attribué à une espèce radicalaire à structure cyclique condensée. En même temps, les échantillons changent de couleur en passant du blanc au gris foncé. Si c'est le cas, il faudrait être très prudent en exploitant la « large raie » (L.R.) à des fins de datation dans la mesure où elle pourrait résulter de la superposition de signaux organiques et inorganiques. En outre, la présence d'acides humiques a une action stabilisatrice sur certains centres: les raies à 2.0052, 2.0035 et même 2.0007; ainsi, les âges obtenus à partir de ces raies pourraient être hasardeux si la concentration en acides humiques varie au cours du temps.

En ce qui concerne la raie observée à $g = 2.0057$ dans les échantillons naturels, on peut se demander si elle s'apparente réellement à la raie à 2.0052 dans les calcites synthétiques irradiées. Bien que le comportement thermique de ces deux raies soit similaire, il subsiste que les valeurs de g sont légèrement différentes, mais ceci pourrait être relié à des variations de l'environnement des centres dans les échantillons naturels et synthétiques. Si ces deux raies appartenaient au même centre paramagnétique, elles pourraient difficilement être attribuées à un « complexe acides humiques-argile » comme suggéré précédemment (Grün et De Cannière, 1984) puisque la raie à $g = 2.0052$ est déjà présente dans la calcite *pure* irradiée au gamma. Le seul point certain est sa stabilisation par les acides humiques.

Chapitre 6

6. Irradiations alpha externes d'échantillons d'origine géologique et synthétique

6.1. Introduction

Dans la présente partie du travail, des échantillons tant synthétiques que naturels ont été exposés aux rayonnements alpha du ^{210}Po déposé à la surface des échantillons. Ici, nous avons mis à profit la propriété qu'a le polonium de s'adsorber sur la plupart des surfaces sous forme de radiocolloïdes dans une large gamme de pH comprise entre 4 et 12 (Korvezee, 1933).

En effet, le polonium s'hydrolyse facilement en milieu chlorhydrique faiblement acide (Chamié et Guillot, 1930) ou neutre (Guillot, 1931). Il est également insoluble en milieu basique, mais peut se redissoudre dans les solutions alcalines concentrées (Chamié et Korvezee, 1932).

Par comparaison avec les spectres obtenus après irradiation gamma au ^{60}Co , nous avons déterminé le facteur k pour différentes raies du spectre.

6.2. Préparation des échantillons

Les caractéristiques des échantillons naturels et synthétiques sont reprises au tableau 6-I. Avant l'adsorption du ^{210}Po , les échantillons naturels sont broyés finement au mortier d'agate. La taille des grains est inférieure à $10\ \mu\text{m}$. Un seul échantillon fait exception, il s'agit de la dent de mammoth dont les particules ont la forme d'aiguille comme l'a montré un examen au microscope optique. Nous avons estimé leurs dimensions maximales à $300\ \mu\text{m}$ pour la longueur et $15\ \mu\text{m}$ pour le diamètre.

La raie RPE à $g = 2.0001$ attribuable au broyage n'apparaît que dans les échantillons de nature stalagmitique et y masque certaines composantes intéressantes du spectre RPE.

Tableau 6-1 Caractéristiques des échantillons utilisés et résultats.

Echantillons	Matériel (site)	Reçu de	Polonium incorporation (%)	Activité spécifique $\mu\text{Ci/g}$	Facteur k RPE (valeur de g)
79-II-A	émail dentaire de mammoth (Ariendorf)	E. Turner (Univ. Köln)	29.3	196.5	$0.15 \pm 0.05^*$ (g = 2.0020)
Radtke -3	partie interne de mollusque (aragonite) (Italie)	U. Radtke (Univ. Düsseldorf)	76.7	513.7	0.15 ± 0.05 (g = 2.0019) 0.3 ± 0.1 (g = 2.0007)
YCP-16	concrétion (Caune de l'Arago, Tautavel)	G. Hennig et H. de Lumley	80.6	540.0	0.17 ± 0.05 (g = 2.0024)
Prep Ø8	carbonate apatite	J. Davis (Univ. Birmingham)	70.8	474.6	0.20 ± 0.06 (g = 2.0026) ~0.12 (g = 1.9995)
Calcite W.D.	calcite		5.7	3.8	0.08 ± 0.03 (g = 2.0007)
Calcite H.A.	calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm)		39.8	26.3	0.09 ± 0.03 (g = 2.0007) 0.08 ± 0.03 (g = 2.0035) 0.09 ± 0.03 (g = 2.0052)

* L'estimation des erreurs reflète le maillon le plus faible de la chaîne, à savoir, l'imprécision avec laquelle l'activité de la solution de ^{210}Po est connue: - 20 %, + 40 % (Amersham, 1986: Instrument calibration sources, p. 19), nous avons simplifié ici en prenant une incertitude moyenne de ± 30 %.

Les échantillons de calcite synthétique, pure ou dopée aux acides humiques, ($\sim 10\,000$ ppm) sont préparés suivant les modes opératoires 1 et 3 respectivement (voir chapitre 2).

La taille maximale des particules de calcite synthétique est estimée au microscope électronique à balayage (Jeol JSM-35). Les cristaux des précipités de calcite sont des assemblages de petits rhomboédres. La taille de ces agrégats est inférieure à $15\,\mu\text{m}$.

6.3. Résultats et interprétations

6.3.1. Calcite synthétique pure

La figure 6-1 montre deux spectres de calcite irradiée: celui du haut résulte de l'exposition aux radiations gamma, celui du bas de l'exposition aux particules alpha.

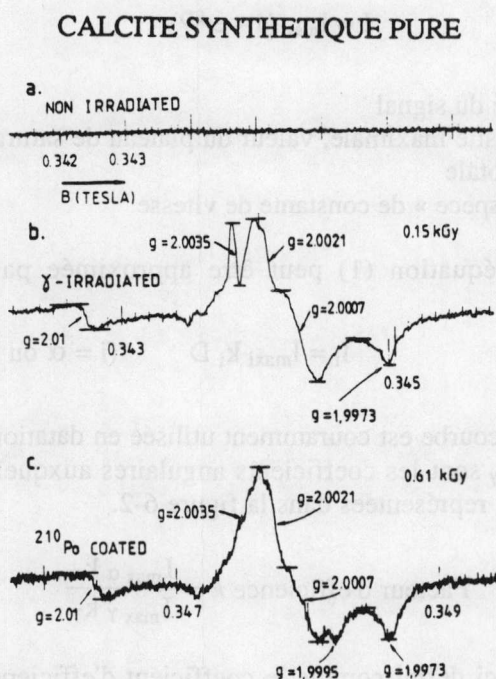


Fig. 6-1 Spectres RPE typiques de calcite synthétique pure: (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à $0.15\,\text{kGy}$, (c) irradiée aux alpha par voie *externe* à $0.61\,\text{kGy}$.

Les deux échantillons ont les caractéristiques suivantes en commun:

- une partie d'un signal totalement anisotrope à $g = 2.0100$ (CO_3^{3-} ?).
- une raie à $g = 2.0035$ (CO_3^{3-} axial ?)
- un large pic impliquant les raies à $g = 2.0021$
 $g = 2.0007$
 $g = 1.9973$

(CO_3^{3-} anisotrope et CO_2^- ?)

Dans le cas de l'irradiation alpha deux différences apparaissent:

- présence d'un creux supplémentaire à $g = 1.9995$
- grande difficulté à discerner la raie à $g = 2.0035$

La figure 6-2 montre la réponse à la dose du signal à $g = 2.0007$, c.à.d. la raie que Hennig et Grün (1983) considèrent comme la plus propice à des fins de datation. Une telle courbe, ou tout au moins une partie de celle-ci, est approximée par une fonction exponentielle:

$$I = I_{\max} (1 - e^{-kD}) \quad (6-1)$$

où: I = intensité du signal

$I_{\max}$ = intensité maximale, valeur du plateau de saturation.

D = Dose totale

k = une « espèce » de constante de vitesse

A faible dose, l'équation (1) peut être approximée par une relation linéaire:

$$I_i = I_{\max i} k_i D \quad (i = \alpha \text{ ou } \gamma) \quad (6-2)$$

Cette partie de la courbe est couramment utilisée en datation de routine.

$I_{\max \alpha} K_\alpha$ et $I_{\max \gamma} K_\gamma$ sont les coefficients angulaires auxquels on a accès à partir des données représentées dans la figure 6-2.

$$\text{Facteur d'efficacité } k = \frac{I_{\max \alpha} K_\alpha}{I_{\max \gamma} K_\gamma} \quad (6-3)$$

Leur rapport est ici défini comme le coefficient d'efficacité alpha. Dans le cas présent, pour de la calcite synthétique pure, il peut être estimé à 0.08 ± 0.02 à partir de l'équation (6-2). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au laboratoire sur de la calcite synthétique d'origine

commerciale ($k = 0.1$) par irradiation externe avec une source de ^{241}Am (Jacobs, 1988; Jacobs *et al.*, 1989).

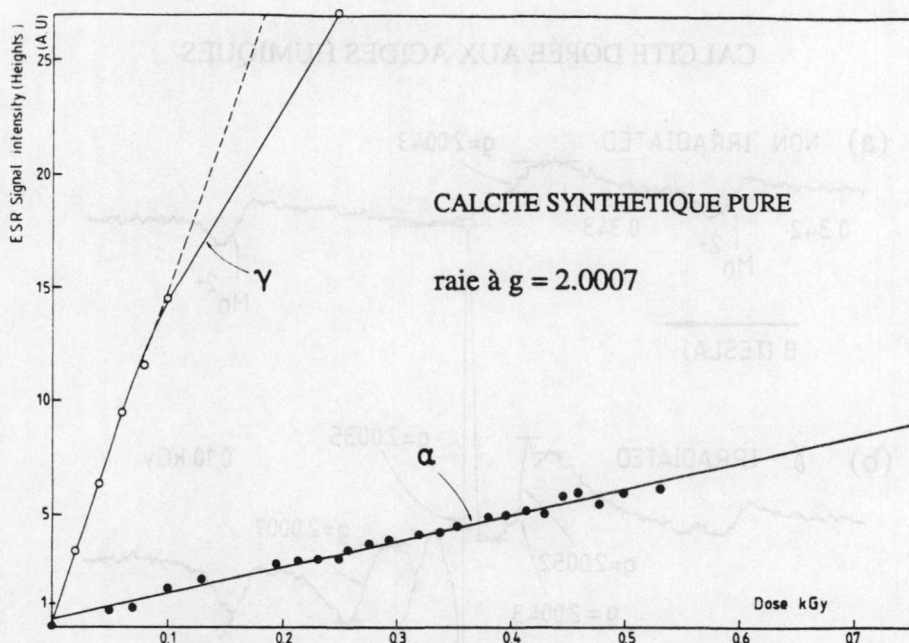


Fig. 6-2 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0007$ dans la calcite synthétique pure. Le coefficient de corrélation (r) de la droite calculée par moindres carrés pour effectuer le « fit » des points expérimentaux est de 0.993 et de 0.998 pour les réponses alpha et gamma respectivement.

6.3.2. Calcite synthétique dopée avec 10 000 ppm d'acides humiques

Les spectres typiques sont repris à la figure 6-3. Comme décrit précédemment (chapitre 5), la raie à $g = 2.0043$ est due à la présence d'acides humiques. Ces derniers accroissent aussi considérablement les signaux à $g = 2.0035$ et 2.0052 . De nouveau, hormis le creux à $g = 1.9995$, les radiations alpha et gamma produisent des pics semblables. En comparant avec le cas de la calcite pure, il apparaît que le buisson près de $g = 2.0021$ a disparu: ceci pourrait suggérer que le CO_3^{3-} axial ($g = 2.0035$ accompagné d'un creux à $g = 2.0022$) a été favorisé aux dépens du CO_3^{3-} anisotrope ($g = 2.0021$). La figure 6-4a montre la réponse du signal à $g = 2.0007$ en fonction de la dose. Elle conduit à un

facteur d'efficacité alpha de 0.09 ± 0.03 . Un traitement analogue appliqué aux raies à $g = 2.0035$ (Fig. 6-4b) et $g = 2.0052$ fournit des facteurs d'efficacité alpha de 0.08 ± 0.02 et 0.09 ± 0.03 respectivement.

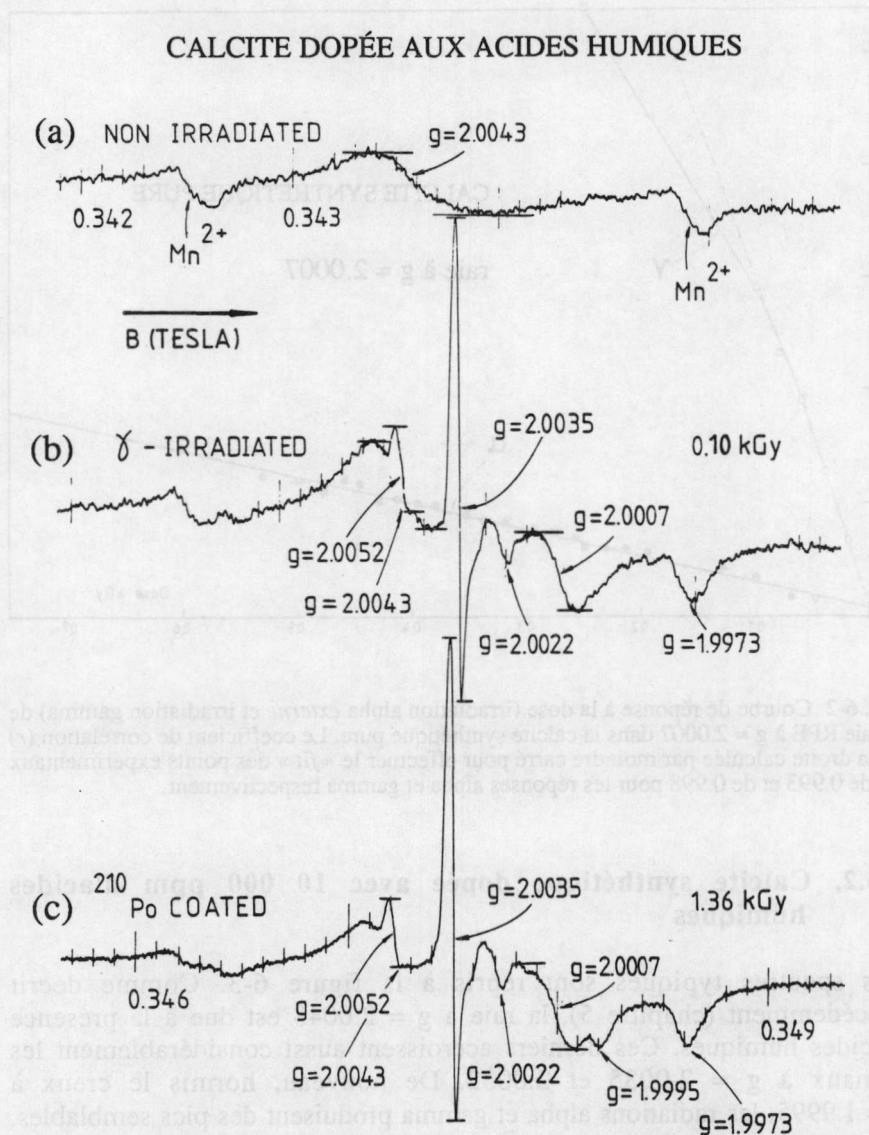


Fig. 6-3 Spectres RPE typiques de calcite synthétique dopée aux acides humiques (10 000 ppm): (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.1 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie externe à 1.36 kGy.

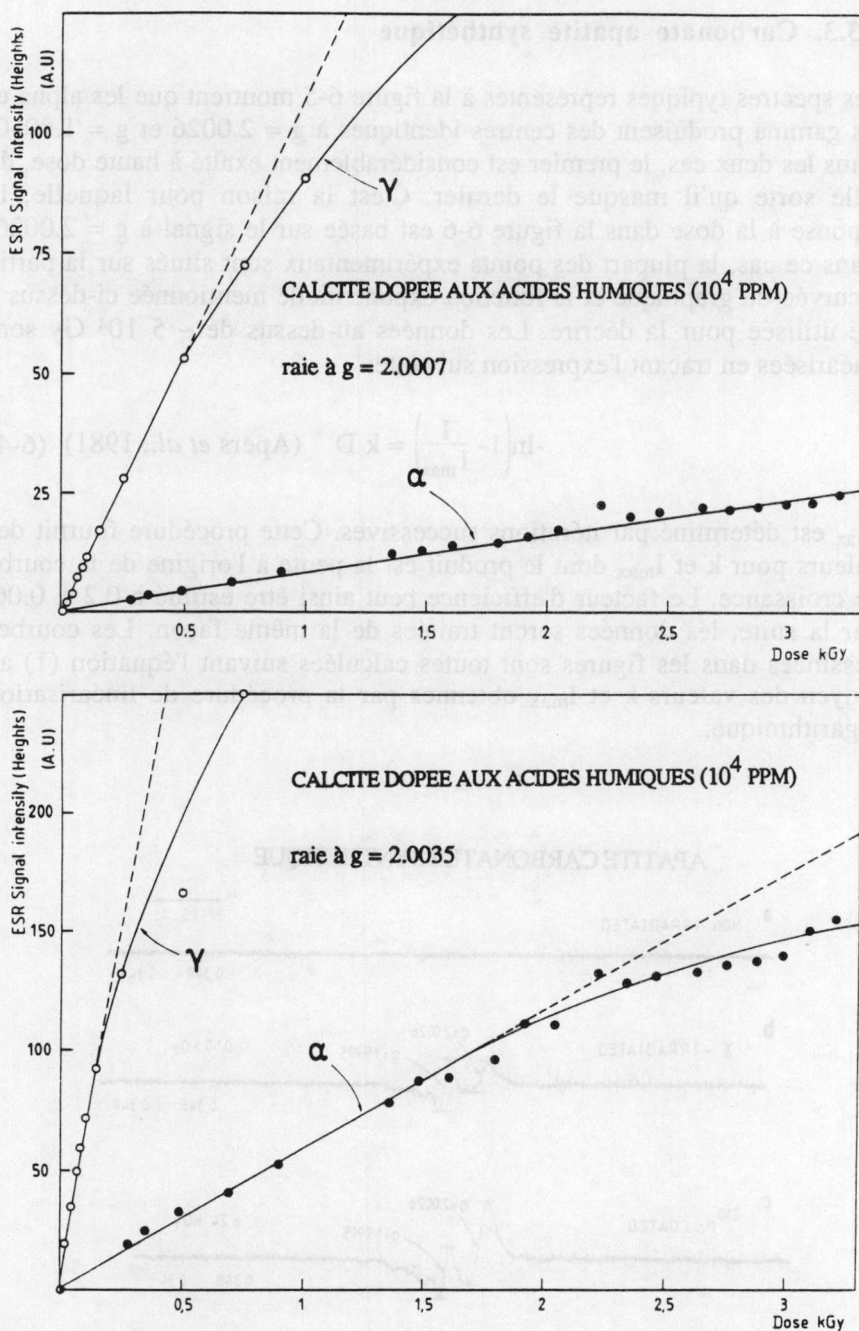


Fig. 6-4 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) des raies RPE dans la calcite synthétique dopée aux acides humiques (10 000 ppm); (a) raie à $g = 2.0007$ ($r_\gamma = 0.999$, $r_\alpha = 0.986$), (b) raie à $g = 2.0035$ ($r_\gamma = 0.994$, $r_\alpha = 0.998$).

6.3.3. Carbonate apatite synthétique

Les spectres typiques représentés à la figure 6-5 montrent que les alpha et les gamma produisent des centres identiques à $g = 2.0026$ et $g = 1.9950$. Dans les deux cas, le premier est considérablement exalté à haute dose, de telle sorte qu'il masque le dernier. C'est la raison pour laquelle, la réponse à la dose dans la figure 6-6 est basée sur le signal à $g = 2.0026$. Dans ce cas, la plupart des points expérimentaux sont situés sur la partie incurvée du graphique et la fonction exponentielle mentionnée ci-dessus a été utilisée pour la décrire. Les données au-dessus de $\sim 5 \cdot 10^4$ Gy sont linéarisées en traçant l'expression suivante:

$$-\ln\left(1 - \frac{I}{I_{\max}}\right) = k D \quad (\text{Apers et al., 1981}) \quad (6-4)$$

$I_{\max}$ est déterminé par itérations successives. Cette procédure fournit des valeurs pour k et $I_{\max}$ dont le produit est la pente à l'origine de la courbe de croissance. Le facteur d'efficacité peut ainsi être estimé à 0.2 ± 0.06 . Par la suite, les données seront traitées de la même façon. Les courbes dessinées dans les figures sont toutes calculées suivant l'équation (1) au moyen des valeurs k et $I_{\max}$ obtenues par la procédure de linéarisation logarithmique.

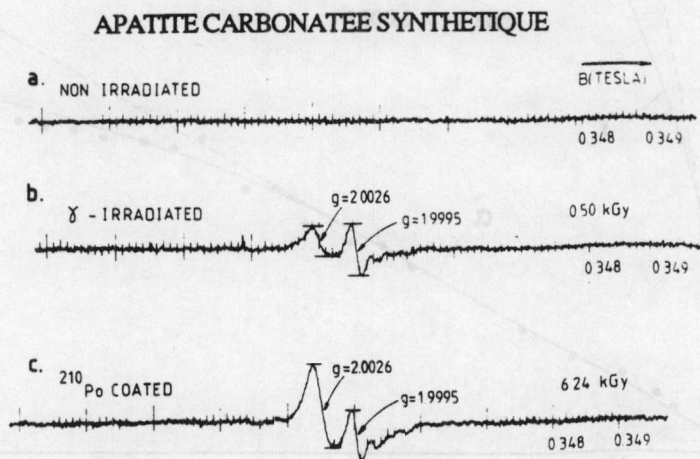


Fig. 6-5 Spectres RPE typiques de carbonate apatite synthétique : (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie externe à 6.24 kGy.

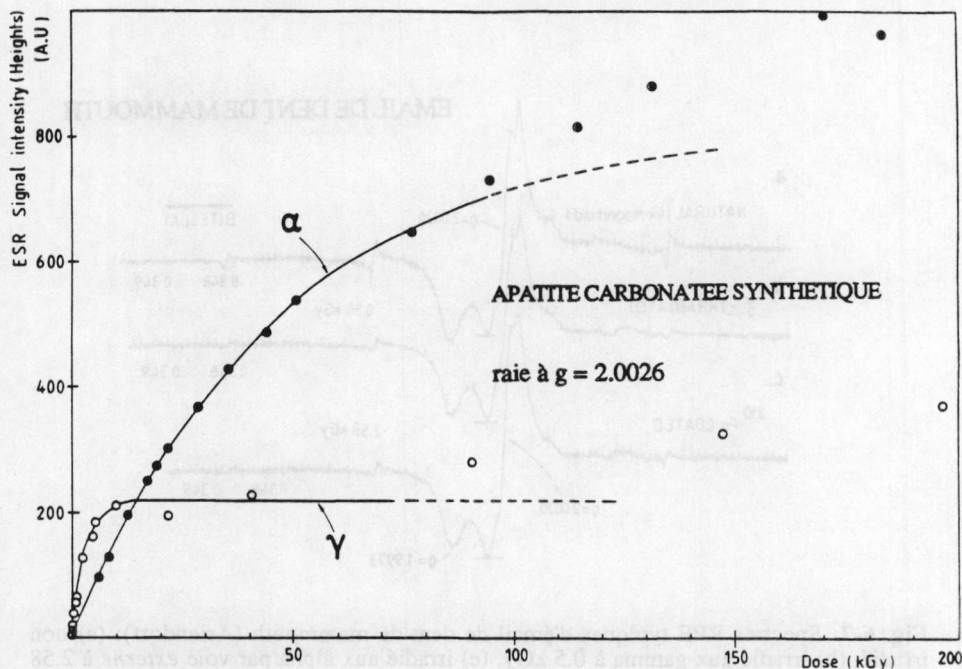


Fig. 6-6 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha *externe* et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0026$ dans la carbonate apatite synthétique pure. Les valeurs de plateau sont 818 et 219 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

6.3.4. Email de dent de mammoth

Les deux types de radiations donnent des spectres similaires (Fig. 6-7) montrant un groupe de raies centrées à $g = 2.0020$. Celui-ci est flanqué par de fines raies qu'il serait possible d'attribuer au radical alanine (Ikeya, 1981). L'intensité du signal s'accroît avec la dose (Fig. 6-8) selon une courbe qui sature de façon classique. Celle-ci fournit un facteur d'efficacité α de 0.15 ± 0.05 .

6.3.5. Mollusque

Les spectres ressemblent à ceux de la dent, mais la raie centrale montre un éclatement en deux composantes à $g = 2.0019$ et $g = 2.0007$ (Fig. 6-9). La figure 6-10 montre l'intensité en fonction de la dose et la courbe calculée conduit à un facteur d'efficacité α de 0.3 ± 0.1 à $g = 2.0007$ et de 0.15 ± 0.05 à $g = 2.0019$.

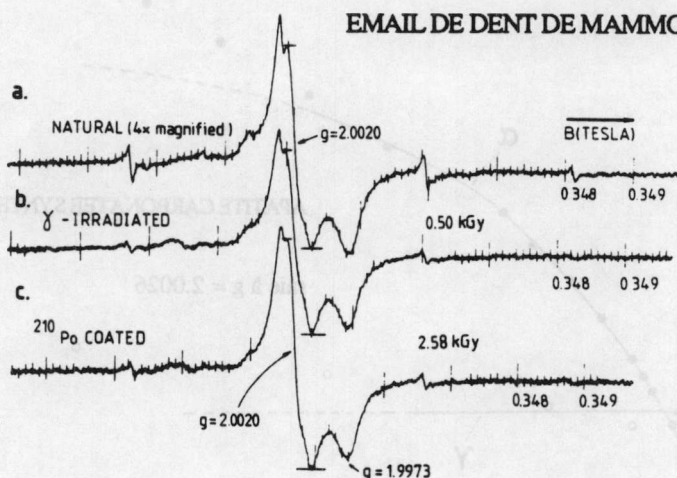


Fig. 6-7 Spectres RPE typiques d'émail de dent de mammoth (Ariendorf): (a) non irradié, (b) irradié aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradié aux alpha par voie *externe* à 2.58 kGy.

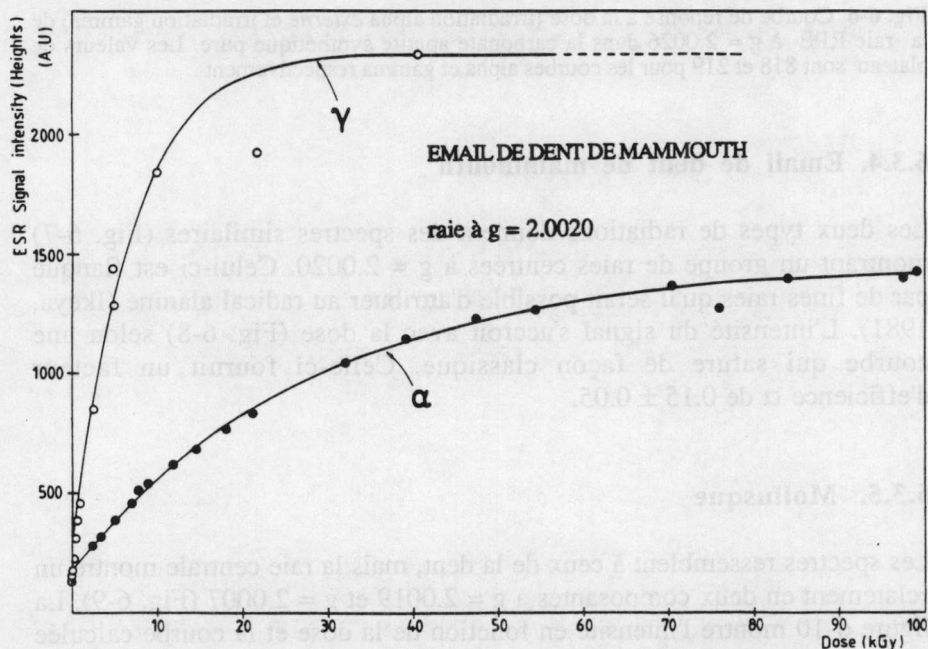


Fig. 6-8 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha *externe* et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0020$ dans l'émail de dent de mammoth. Les valeurs de plateau sont 1465 et 2325 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

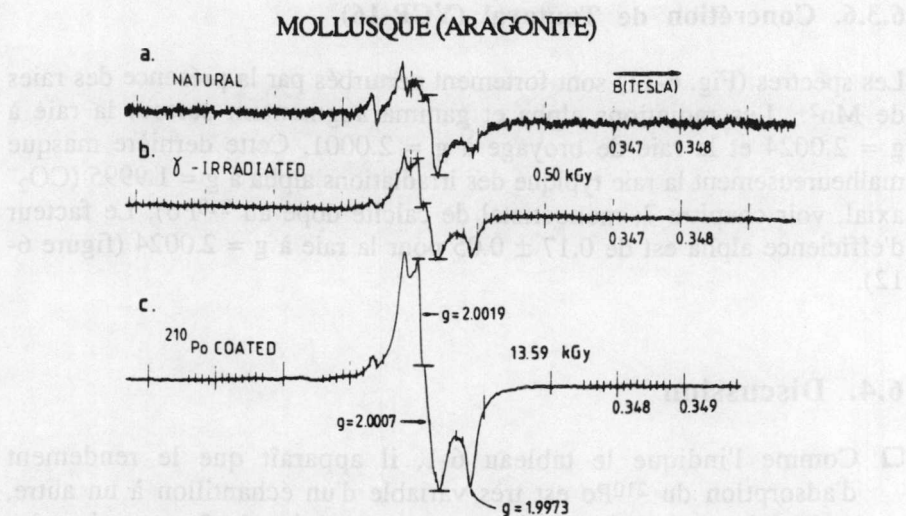


Fig. 6-9 Spectres RPE typiques de la partie interne d'un mollusque (aragonite): (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie *externe* à 13.6 kGy.

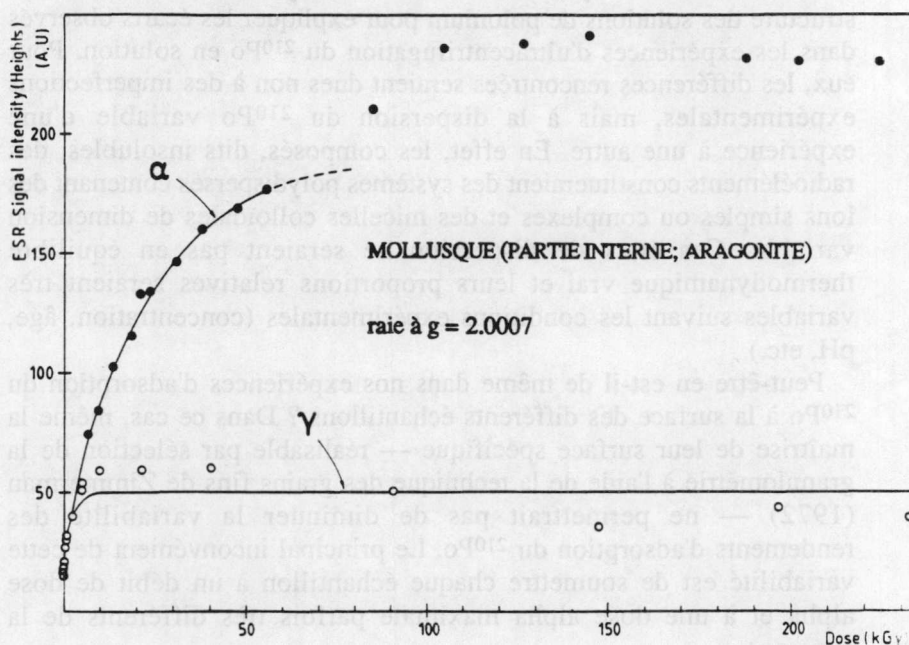


Fig. 6-10 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha *externe* et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0007$ dans l'échantillon de mollusque (partie interne: aragonite). Les valeurs de plateau sont 190 et 50 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

6.3.6. Concrétion de Tautavel (YCP-16)

Les spectres (Fig. 6-11) sont fortement perturbés par la présence des raies de Mn^{2+} . Les radiations alpha et gamma augmentent surtout la raie à $g = 2.0024$ et la raie de broyage à $g = 2.0001$. Cette dernière masque malheureusement la raie typique des irradiations alpha à $g = 1.9995$ (CO_2^- axial, voir chapitre 7; monocristal de calcite dopé au ^{210}Po). Le facteur d'efficacité alpha est de 0.17 ± 0.05 pour la raie à $g = 2.0024$ (figure 6-12).

6.4. Discussion

- Comme l'indique le tableau 6-1, il apparaît que le rendement d'adsorption du ^{210}Po est très variable d'un échantillon à un autre, malgré les précautions prises pour reproduire de façon stricte les conditions expérimentales. La principale cause réside soit dans la différence de surface spécifique d'un échantillon à un autre, soit dans le comportement du polonium en solution.

En effet, Haïssinsky (1934) et Bonet-Maury (1938) incriminent la structure des solutions de polonium pour expliquer les écarts observés dans les expériences d'ultracentrifugation du ^{210}Po en solution. Pour eux, les différences rencontrées seraient dues non à des imperfections expérimentales, mais à la dispersion du ^{210}Po variable d'une expérience à une autre. En effet, les composés, dits insolubles, des radioéléments constitueraient des systèmes polydispersés contenant des ions simples ou complexes et des micelles colloïdales de dimension variable. Ces états de dispersion ne seraient pas en équilibre thermodynamique vrai et leurs proportions relatives seraient très variables suivant les conditions expérimentales (concentration, âge, pH, etc.).

Peut-être en est-il de même dans nos expériences d'adsorption du ^{210}Po à la surface des différents échantillons ? Dans ce cas, même la maîtrise de leur surface spécifique — réalisable par sélection de la granulométrie à l'aide de la technique des grains fins de Zimmerman (1972) — ne permettrait pas de diminuer la variabilité des rendements d'adsorption du ^{210}Po . Le principal inconvénient de cette variabilité est de soumettre chaque échantillon à un débit de dose alpha et à une dose alpha maximale parfois très différents de la moyenne.

STALAGMITE (TAUTAVEL)

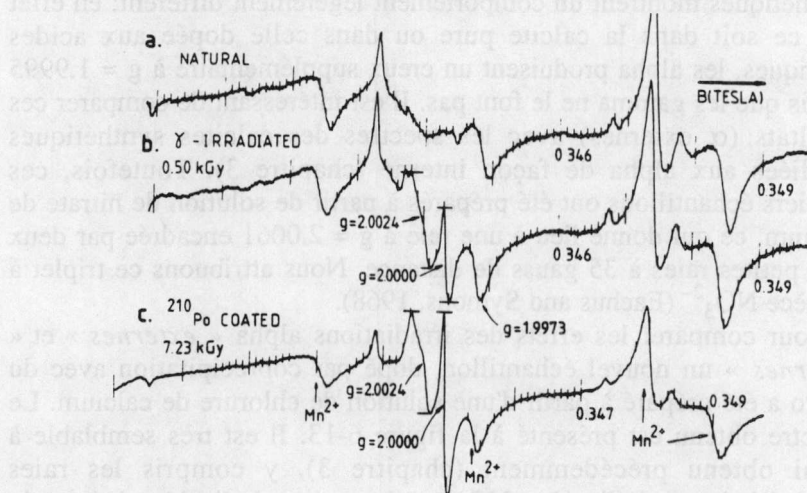


Fig. 6-11 Spectres RPE typiques d'une concrétion (*speleothem*) (Caune de l'Arago, YCP 16): (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie externe à 7.23 kGy.

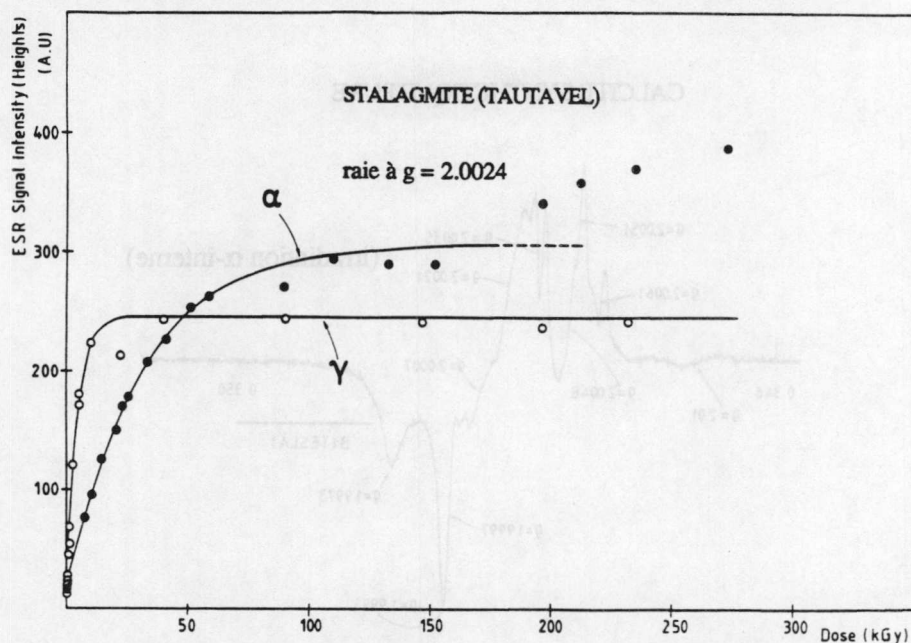


Fig. 6-12 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0024$ dans la concrétion de la Caune de l'Arago (Tautavel). Les valeurs de plateau sont 305 et 244 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

- Pour tous les échantillons naturels, les irradiations α et γ externes produisent des centres paramagnétiques identiques. Les calcites synthétiques montrent un comportement légèrement différent: en effet que ce soit dans la calcite pure ou dans celle dopée aux acides humiques, les alpha produisent un creux supplémentaire à $g = 1.9995$ tandis que les gamma ne le font pas. Il est intéressant de comparer ces résultats (α externes) avec les spectres des calcites synthétiques irradiées aux alpha de façon interne (chapitre 3). Toutefois, ces derniers échantillons ont été préparés à partir de solution de nitrate de calcium, ce qui donne lieu à une raie à $g = 2.0061$ encadrée par deux plus petites raies à 35 gauss de distance. Nous attribuons ce triplet à l'espèce NO_3^{2-} (Eachus and Symons, 1968).

Pour comparer les effets des irradiations alpha « externes » et « internes » un nouvel échantillon, dopé par coprécipitation avec du ^{210}Po a été préparé à partir d'une solution de chlorure de calcium. Le spectre obtenu est présenté à la figure 6-13. Il est très semblable à celui obtenu précédemment (chapitre 3), y compris les raies caractéristiques de l'espèce NO_3^{2-} qui provient de l'acide nitrique du « spike » du ^{210}Po ($\sim 100 \mu\text{l HNO}_3 3\text{N}$).

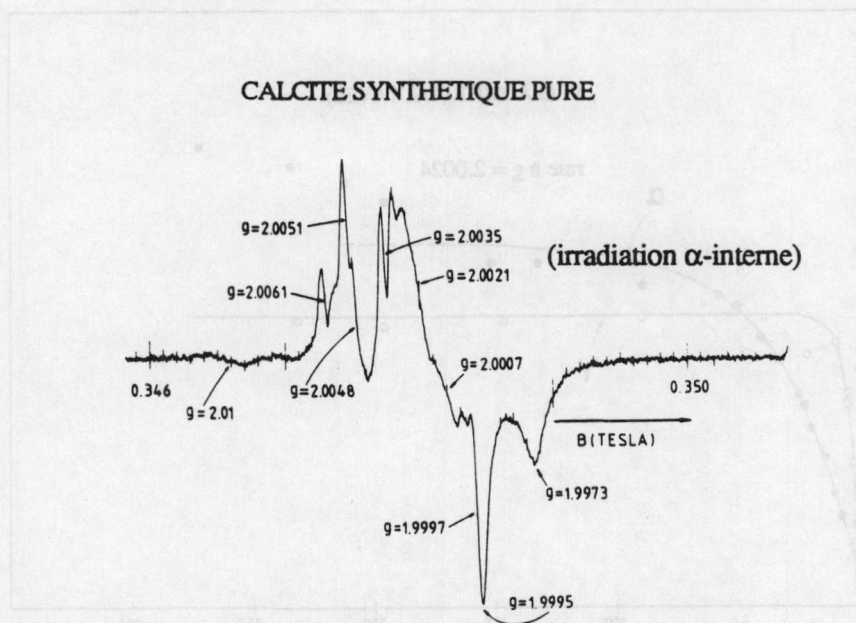


Fig. 6-13 Spectre RPE typique de calcite synthétique pure irradiée aux alpha interne.

Comparons maintenant la figure 6-13 et la figure 6-1c. Il est évident que la calcite exposée aux alpha de façon interne donne un spectre plus complexe: en plus de la raie à $g = 2.0061$ (NO_3^{2-}), de nouvelles raies apparaissent à $g = 2.0051$ et $g = 2.0048$. De surcroît, les raies à $g = 2.0035$ et 1.9995 (creux) sont considérablement exaltées.

L'absence des raies caractéristiques de NO_3^{2-} dans les échantillons irradiés aux alpha de façon externe n'a rien de surprenant vu la façon dont ils ont été préparés qui empêche toute incorporation de l'anion nitrate au sein de leur masse (Il ne s'agit pas de coprécipitation, mais d'adsorption en surface). Dans la mesure où il est possible d'établir la distinction entre irradiation alpha interne et externe sur base des deux modes d'incorporation distincts du ^{210}Po décrits plus haut, nous pouvons conclure que les effets radiolytiques sont différents selon que l'on se place dans la masse du matériel ou à sa surface. La procédure de synthèse joue aussi clairement un rôle, ainsi que la nature des réactifs utilisés et leurs éventuels résidus (NO_3^-) dans les produits finaux.

- Les facteurs d'efficience alpha (valeur moyenne pour des particules de 5.3 Mev) pour des échantillons de diverses origines sont situés dans la gamme: 0.1 à 0.3. Ces résultats sont en accord avec d'autres obtenus récemment au laboratoire (Jacobs, 1988; Jacobs *et al.*, 1989) sur de la calcite synthétique d'origine commerciale (Merck pa) ($k = 0.1$) par irradiation externe avec une source de ^{241}Am .

Des valeurs avoisinant 0.1 ont été obtenues pour des os fossiles et des stalagmites de la Caune de l'Arago à Tautavel (Yokoyama *et al.*, 1981), des mollusques circumartiques (Katzenberger and Grün, 1985) et des dents de mammoth (Grün and Invernati, 1985). De plus hautes valeurs apparaissent dans la littérature pour la calcite (0.1 à 0.6) (Hennig and Grün, 1983) et dans des travaux de thermoluminescence entrepris sur la calcite (0.2 à 0.35) (Aitken, 1981).

- La détermination d'un facteur d'efficience alpha est une procédure délicate. Dans certains échantillons, en effet, la saturation est très vite atteinte et une connaissance plus approfondie des courbes de croissance est nécessaire pour éviter toute assimilation incorrecte à une réponse linéaire.
- La valeur de saturation est plus haute pour les radiations alpha que pour les rayons gamma, à l'exception, toutefois, du cas de la dent de mammoth où la granulométrie de l'échantillon pourrait être incriminée.

6.5. Conclusions

Dans les échantillons synthétiques, toutes les raies produites par les gamma le sont également par les alpha. Cependant, les alpha font apparaître une raie supplémentaire que les gamma ne produisent jamais dans nos expériences: la raie à $g = 1.9995$ (voir chapitre 7, monocristal de calcite dopée au ^{210}Po). On retrouve parfois cette raie dans certains échantillons naturels (Rossi *et al.*, 1985; Smith *et al.*, 1985a,b). Il ne nous est malheureusement pas possible de mettre en évidence la raie à $g = 1.9995$ dans la calcite naturelle sur laquelle du ^{210}Po a été adsorbé en surface en raison de la présence de la raie de broyage à $g = 2.0001$.

Chapitre 7

7. Monocristal de calcite dopé au ^{210}Po : irradiation alpha interne

Afin d'identifier les centres paramagnétiques induits par les alpha dans la calcite, des monocristaux de calcite ont été synthétisés en présence de ^{210}Po .

7.1. Croissance cristalline

Deux grandes voies de synthèse sont possibles pour l'obtention de monocristaux de calcite :

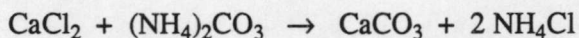
- la voie à haute température, comme les synthèses hydrothermales en autoclave (Ikornikova and Butuzov, 1956; Kinloch *et al.*, 1974; Tareen *et al.*, 1981; Borodin *et al.*, 1982), ou les cristallisations par fusion de zone à l'aide d'un fondant (Li_2CO_3), (Nester and Schroeder, 1967; Brissot and Belin, 1971; Belin *et al.*, 1972; Belin, 1976).
- la voie à basse température en phase aqueuse: croissance cristalline contrôlée par diffusion.

La mise en oeuvre d'un émetteur alpha comme le ^{210}Po dont beaucoup de composés sont volatils à haute température (Haïssinsky, 1960; Bagnall, 1972) présente des problèmes techniques particuliers (Bagnall, 1966, 1983). La voie à basse température est la plus économique et la plus commode.

7.1.1. Cristallisation en phase aqueuse contrôlée par diffusion

Il existe plusieurs processus de croissance cristalline contrôlée par diffusion qui permettent d'obtenir de la calcite en milieu aqueux à température ambiante. Le principe de base est toujours le même: il s'agit de réaliser la précipitation du CaCO_3 de façon très lente, en maintenant l'état de sursaturation du système au niveau le plus bas possible.

Soit la réaction:

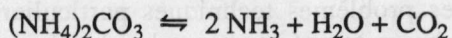


Il est possible de contrôler la vitesse de la réaction de précipitation en ajoutant très lentement l'un ou l'autre des réactifs. Ceci peut se réaliser de diverses façons:

- addition mécanique très lente ($15 \mu\text{l} / \text{h}$) des deux réactifs dans un grand volume d'eau déminéralisée ou de NH_4Cl 20% au moyen d'une pompe péristaltique à 2 voies (essais personnels).
- diffusion d'un des réactifs dans l'autre au moyen d'un sac à dialyse (essai personnel).
- diffusion contrôlée des deux réactifs à travers un gel où se forment les monocristaux (Morse et Donnay, 1931; Henisch *et al.* 1965; Nickl and Henisch, 1969; Dennis and Henisch, 1967; Henisch, 1972; McCauley and Roy, 1974; Ricketts, 1980; Barabas, 1988; Henisch, 1988).
- diffusion de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ *via* la phase gazeuse (NH_3 et CO_2) dans une solution de CaCl_2 et de NH_4Cl (Gruzensky, 1967; Easton and Claugher, 1986).

7.1.2. Procédé de Gruzensky

Les monocristaux de calcite dopés au ^{210}Po ont été obtenus par une variante du procédé de Gruzensky (1967). La méthode proposée par celui-ci est basée sur la très grande volatilité du carbonate d'ammonium (Richard, 1983) pour alimenter le milieu réactionnel en ions carbonates *via* la phase gazeuse. Le carbonate d'ammonium se décompose de façon réversible en CO_2 et NH_3 suivant la réaction:



Du carbonate d'ammonium solide est placé dans un récipient au-dessus d'une solution de chlorure de calcium (voir fig. 7-1). Après transfert en

phase gazeuse (NH_3 et CO_2) il se dissout dans la solution et précipite avec l'ion Ca^{2+} . Le transfert s'opère lentement et le degré de sursaturation du système est faible. De petits cristaux de calcite s'obtiennent assez facilement, mais leur taille reste souvent submillimétrique.

Pour augmenter la solubilité du carbonate de calcium Gruzensky sature presque la solution en chlorure d'ammonium (Emschwiller et Charlot, 1938). Ceci a pour effet d'abaisser le pH aux alentours de 4 et de l'y stabiliser. Avec des solutions contenant moins de 1% en poids en CaCl_2 et plus de 20% de NH_4Cl , il est possible d'obtenir des cristaux de 2 à 3 mm d'arête en 1 à 2 mois à température ambiante (mode opératoire 5).

Habituellement la technique de Gruzensky (1967) fournit de la calcite, mais Easton et Claugher (1986) ont récemment obtenu de la vaterite par ce procédé.

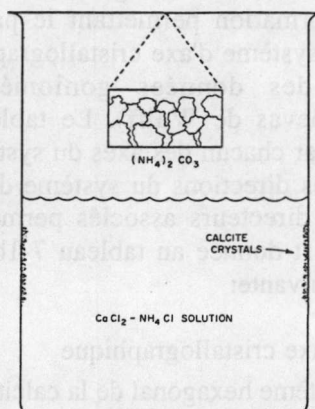


Fig. 7-1 Dispositif utilisé pour la croissance de monocristaux dopés au ^{210}Po .

7.2. Mesures RPE

7.2.1. Montage du cristal

Un cristal de quelques dixièmes de mm d'arête ($0.3 \times 0.1 \times 0.1\text{mm}$) ($\sim 85 \mu\text{g}$) sélectionné au microscope binoculaire¹ est collé (colle Goodyear Pliobond 20) sur un petit cube de plexiglass de 3 mm d'arête. Celui-ci est ensuite collé à l'extrémité d'une tige de quartz insérée dans le goniomètre.

¹La sélection des cristaux est rendue délicate car ils sont chargés d'électricité statique. Afin de minimiser ce phénomène, il est conseillé de conserver les cristaux dans des récipients en verre et non en matière plastique. Le binoculaire doit être placé dans une enceinte étanche pour éviter la perte de cristaux.

L'ensemble est protégé par une cellule de verre, afin d'éviter toute contamination éventuelle de la cavité du spectromètre (ce dispositif de protection ne donne pas lieu à un signal RPE parasite). Pour passer d'un plan de mesure à un autre, le cube de plexiglass est simplement repositionné sur la tige de quartz. La cavité du spectromètre est équipée d'un goniomètre Varian E-229 gradué de 2 degrés en 2 degrés.

7.2.2. Orientation

L'orientation du cristal a ensuite été déterminée de façon précise par goniométrie optique (goniomètre à 2 cercles). Le premier plan de mesure $[x,z]$ est constitué par la normale au plan de collage et la direction $[111]$ du cristal. Ces deux directions font un angle de 30° entre elles.

La matrice de transformation permettant le passage du système de mesure expérimental au système d'axe cristallographique de la calcite est déterminée à partir des données goniométriques (projections stéréographiques au canevas de Wulff). Le tableau 7-1a présente les valeurs des angles faits par chacun des axes du système cristallographique (a,b^*,c) avec chacune des directions du système de mesure RPE (x,y,z) . La matrice des cosinus directeurs associés permettant le passage d'un système d'axe à l'autre est donnée au tableau 7-1b. Les systèmes d'axes sont définis de la façon suivante:

- (a,b^*,c) : système d'axe cristallographique
 - a, c : axes du système hexagonal de la calcite:
 - a : axe d'ordre 2 : liaison C — O
 - c : axe d'ordre 3 : perpendiculaire au plan des CO_3^{2-}
 - b^* : direction perpendiculaire aux 2 autres de façon à former un référentiel orthogonal droitier (direction O—O)
- (x,y,z) : système d'axe de mesure RPE (référentiel orthogonal droitier)

Tableau 7-1a Angles (degré) faits par chacun des axes du système cristallographique (a,b^*,c) avec chacun des axes du système de mesure RPE (x,y,z) .

Angle (deg)	x	y	z
a	110	23	79
b^*	142	114	62
c	60	89	30

Tableau 7-1b Matrice des cosinus directeurs permettant le passage du système de mesure expérimental au système des axes cristallographiques.

COS	x	y	z
a	-0.342020	0.920505	0.190089
b*	-0.788011	-0.406737	0.469472
c	0.5	0.017452	0.866025

7.3. Résultats et Discussion

7.3.1. Spectres monocristallins

Un spectre typique est présenté à la figure 7-2. On y distingue essentiellement un triplet noté A; une raie centrale intense notée B; une raie peu intense notée C et trois triplets de faible intensité notés D_1 , D_2 , D_3 . D'autres raies de faible intensité sont encore visibles sur le spectre, mais elles n'ont pas pu être suivies systématiquement dans les 3 plans de mesure.

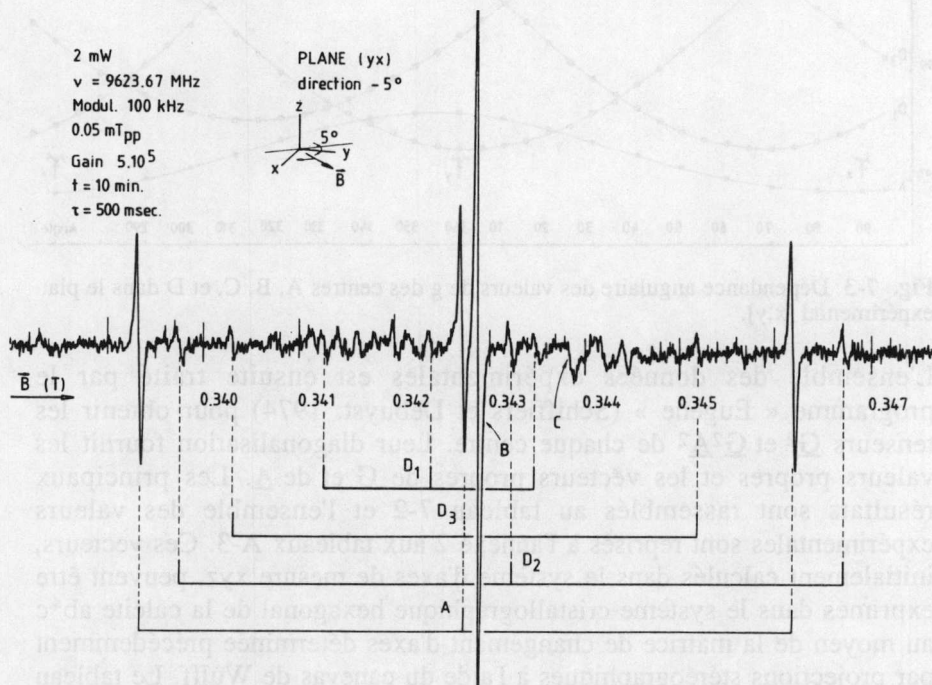


Fig. 7-2 Spectre typique du monocristal. Plan [x,y], direction -5° .

• Obtention des Valeurs Propres et des Vecteurs Propres des tenseurs $\underline{G}$ et $\underline{A}$

Les variations des valeurs de g et de la constante de couplage hyperfin A sont mesurées dans trois plans perpendiculaires en fonction de la position du cristal par rapport au champ magnétique.

L'évolution dans le plan de mesure $[x,y]$ de g pour les raies A, B, C, D, est représentée à titre d'exemple à la figure 7-3.

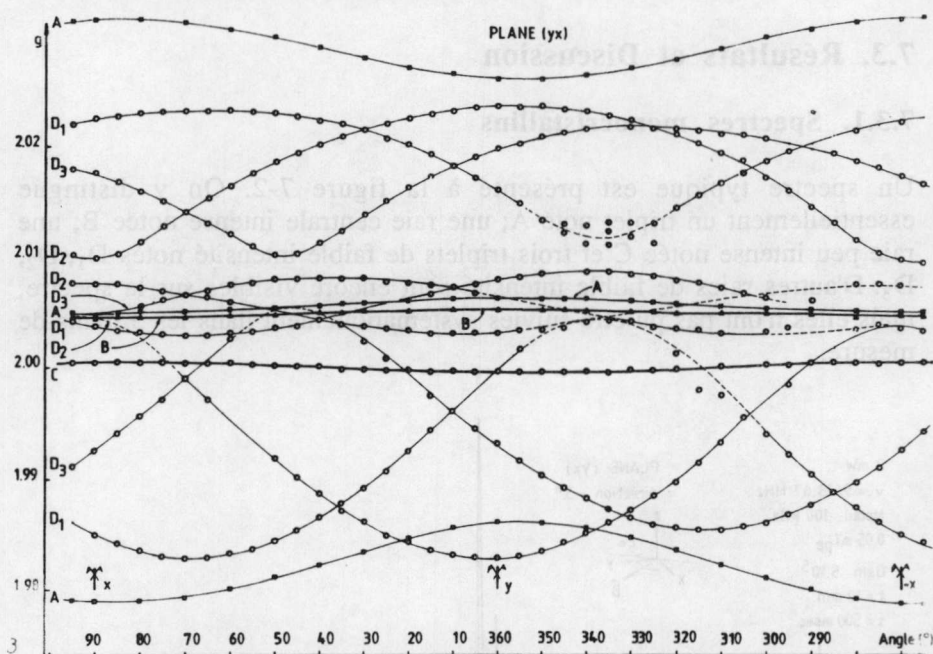


Fig. 7-3 Dépendance angulaire des valeurs de g des centres A, B, C, et D dans le plan expérimental $[x,y]$.

L'ensemble des données expérimentales est ensuite traité par le programme « Eugène » (Schiffers et Debuyst, 1974) pour obtenir les tenseurs $\underline{G}^2$ et $\underline{G}^2 \underline{A}^2$ de chaque centre. Leur diagonalisation fournit les valeurs propres et les vecteurs propres de $\underline{G}$ et de $\underline{A}$. Les principaux résultats sont rassemblés au tableau 7-2 et l'ensemble des valeurs expérimentales sont reprises à l'annexe 2 aux tableaux A-3. Ces vecteurs, initialement calculés dans le système d'axes de mesure xyz , peuvent être exprimés dans le système cristallographique hexagonal de la calcite ab^*c au moyen de la matrice de changement d'axes déterminée précédemment par projections stéréographiques à l'aide du canevas de Wulff. Le tableau A-4 de l'annexe 2 reprend les cosinus directeurs des liaisons C-O dans le système d'axe ab^*c . Les tableaux A-3 et A-4 précisent l'orientation de

chacun des centres par rapport aux liaisons C-O dans la calcite. La figure 7-4 présente les projections stéréographiques qui illustrent le mieux l'orientation des centres étudiés dans le réseau cristallin de la calcite.

Tableau 7-2 Vue d'ensemble des résultats expérimentaux: valeurs propres de g et de A des 4 principaux centres étudiés.

Centres	Valeurs de g	Position	$A(^{14}\text{N})$ (en gauss)	Nature
A	$g_{\parallel} = 2.0017$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$	$A_{\parallel} = 68$	NO_3^{2-}
	$g_{\perp} = 2.0060$	un seul centre magnétiquement inéquivalent	$A_{\perp} = 34.4$	
B	$g_{\parallel} = 2.0024$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$		?
	$g_{\perp} = 2.0052$	un seul centre magnétiquement inéquivalent		
C	$g_{\parallel} = 2.0033$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$		CO_2^- axial
	$g_{\perp} = 1.9996$	un seul centre magnétiquement inéquivalent		
D	$g_z = 2.0087$	axe-z // liaison C-O (liaison N-O)	$A_{\parallel} = 36.4$ ± 0.3	NO_2^{2-}
	$g_y = 2.0039$	trois centres	$A_{\parallel} // g_x$	
	$g_x = 2.0029$	magnétiquement	$A_{\perp} = 4.5$	
		inéquivalents	± 2	

Tableau A-3 Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de G et A dans les systèmes d'axes xyz et ab^*c (voir annexe 2).

Tableau A-4 Cosinus directeurs des liaisons C-O avec les axes du référentiel ab^*c construit à partir de la maille hexagonale (voir annexe 2).

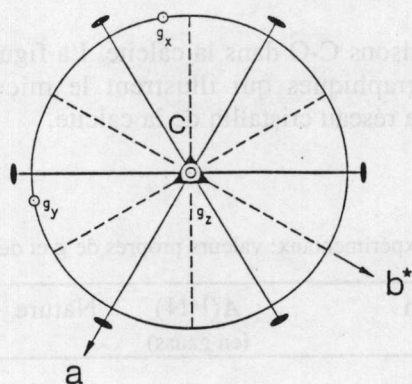
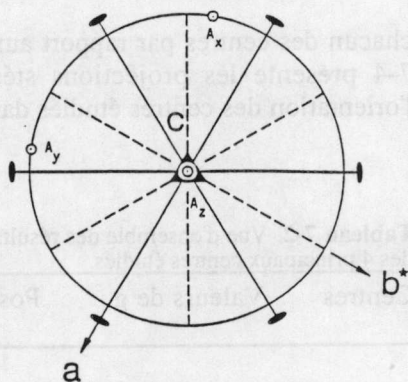
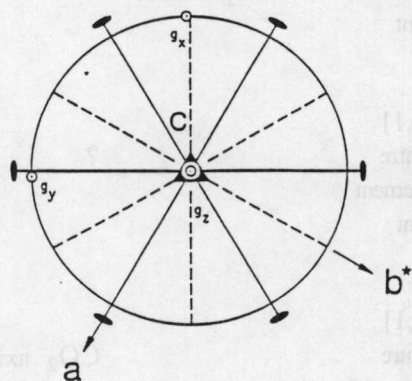
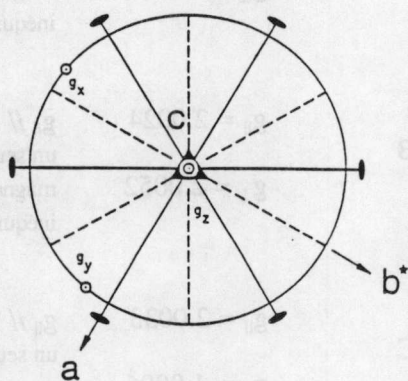
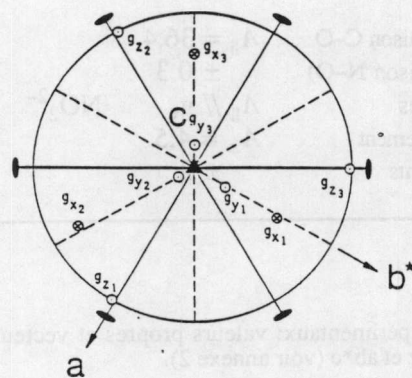
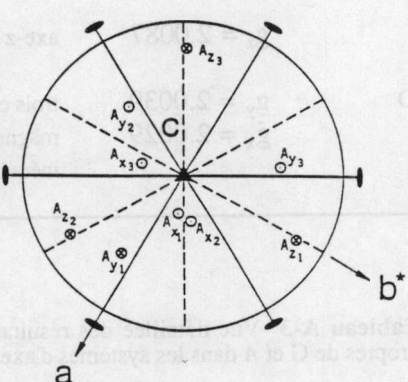
Centre A vecteurs propres de g Centre A vecteurs propres de A Centre B vecteurs propres de g Centre C vecteurs propres de g Centre D_1, D_2, D_3 , vecteurs propres de g Centre D_1, D_2, D_3 , vecteurs propres de A

Fig. 7-4 Projections stéréographiques des vecteurs propres des tenseurs de g et de A des centres A , B , C et D dans le système ab^*c .

• Centre A : NO_3^{2-}

Le spectre consiste en trois raies hyperfines, d'égale intensité, caractéristiques de l'interaction d'un état doublet ($\text{spin} = 1/2$) avec un noyau de spin nucléaire $I = 1$. Ce centre est une molécule ou un ion moléculaire comprenant un atome d'azote. Les axes z pour g et pour la constante hyperfine sont parallèles à la direction $[111]$ du cristal c.-à-d. perpendiculaires au plan des ions carbonates. Les valeurs propres de g et de l'interaction hyperfine (A) (annexe 2: tableau A-3) sont attribuées à l'espèce NO_3^{2-} . Elles sont en excellent accord avec les valeurs publiées (tableau 7-3), (Atkins and Symons, 1962; Eachus and Symons, 1968; Jarke and Ashford, 1975).

La présence de NO_3^- dans le cristal de calcite provient de l'utilisation de nitrate de polonium dans le processus de synthèse. En effet, l'ion nitrate se substitue facilement à l'ion carbonate car il lui est isomorphe et possède les mêmes dimensions (Elliot, 1937; Sass *et al.*, 1957; Chessin *et al.*, 1965). Cependant, la différence de solubilité entre les sels de calcium de ces deux espèces limite le taux d'incorporation des nitrates dans la calcite à quelques milliers de ppm. L'ion nitrate agit comme un excellent piège à électron puisque l'entité NO_3^{2-} qui résulte d'une capture électronique ne nécessite plus aucune compensation de charge dans le réseau. Les NO_3^- devraient tous être parallèles les uns aux autres dans le plan des ions carbonates. La présence d'un seul centre magnétiquement non équivalent à symétrie axiale dont l'axe z est perpendiculaire au plan des CO_3^{2-} indique que l'espèce NO_3^{2-} est peu perturbée par rapport à l'ion nitrate de départ.

• Centre B

Le centre B est une espèce à symétrie axiale présentant à température ambiante une seule position magnétiquement inéquivalente. Son axe z est perpendiculaire au plan des carbonates ou des nitrates. Il n'a pas été possible de mettre en évidence une éventuelle structure hyperfine due au ^{13}C ($I = 1/2$) (abondance naturelle: 1.1%) à cause de la surabondance des autres espèces paramagnétiques radio-initiées. Celles-ci masquent les raies hyperfines dont l'intensité est 200 fois plus faible que celle du signal principal.

Le centre B est plus intense que le centre C et possède des valeurs de g de grandeur inverse aux siennes:

- B : $g_{\perp} > g_z \sim g_e$
- C : $g_{\perp} < g_z \sim g_e$

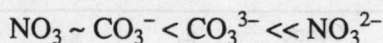
Tableau 7-3 Paramètres RPE de certains radicaux obtenus par irradiation de carbonates et de nitrates (littérature).

Radical	Réseau hôte	Valeurs de g	Position	$A(^{14}\text{N})$ (en gauss)	Références
CO_3^{3-} axial	CaCO_3	$g_{\parallel} = 2.0013$ $g_{\perp} = 2.0031$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$		Serway et Marshall (1967)
CO_3^{-} axial	CaCO_3	$g_{\parallel} = 2.0051$ $g_{\perp} = 2.0162$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$		Serway et Marshall (1967)
CO_2^{-} ortho	CaCO_3	$g_x = 2.00161$ $g_x = 2.00320$ $g_y = 1.99727$	$g_z // \text{lien C-O}$		Marshall <i>et al.</i> (1964)
CO_2^{-} axial	CaCO_3	$g_{\parallel} = 2.0032$ $g_{\perp} = 1.9995$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$		McMillan et Marshall (1968)
NO_3^{2-}	CaCO_3 dopé avec NO_3^{-}	$g_{\parallel} = 2.0027$ $g_{\perp} = 2.0066$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$	$A_{\parallel} = 66.8$ $A_{\perp} = 34.2$	Eachus et Symons (1968)
NO_3	CaCO_3 dopé avec NO_3^{-}	$g_{\parallel} = 2.0039$ $g_{\perp} = 2.0225$	$g_{\parallel} // [1,1,1]$		Eachus et Symons (1968)
NO_3^{2-}	KNO_3	$g_{\parallel} = 2.0015$ $g_{\perp} = 2.0057$		$A_{\parallel} = 63.4$ $A_{\perp} = 31.8$	cité par Jarke et Ashford (1975)
NO_3	KNO_3	$g_{\parallel} = 2.0031$ $g_{\perp} = 2.0232$		$A_{\parallel} = 4.31$ $A_{\perp} = 3.46$	Livingston et Zeldes (1964)
NO_2	KN_3 dopé avec KNO_2 et KNO_3	$g_{\parallel} = 1.9990$ $g_{\perp} = 2.0035$		$A_{\parallel} = 67.4$ $A_{\perp} = 32.9$	Fuller et Tarr (1972)
NO_2^{2-}	KN_3 dopé avec KNO_2 et KNO_3	$g_{\parallel} = 1.9996$ $g_{\perp} = 2.0046$		$A_{\parallel} = 40.5$ $A_{\perp} = 2.6$	Fuller et Tarr (1972)
NO_2^{2-}	KN_3 dopé avec KNO_3	$g_z = 2.0029$ $g_x = 2.0078$ $g_y = 2.0071$		$A_{\parallel} = 36.8$ $A_{\perp} = 4.2$	Reuveni <i>et al.</i> (1975)

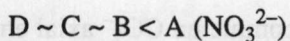
Comme pour le centre A (NO_3^{2-}) ces caractéristiques suggèrent que le centre B se substitue aux anions initialement présents. Trois candidats sont possibles : CO_3^{3-} , CO_3^- , NO_3 . Alors que dans NO_3^{2-} l'électron libre est dans une orbitale largement confiné à l'azote, dans NO_3 l'électron célibataire est dans une orbitale non liante des oxygènes, ce qui donne lieu à une interaction hyperfine nulle ou très faible avec l'azote (quelques gauss), (Livingston et Zeldes, 1964).

Les valeurs citées au tableau 7-3 pour CO_3^{3-} , CO_3^- , NO_3 indiquent l'ordre suivant des facteurs g : $g_{\perp} > g_z$, mais pour CO_3^- et NO_3 les valeurs de $g_{\perp}$ sont beaucoup plus grandes que 2.0023 (~ 2.02) (Serway et Marshall, 1967). Ceci donne à penser que le centre B pourrait être un CO_3^{3-} .

Par ailleurs Eachus et Symons (1968) ont trouvé à partir de recuits thermiques l'ordre de stabilité suivant:



Les recuits que nous avons effectués indiquent que la stabilité thermique du centre B est comparable à celle du centre C et est inférieure à celle du centre A:



Toutefois, les valeurs de g pour le centre B sont légèrement plus élevées que celles observées pour CO_3^{3-} dans la calcite irradiée aux gamma:

- 2.0024 au lieu de 2.0013
- 2.0052 au lieu de 2.0031

Cependant, des écarts dans les valeurs de g pour une même espèce sont parfois observées (Symons *et al.*, 1974). Sur le spectre de poudre de la figure 7-7b, on constate la présence simultanée du centre B et d'un massif qui contient les centres « classiques » CO_3^{3-} et CO_2^- . Le centre B pourrait être attribué également à d'autres impuretés anioniques comme les sulfates et les sulfites. Les valeurs de g de SO_3^- , par exemple sont $g_{\parallel} = 2.003$ et $g_{\perp} = 2.005$ (Marfunin, 1979).

• Centre C : CO_2^- axial

Le centre C est une espèce qui est localisée à température ambiante dans un seul environnement dont l'axe z est parallèle à la direction [111] du cristal, c.-à-d., à l'axe de symétrie la plus élevée. Cependant, des expériences récentes réalisées sur le monocristal dopé au ^{210}Po (Debuyst *et al.*, 1989) ont montré qu'en abaissant la température on peut distinguer trois positions magnétiquement inéquivalentes. Le comportement de cette espèce en fonction de la température indique clairement qu'elle est en rotation autour de l'axe d'ordre 3 de la calcite.

Rossi *et al.* (1985) ont observé une espèce analogue dans des échantillons monocristallins de calcite naturelle provenant de grottes brésiliennes (gruta Santa Barbara et gruta Santana). Les valeurs propres de g qu'ils ont déterminées sont très proches des nôtres (voir tableau 7-4).

Tableau 7-4 Comparaison des valeurs de Rossi *et al.* (1985) et des nôtres.

Références	Centre	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	Echantillon
Rossi <i>et al.</i> (1985)	C	2.0028	1.9991	(SB)
	C	2.0031	1.9994	(SA)
Ce travail	C	2.0033	1.9996	

Rossi identifie ce centre comme un CO_2^- axial en se basant sur les travaux de McMillan et Marshall (1968). Smith *et al.* (1985a,b) rapportent également l'existence d'un signal à $g = 1.9994 \pm 0.0003$ dans des concrétions stalagmitiques. Ce signal se superpose généralement avec la raie de datation à $g = 2.0007$ (h_3). Son intensité est souvent trop faible pour estimer une dose archéologique. D'après Smith *et al.* (1985b) l'intensité du signal à 1.9994 est proportionnelle à la teneur des stalagmites en résidus insolubles à l'acide (AIR, *Acid Insoluble Residue*). Les émetteurs alpha naturels descendant du ^{238}U et du ^{232}Th présents dans les argiles détritiques contenus dans les stalagmites pourraient fort bien être responsables de la raie C dans les échantillons naturels. Les études de Yokoyama *et al.* (1988) et de Rossi et Poupeau (1989) confirment toutes l'attribution de la raie C à un CO_2^- axial.

L'étude des échantillons synthétiques dopés au ^{210}Po a été reprise à la lumière des données les plus récentes (Debuyst *et al.*, 1989). En enregistrant les spectres RPE à diverses températures, deux espèces de CO_2^- ont été mises en évidence dans nos échantillons : le CO_2^- « orthorhombique », constamment bloqué dans le réseau quelle que soit la température (position interstitielle ?) et le CO_2^- « axial » (position substitutionnelle) susceptible de tourner autour d'un axe parallèle à la

direction [111] de la calcite s'il possède une énergie suffisante. Un abaissement de la température ralentit la rotation de CO_2^- « axial » qui se fige dans le réseau et présente alors une anisotropie semblable à celle du CO_2^- « orthorhombique ». En dessous de 250 K, on trouve $g_x = 2.0032$ (perpendiculaire au plan des carbonates), $g_y = 1.9773$ et $g_z = 2.0016$. Lorsque la température croît à nouveau, le CO_2^- « axial » se remet en rotation et l'anisotropie disparaît. Le retour à la symétrie axiale se traduit par la réapparition de la raie à $g = 1.9995$ dont la hauteur s'accroît au fur et à mesure de l'élévation de la température. Simultanément, la largeur de cette raie diminue également avec l'accroissement de la température. Au dessus de 250 K, on trouve $g_{\parallel} = 2.0032$ et $g_{\perp} = 1.9995$. La dernière valeur est reliée à g_y et g_z par la relation:

$$g_{\perp}^2 = \frac{1}{2} (g_y^2 + g_z^2)$$

Notons que la raie B s'accroît avec la température comme la raie C, ce qui indique qu'il s'agit aussi d'un centre axial en rotation dans une direction parallèle à l'axe d'ordre 3 de la calcite.

Les échantillons dopés au ^{210}Po ont été irradiés à température ambiante au ^{60}Co jusqu'à 2 kGy (200 krad). Les rayonnements gamma y produisent l'espèce CO_2^- orthorhombique, mais le CO_2^- axial reste inchangé. D'autres échantillons synthétiques non dopés ont été irradiés aux gamma jusqu'à 13 kGy (1.3 Mrad). Seul l'espèce orthorhombique apparaît. Il se confirme que même à haute dose, le CO_2^- axial n'est pas formé par les gamma. Seuls les alpha, les neutrons rapides (Kemp, 1960; 1961), et l'irradiation naturelle (alpha) lui donnent naissance.

Nous sommes donc en possession d'un outil capable de mesurer spécifiquement la dose alpha interne cumulée par un échantillon. Ceci pourrait avoir une incidence importante sur la datation par RPE. Il suffit d'irradier à dose croissante l'échantillon avec une source externe d'américium 241 pour déterminer la dose géologique alpha en suivant la raie C à $g = 1.9996$. Il suffit ensuite de doser l'uranium et le thorium dans l'échantillon pour déterminer la dose alpha interne annuelle. Si la raie C est assez stable — il semblerait que ce soit le cas, mais cela demande confirmation — il devrait être possible de dater un échantillon sans devoir tenir compte de la dose annuelle gamma externe. Ceci est important quand il est impossible de la mesurer, en cas de remaniement du site ou de l'objet à dater par exemple. Nous pourrions ainsi appliquer en RPE un principe analogue à celui développé par Sutton et Zimmerman (1976) pour dater par thermoluminescence des zircons riches en uranium.

• Centre D : NO_2^{2-}

Le spectre de ce centre consiste en trois triplets (D_1 , D_2 , D_3) avec les mêmes valeurs pour g et pour A le couplage hyperfin, ce qui correspond à trois centres magnétiquement non équivalents d'une même espèce contenant un atome d'azote.

Les trois vecteurs g_z se trouvent dans le plan des ions carbonates, à 120° l'un de l'autre, chacun d'eux étant parallèle à la direction d'une liaison C-O. Ceci inciterait à choisir un NO_2 ou un NO_2^{2-} puisque de telles espèces peuvent se former dans un site nitrate par la perte arbitraire d'un des trois oxygènes éventuellement suivie par la capture d'un électron, (figure 7-5).

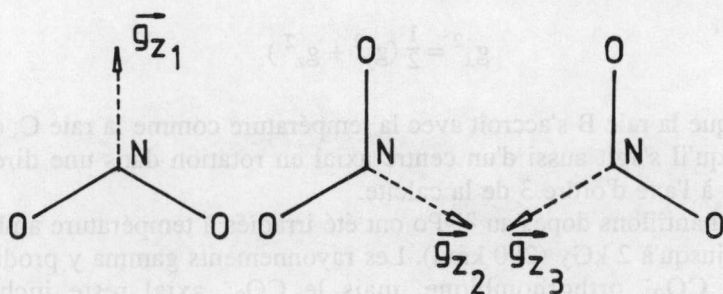


Fig. 7-5 Formation de l'espèce NO_2^{2-} ou CO_2^- par la perte aléatoire d'un atome d'oxygène dans un ion nitrate ou carbonate.

Comme les valeurs de la structure hyperfine mesurées pour le centre D sont proches de celles attribuées précédemment à NO_2^{2-} (Fuller et Tarr, 1972; Reuveni *et al.*, 1975), nous retiendrons cette espèce. Dans les limites des erreurs expérimentales, la symétrie du tenseur hyperfin peut être considérée comme axiale.

La figure 7-6 montre les vecteurs propres de g et de la structure hyperfine pour le centre D_2 . Le vecteur g_z coïncide avec la direction de liaison de l'atome d'oxygène « perdu ». Les directions associées avec la plus basse valeur de g (g_x) et la plus haute valeur hyperfine (A_z) sont très proches l'une de l'autre (quelques degrés) comme dans l'espèce NO_2^{2-} observée par Reuveni *et al.* (1975).

Le fait que la direction g_y ne soit pas perpendiculaire au plan des carbonates (nitrates) reflète probablement une certaine distorsion du centre NO_2^{2-} par rapport à l'espèce parente NO_3^- . Au contraire, les observations précédentes de l'espèce isoélectronique CO_2^- montrent que les tenseurs g et A (^{13}C) sont colinéaires et possèdent un vecteur propre rigoureusement parallèle à la direction $[111]$, (Marshall *et al.*, 1964).

Les valeurs de g sont quelque peu différentes de celles observées par Reuveni *et al.* (1975). Si les valeurs extrêmes sont très proches, les valeurs intermédiaires varient au point que nous observons un ordre inverse à celui de ces auteurs ($g_z > g_{\perp}$ dans nos mesures). Par ailleurs Fuller et Tarr (1972) ont montré que NO_2^{2-} est stable à température ambiante et pour Reuveni et Luz (1976) c'est l'espèce qui prédomine après une irradiation prolongée dans l'azoture de potassium dopé aux nitrates et irradié aux gamma.

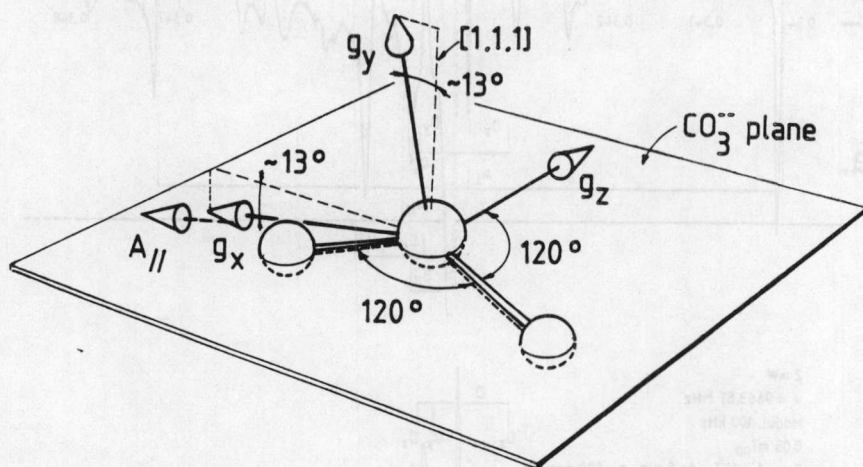


Fig. 7-6 Position des vecteurs propres de g et A dans un centre NO_2^{2-} (D_2).

7.3.2. Spectres de poudre

Les spectres de poudre enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales présentent une moins bonne résolution à basse température qu'à température ambiante. Deux spectres relevés à température ambiante sont présentés aux figures 7-7a et 7-7b. Il s'agit des spectres de cristaux broyés dont les solutions mères différaient par leur activité massique en ^{210}Po : $3.2 \mu\text{Ci/g}$ ($1.184 \cdot 10^{11} \text{ Bq/g}$) et $0.8 \mu\text{Ci/g}$ ($2.96 \cdot 10^{10} \text{ Bq/g}$) respectivement.

Sur le spectre de la figure 7-7a les parties perpendiculaires des signaux caractéristiques des centres étudiés sur le monocristal (A, B, C, D) sont repérées par des diagrammes à bâtonnets. Pour le centre A, les deux composantes hyperfines de la partie parallèle du spectre tombent en dehors du champ du domaine représenté.

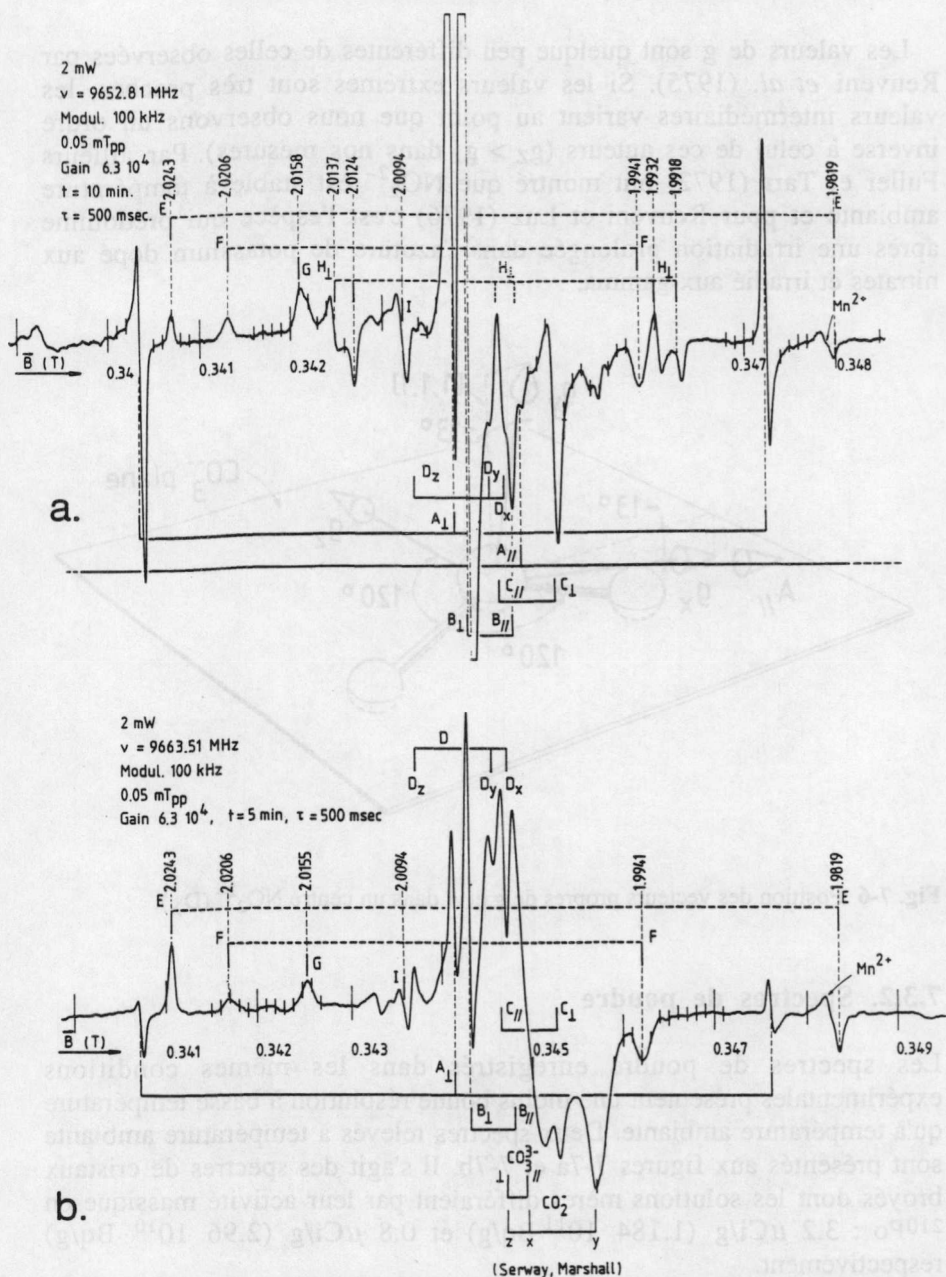


Fig. 7-7 Spectres de poudre à température ambiante: (a) cristaux broyés à haute teneur en polonium ($3.2 \mu\text{Ci/g}$; $1.184 \times 10^{11} \text{ Bq/g}$ dans la solution de départ); (b) cristaux broyés à basse teneur en polonium ($0.8 \mu\text{Ci/g}$; $2.960 \times 10^{10} \text{ Bq/g}$ dans la solution de départ). Les diagrammes à bâtonnets en traits pointillés correspondent à un essai d'identification de quelques unes des raies du spectre de poudre. Les diagrammes à bâtonnets en traits pleins ont été positionnés en se basant sur les résultats de l'étude sur monocristal.

Pour le centre D, seuls ont été indiqués les bâtonnets correspondant aux trois valeurs de g: une seule des composantes hyperfines de ce centre est visible. A côté des centres déjà mentionnés, beaucoup d'autres apparaissent plus clairement sur les spectres de poudre. Ils sont notés E, F, G, H, I,... et leurs diagrammes à bâtonnets hypothétiques sont représentés en pointillé. Les centres E et F donneraient des signaux anisotropes ne présentant pas de structure hyperfine et dont on n'aperçoit que les composantes extérieures. Les centres G et I également sans structure hyperfine ne sont représentés que par une des trois composantes. Le centre H est probablement un centre azoté caractérisé par un spectre anisotrope à trois composantes hyperfines dont on ne verrait que la partie perpendiculaire.

Le spectre de la figure 7-7b est celui d'une poudre qui contient moins de polonium et donc aussi moins de nitrate que celui de la figure 7-7a. Il présente un centre A nettement moins intense. Il en va de même pour les centres B et C tandis que le centre H n'apparaît pas. L'évolution du centre D est difficile à suivre. L'intensité des centres F, G et I est aussi plus faible mais celle du centre E plus importante.

Enfin l'augmentation manifeste des signaux dans la région centrale indique une plus grande formation des centres CO_3^{3-} et CO_2^- orthorhombique. La diminution de la quantité de nitrates présents dans le réseau entraîne visiblement une réduction de leur pouvoir d'interception des précurseurs des espèces carbonatées habituelles. Quant à la diminution du centre B, elle ne plaide pas en faveur de son identification avec l'ion CO_3^{3-} .

Des recuits thermiques ont été réalisés sur un seul échantillon (réduit en poudre) par paliers successifs à température de plus en plus élevée pendant des intervalles de temps croissant. (l'échantillon garde donc en mémoire l'histoire des recuits antérieurs). En prenant comme critère de stabilité la température à laquelle un centre disparaît après 20 h de recuit à cette température, l'ordre de stabilité est le suivant:

A (NO_3^{2-}) ($\sim 400^\circ\text{C}$) > B, C, D, E ($\sim 250^\circ\text{C}$) > F, G, H, I ($\sim 150\text{-}175^\circ\text{C}$).

On a pu suivre en fonction du temps le comportement du centre le plus stable, A, à deux températures (300°C et 400°C). Il décroît selon une cinétique d'ordre 2; l'énergie d'activation de décomposition est estimée à 160 kJ mole^{-1} ($1.67 \text{ eV molécule}^{-1}$).

7.4. Conclusions

Seules ont pu être suivies sur le monocristal, les espèces caractérisées par un petit nombre de raies c'est à dire présentant une ou trois positions non équivalentes par maille.

Des quatre radicaux étudiés, deux contiennent un atome d'azote et ont donc pour origine le nitrate piégé comme impureté dans le réseau cristallin de la calcite au cours du processus incorporation du polonium. La présence de nitrates dans la mesure où elle favorise la formation de centres paramagnétiques azotés au détriment des espèces carbonatées rend difficile l'observation de ces dernières. Certaines sont interceptées, d'autres fortement atténuées.

Le seul intérêt des centres azotés se limite à la datation de concrétions contenant naturellement des nitrates. Elles sont rares et la seule que nous ayons étudiée provient d'une zone riche en guano de chauve-souris. Cependant, la raie C ($g = 1.9996$) est très intéressante. En effet, elle correspond à un signal spécifiquement induit par les alpha. Celui-ci ne se retrouve que dans les carbonates synthétiques dopés au ^{210}Po (De Cannière *et al.*, 1982; 1986) ou dans des échantillons naturels (Rossi *et al.*, 1985; Smith *et al.*, 1985a,b; Yokoyama *et al.*, 1988; Rossi et Poupeau, 1989). La raie C n'est pas présente dans nos échantillons synthétiques simplement irradiés aux gamma. L'irradiation gamma des cristaux dopés au ^{210}Po n'en augmente pas non plus l'intensité. La présence de la raie C dans les stalagmites pourrait provenir d'une *irradiation alpha interne* naturelle plus intense liée à une *contamination interne* en matériaux détritiques (argiles) riches en uranium ou en thorium.

La raie C permettrait dans le meilleur des cas de s'affranchir des variations du débit de dose externe. Un problème fréquent en grotte est le remaniement des dépôts argileux emprisonnant souvent les concrétions et les planchers stalagmitiques. Lorsque le dépôt a disparu au voisinage d'une concrétion, il est impossible de mesurer le débit de dose externe. S'il subsiste un dépôt après de fréquents remaniements, la dose annuelle externe a pu changer au cours du temps. Dans cette éventualité, une mesure du débit de dose externe actuel sera peu significative.

En mesurant l'intensité de la raie C ($g = 1.9996$) dans l'échantillon naturel puis en l'irradiant aux alpha d'une source de ^{241}Am , on détermine directement la dose alpha interne absorbée par l'échantillon (DA_α). Il suffit alors de mesurer le débit de dose alpha interne par spectrométrie directe ou par calcul après dosage de l'uranium et du thorium pour obtenir l'âge de l'échantillon.

$$\text{Age} = \frac{\text{Dose alpha}}{\text{débit de dose alpha}}$$

La seule condition est la présence de la raie C (1.9996) dans l'échantillon et l'absence de raie de broyage (2.0001) toute proche qui ne manquerait pas d'interférer. La proximité de la raie à $g = 2.0007$ couramment utilisée en datation pourrait aussi perturber la mesure. Cependant, quand elle est absente, ce qui est fréquent, il deviendrait possible de dater des échantillons considérés jusqu'à présent comme inutilisables.

La raie B ($g = 2.0052$) correspond également à un signal déjà observé dans des carbonates aussi bien après une irradiation gamma qu'après une irradiation alpha (De Cannière *et al.*, 1982; 1986). Il s'agit manifestement d'un centre axial dont la rotation dépend de la température, mais son identification reste problématique.

7.5. Possibilité d'application du centre A (NO_3^{2-}) à la datation

Bien qu'il soit très rare de rencontrer des radicaux azotés dans des concrétions calcaires, il n'est pas exclu que l'espèce NO_3^{2-} puisse un jour servir à dater des grottes abritant des dépôts nitrates. En effet, de telles cavités existent aux Etats-Unis (Ford and Cullingford, 1976; Hill and Forti, 1986). En climat tempéré relativement sec, dans les Appalaches au Kentucky, le réseau de Mammoth Cave est connu pour ses sols riches en nitrate (Faust, 1949; 1955; 1967; Hill, 1981a; 1981b). (Ceux-ci firent même l'objet d'exploitation minière pour la fabrication de poudre noire au 19^e siècle). L'origine de ces dépôts nitrates reste encore mystérieuse actuellement. Ils seraient dus à des bactéries (*nitrobacter*) capables de fixer l'azote (Hess, 1900; Fliermans and Schmidt, 1977; Hill *et al.*, 1983).

Une autre source de contamination naturelle en nitrates est le guano et les déjections de chauve-souris et d'oiseaux dans les karst tropicaux. En effet, l'analyse d'un lot d'échantillons prélevés à Clearwater Cave (Smart, communication personnelle) au parc national de Gulung Mulu (Sarawak) nous a permis de détecter le centre A (NO_3^{2-}) dans des fragments de concrétions. Ceux-ci proviennent de la croûte externe d'une stalagmite (CW3-81) enfouie dans un dépôt de guano et en cours d'altération. Il serait intéressant d'examiner des concrétions naturellement contaminées en nitrate pour vérifier si les centres azotés permettent effectivement leur datation. En effet, le centre A (NO_3^{2-}) est très stable. Il devrait posséder un temps de vie moyen très long, car il ne disparaît totalement qu'après plusieurs dizaines d'heures de recuit à 400°C. Ses raies sont très intenses car il se développe au détriment des centres carbonatés habituels. Le triplet caractéristique de NO_3^{2-} est facile à identifier et la raie satellite à haut champ se détache nettement du bruit de fond dans une région du

spectre où aucune autre espèce n'interfère. Autant de caractéristiques qui feraient du centre A un excellent signal de datation.

Remerciements — Les mesures cristallographiques au goniomètre optique et leurs interprétations ont été réalisées avec l'aide des professeurs P. Piret et J. Moreau. Je tiens à les remercier pour leur assistance qui fut indispensable à ce travail et pour leur grande disponibilité. Toute ma reconnaissance va également au Dr. P. Smart (University of Bristol, Department of Geography) pour les échantillons de stalagmites qu'il m'a envoyés et où il a été possible de trouver les signaux caractéristiques des nitrates. Enfin, je remercie le Dr. C.A. Hill (Albuquerque, New Mexico) pour l'attention qu'elle a accordée à mon travail et ses remarques judicieuses.

Conclusions

• Effet des impuretés cationiques et anioniques

Dans le but de déterminer l'effet de diverses impuretés sur la nature et la stabilité du signal RPE dans le carbonate de calcium irradié, divers essais de coprécipitation ont été réalisés pour tenter d'incorporer certains cations et anions dans le réseau de la calcite.

D'importantes variations sont alors observées dans l'allure générale des spectres RPE. L'intensité absolue des signaux, leur largeur et leur hauteur relative varient considérablement en fonction du cation présent en solution.

Un contrôle par diffraction des RX révèle que la nature de la phase cristalline sous laquelle précipite le carbonate de calcium varie conjointement. La calcite donne des raies de grande hauteur très étroites, tandis que dans l'aragonite les signaux sont plus larges et moins hauts au point d'être parfois imperceptibles.

La cinétique des processus de croissance cristalline et de précipitation est également gouvernée par les impuretés présentes en solution.

Les cations pourraient donc jouer un rôle dans la nature et la stabilisation des centres paramagnétiques dans le carbonate de calcium de deux façons: soit directement comme compensateurs locaux de charge dans le réseau, soit indirectement en modifiant la phase cristalline du CaCO_3 .

• Influence des acides humiques

La calcite dopée aux acides humiques présente un signal RPE très radiosensible à $g = 2.0043$ (largeur de raie (ΔH_{pp}) : ~ 0.6 mT). Cette raie attribuée aux acides humiques, contribue au moins partiellement à l'enveloppe à 2.003 ± 0.001 observée dans les échantillons naturels.

En outre, après irradiation gamma, les raies RPE à $g = 2.0052$ ($\Delta H_{pp} \sim 0.06$ mT) et à $g = 2.0035$ ($\Delta H_{pp} \sim 0.05$ mT) que l'on trouve aussi dans la

calcite pure exposée aux gamma sont amplifiées en présence d'acides humiques.

• Différences entre irradiations alpha internes et gamma

Des échantillons de carbonate de calcium synthétique polycristallin ont été dopés au ^{210}Po afin de vérifier s'il existe une différence entre les centres paramagnétiques induits par les alpha et les gamma respectivement et déterminer un facteur k précis.

Certaines différences sont constatées, entre autres l'apparition d'une raie à 1,9995 présente uniquement dans les échantillons irradiés aux alpha (mais également dans la calcite naturelle). La stabilité thermique des centres paramagnétiques présents dans les échantillons dopés au ^{210}Po est plus grande que dans ceux irradiés au ^{60}Co .

• Irradiations alpha externes d'échantillons d'origine géologique et synthétique

Des échantillons synthétiques (calcite, calcite dopée avec des acides humiques, carbonate apatite) et des échantillons naturels (dent de mammoth, coquille de mollusque, plancher stalagmitique) sont irradiés aux alpha du ^{210}Po adsorbé à leur surface. Les spectres de ces échantillons sont comparés à ceux obtenus par irradiation aux gamma du ^{60}Co . D'une façon générale, les deux types de rayonnements donnent les mêmes signaux RPE mis à part un signal à 1,9995 créé seulement par les particules alpha. Les facteurs d'efficacité alpha (facteurs k) ont été estimés pour quelques raies et sont compris entre 0.1 et 0.3. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au laboratoire sur de la calcite synthétique ($k = 0.1$) par irradiation externe avec une source de ^{241}Am (Jacobs, 1988; Jacobs *et al.*, 1989).

• Monocristal de calcite dopé au ^{210}Po : irradiation alpha interne

Des monocristaux de calcite ont été dopés au ^{210}Po en suivant un processus de croissance cristalline en solution, contrôlée par diffusion. Parmi les nombreuses espèces paramagnétiques créées dans la calcite par les désintégrations α du ^{210}Po seules quatre ont pu être étudiées, vu la complexité des signaux et la présence d'ions nitrates provenant d'une

contamination des monocristaux survenue au cours de leur synthèse. Ces 4 centres sont les suivants:

A	$g_{ } = 2.0017$	$g_{\perp} = 2.0060$		$A_{ } = 68.0$ gauss	$A_{\perp} = 34.4$ gauss
B	$g_{ } = 2.0024$	$g_{\perp} = 2.0052$			
C	$g_{ } = 2.0033$	$g_{\perp} = 1.9996$			
D	$g_z = 2.0087$	$g_y = 2.0039$	$g_x = 2.0029$	$A_{ } = 36.4$ gauss	$A_{\perp} = 4.5$ gauss

Les centres A et D sont attribués respectivement aux espèces NO_3^{2-} et NO_2^{2-} . Ils proviennent de l'acide nitrique de la solution de polonium. Les centres nitrate sont de puissants intercepteurs de l'énergie des rayonnements et ils masquent les espèces carbonate habituellement présentes dans la calcite. Bien qu'ils soient très rares dans les échantillons naturels, ils pourraient être intéressants pour la datation de concrétions provenant de cavités où existent des dépôts nitrés (Mammoth Cave, Kentucky; Calsbad Cavern, New Mexico). Le centre B est une espèce axiale non identifiée. Le centre C est spécifique à l'irradiation alpha. Il est attribué au CO_2^- axial en rotation dans le réseau. La raie à 1,9995 de ce centre, produite par les alpha seuls, est la plus intéressante car elle ouvre la voie à un nouveau type de datation basée uniquement sur la détermination de la dose alpha interne. Elle devrait permettre de s'affranchir de la détermination du débit de dose externe, parfois très variable en cas de remaniement des dépôts argileux en grotte.

• La datation par RPE en archéométrie

Les difficultés rencontrées pour dater un échantillon naturel sont nombreuses. Citons celles qui sont apparues lors du présent travail. Il est indispensable de sélectionner une raie RPE correspondant à un radical qui est sensible aux rayonnements et suffisamment stable au cours des temps géologiques. La raie en question doit être bien distincte de ses voisines et analysée dans les meilleures conditions RPE (basses puissances et amplitude de modulation). La stabilité du radical choisi devrait être déterminée pour chaque échantillon: elle dépend, en effet, de la présence d'impuretés qui peut être variable d'un échantillon à l'autre. Il en est de même de la valeur du facteur d'efficacité k qui devrait être déterminée pour chaque échantillon. Ces déterminations sont rarement réalisées dans la pratique et nous nous permettons d'être sceptique quant à certaines dates avancées dans la littérature. Seules trouvent grâce à nos yeux les dates qui ont pu être confirmées par une ou plusieurs techniques de datation (U-Th, TL, ...).

R. Grün (1989) arrive à la même conclusion, lorsqu'il écrit, parlant des concrétions calcaires: « *It must be stressed that any conclusions from a single ESR-age are about as useful as no ESR age* ».

D'autres auteurs dont Smith *et al.*, (1986) sont cependant moins sévères et affirment que « *ESR can easily stand alone* ».

De toute manière, la méthode de datation par RPE n'en est qu'à ses débuts. On peut également espérer que les progrès techniques qui améliorent la sensibilité de l'appareil (nouvelles diodes de type « *gun diode* », nouvelles cavités, pulse ESR, transformée de Fourier rapide ...) et en facilite l'usage (automatisation et informatisation indispensable avec interface utilisateur conviviale de type Macintosh) auront des répercussions sur la fiabilité des résultats et la qualité de leur interprétation. ■

• La datation par RPE en archéométrie

Les difficultés rencontrées pour dater un échantillon naturel sont nombreuses. Celles qui sont apparues lors du présent travail. Il est indispensable de sélectionner une teneur RPE correspondant à un radical qui est sensible aux rayonnements et suffisamment stable au cours des temps géologiques. La teneur en question doit être bien distincte de ses voisines et analysée dans les meilleures conditions RPE (passages puissances et amplitude de modulation). La stabilité du radical choisi devrait être déterminée pour chaque échantillon: elle dépend, en effet, de la présence d'impuretés qui peut être variable d'un échantillon à l'autre. Il en est de même de la valeur du facteur d'efficacité k qui devrait être déterminée pour chaque échantillon. Ces déterminations sont très minutieuses dans la pratique et nous nous permettons d'être sceptique quant à certaines dates avancées dans la littérature. Seules trouvent grâce à nos yeux les dates qui ont pu être confirmées par une ou plusieurs techniques de datation (U-Th, TL, ...).

Annexe 1

A.1. Structure cristalline du carbonate de calcium

A.1.1. Les diverses phases cristallines connues

Le carbonate de calcium existe sous au moins 5 formes cristallines stables dans diverses conditions physico-chimiques. Les 3 formes connues dans la nature sont les suivantes:

- calcite: système rhomboédrique: la plus courante
- aragonite: système orthorhombique: moins fréquente
- vaterite: ou μ -CaCO₃ système hexagonal: instable.

Deux autres variétés artificielles ont pu être synthétisées sous haute pression, la calcite I et la calcite II. Des formes hydratées dont la monohydrocalcite et l'hexahydrate de carbonate de calcium existent aussi dans la nature et ont pu être obtenues en laboratoire. Une excellente synthèse sur l'état de la question concernant les diverses variétés cristallines du carbonate de calcium a été réalisée par Deer, Howie et Zussman (1962) dans la partie de leur ouvrage consacré aux minéraux carbonatés. Des informations plus récentes et davantage en relation avec la physico-chimie des milieux karstiques sont données par Ford et Cullingford (1976). Les structures des deux formes les plus courantes de CaCO₃, la calcite et l'aragonite sont connues depuis longtemps avec une bonne précision, mais les formes les moins fréquentes et les plus labiles qui apparaissent de façon transitoire au cours des processus de précipitation, à savoir la vaterite (Kamhi, 1963; Meyer, 1969) et les hydrates (Dickens and Brown, 1970; Taylor, 1975), continuent à faire l'objet de controverses dans la littérature plus récente. Ces deux variétés quoique secondaires et rares, peuvent être dans certaines conditions physico-chimiques étonnement stables (précipitation à basse température, présence d'impuretés inhibitrices de la cristallisation de la calcite comme les ions Mg²⁺ et Zn²⁺ ou les polyphosphates, par ex.). Des variétés cristallines exotiques contenant des ions hydroxyls, des chlorures, des sulfates, des phosphates et des silicates quoique très rares peuvent exister.

Tableau A-1 Caractéristiques principales des 3 variétés cristallines les plus importantes de CaCO_3 (d'après le fichier du JCPDS) *.

Phase	Système	Classe	Groupe Spatial	N° G.S.	Paramètres de la maille			Z	Densité	Références Littérature	Fiches XRPDF
					a	b	c				
Calcite	rhomboédrique †	3m	R3c	167	4,990	/	17,002	6	2,722	Chesin (1965)	24-27
Aragonite	orthorhombique	mmm	Pnma	62	4,961	5,740	7,967	4	2,929	Devilliers (1971)	24-25
Vatérite	hexagonal	6/mmm	P6 ₃ /mmc	194	7,15	/	16,94	12	2,660	Meyer (1967)	25-127

† Les paramètres de la maille de la calcite sont donnés ici dans le système hexagonal, plus commode à l'usage.

* X-Ray Powder Data File (XRPDF) du Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDF).

Tableau A-2 Les différentes mailles de la calcite (d'après Deer, Howie and Zussman, 1962).

	Plus petite maille élémentaire	Fausse maille du rhomboèdre de clivage	Vraie maille du rhomboèdre de clivage
Axes Rhomboédriques	a_{rh} (A) 6.37 α_{rh} 46°05 z_{rh} 2 indices du rhomboèdre de clivage {211}	6.42 101° 55' 4 {100}	12.85 101° 55' 32 {100}
Axes Hexagonaux	a_{hex} (A) ~5 c_{hex} (A) ~17 z_{hex} 6 indices du rhomboèdre de clivage {10 $\bar{1}$ 4}	~10 ~8.5 12 {10 $\bar{1}$ 1}	~20 ~17 96 {10 $\bar{1}$ 1}

A.1.2. La phase la plus courante: la calcite

Bragg W.L. (1914) et Bragg W.H. (1915) ont été les premiers à déterminer la structure de la calcite, peu de temps après la découverte de la diffraction des rayons X. Elle fut d'abord décrite par analogie avec la structure de la halite où l'on aurait remplacé les ions Na^+ et Cl^- par des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} . La géométrie de l'ion carbonate est trigonale plane. Ceci a pour conséquence d'aplatir la structure cubique à face centrée de la halite en un rhomboèdre. Le seul axe d'ordre 3 qui subsiste est la direction de compression, perpendiculaire au plan des ions carbonates. La maille ainsi obtenue contient 4 unités de formule CaCO_3 , mais n'est pas la maille élémentaire. Elle est représentée à la figure A-1.

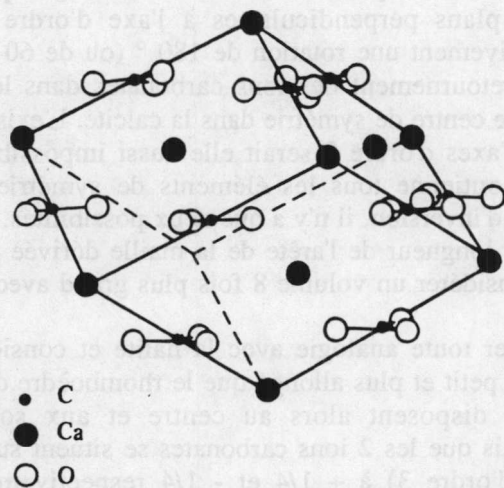


Fig. A-1 Fausse maille de la calcite obtenue par écrasement de la structure de la halite selon un axe d'ordre 3, ($Z = 4$). Absence de centre d'inversion. (d'après Van Meersche et Feneau, 1977).

La véritable unité de maille est aussi un rhomboèdre, mais elle ne contient que 2 molécules de CaCO_3 . La simplicité du réseau cristallin de la calcite fait que les données concernant sa structure sont pour la plupart anciennes. Les principales études furent celles de Wickoff (1920) et de Hewald et Hermann (1931). Le travail des pionniers de la diffraction des rayons X fut affiné par des recherches sur la liaison C-O dans les carbonates inspirées par Pauling. Des données de plus en plus précises furent remesurées successivement par Elliot (1937); Sass, Vidale et Donahue (1957) puis par Chessin *et al.* (1965). Cependant, une grande

confusion a régné longtemps sur la maille qu'il convenait de prendre comme maille élémentaire de la calcite, le choix étant multiple. Ce n'est que tardivement que Winchell (1956) a définitivement clôturé le débat et a clarifié la situation en publiant les matrices de transformation nécessaire au passage d'une maille aux autres. Le tableau A-2, emprunté à Deer, Howie et Zussman (1964), reprend les caractéristiques des 6 différentes mailles possibles, selon que l'on utilise le système rhomboédrique ou hexagonal et que l'on considère soit :

- la plus petite unité de maille, indépendante du rhomboèdre de clivage
- la pseudo-maille rattachée au rhomboèdre de clivage
- la vraie maille reliée au rhomboèdre de clivage.

La maille rhomboédrique dérivée de la structure de la halite ($Z = 4$) ne peut être considérée comme maille élémentaire, car elle est dépourvue de centre d'inversion (voir figure A-1). En effet, les groupes carbonates situés dans des plans perpendiculaires à l'axe d'ordre 3 du cristal, subissent successivement une rotation de 180° (ou de 60°) d'un plan à l'autre. Sans ce retournement des ions carbonates dans le cristal, il ne pourrait y avoir de centre de symétrie dans la calcite. L'existence de plans de symétrie ou d'axes d'ordre 2 serait elle aussi impossible. Pour avoir une maille qui contienne tous les éléments de symétrie du cristal, y compris le centre d'inversion, il n'y a que deux possibilités.

Soit doubler la longueur de l'arête de la maille dérivée de la structure de la halite et considérer un volume 8 fois plus grand avec 32 molécules par maille.

Soit abandonner toute analogie avec la halite et considérer un autre rhomboèdre, plus petit et plus allongé que le rhomboèdre de clivage. Les ions calcium se disposent alors au centre et aux sommets de ce rhomboèdre, tandis que les 2 ions carbonates se situent sur la diagonale principale (axe d'ordre 3) à $+1/4$ et $-1/4$ respectivement du centre d'inversion qui a pour effet de les retourner de 180° l'un par rapport à l'autre. Une telle maille représentée à la figure A-2 contient seulement 2 molécules de CaCO_3 .

Comme le recommande vivement Winchell (1956), il faut préciser sans ambiguïté le système de référence utilisé dans son travail pour décrire toute les propriétés vectorielles reliées à la structure de la calcite.

Pour notre part, nous avons choisi de travailler avec la plus petite maille, exprimée dans le système hexagonal pour plus de facilité.

La figure A-2 empruntée à Ewald et Hermann (1931) montre de façon très claire la relation entre la plus petite unité de maille ($Z = 2$) et le rhomboèdre à face centrée correspondant au rhomboèdre de clivage ($Z = 4$). Une autre représentation intéressante (figures A-3 a,b,c) est celle de Kikuchi et Matarrese (1960).

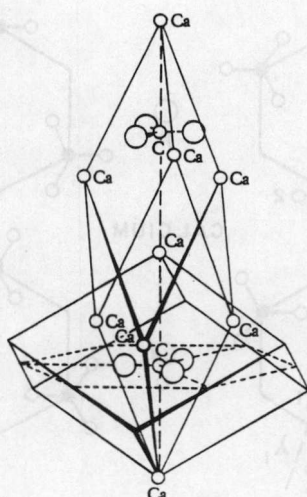


Fig. A-2 Structure de la calcite (d'après Ewald et Hermann, 1931). Relation entre la vraie maille de la calcite représentée par le rhomboèdre allongé ($Z = 2$) et la maille correspondant au rhomboèdre de clivage ($Z = 4$), (rhomboèdre aplati apparaissant à la figure A-1).

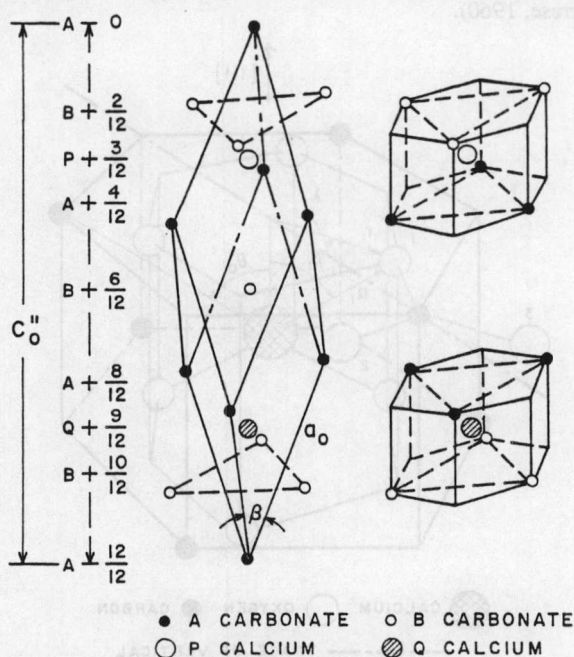


Fig. A-3a Passage de la maille élémentaire de la calcite ($Z = 2$) à deux antiprismes à base triangulaire visualisant mieux la coordination d'un ion par ses proches voisins (d'après Kikuchi et Matarrese, 1960).

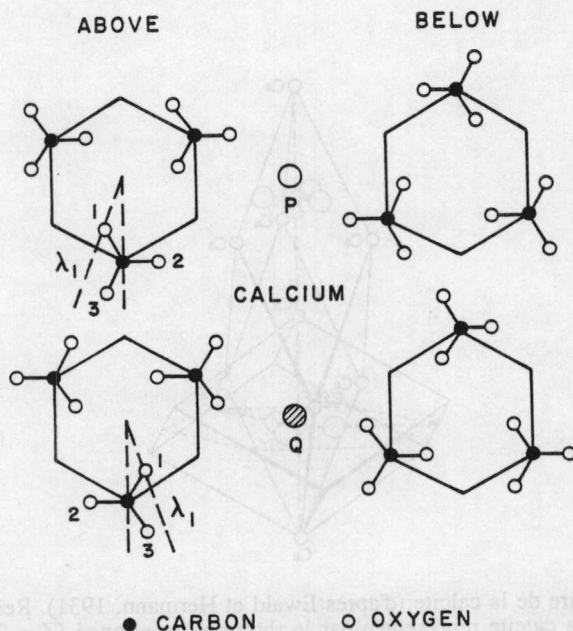


Fig. A-3b Positions relatives des ions carbonates par rapport aux ions calcium (d'après Kikuchi et Matarrese, 1960).

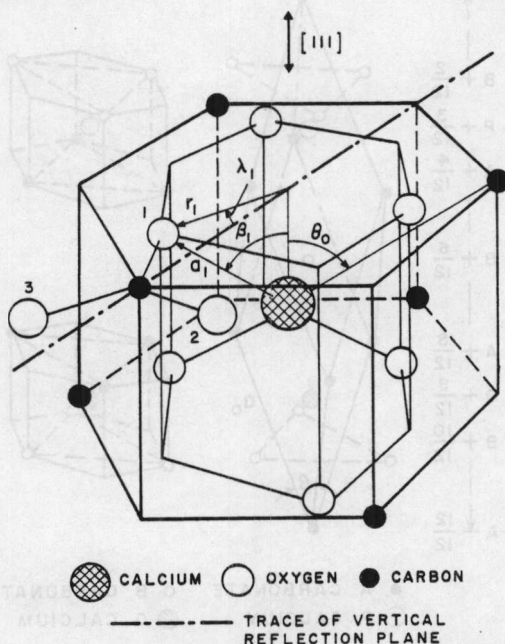


Fig. A-3c Cellule hexagonale de la calcite montrant la distribution des ions carbonates autour d'un ion calcium (d'après Kikuchi et Matarrese, 1960).

Elle permet de passer de la plus petite unité de maille ($Z = 2$) à un prisme hexagonal centré sur un ion calcium ou un groupement carbonate selon que l'on s'intéresse à l'un ou à l'autre. Ce prisme bien que n'étant pas une véritable maille hexagonale est intéressant car il permet de très bien visualiser la coordination immédiate d'un calcium ou d'un carbonate par ses proches voisins. En RPE, il est beaucoup plus commode à utiliser que le rhomboèdre élémentaire. Il a d'ailleurs été largement utilisé par Serway et Marshall dans leurs travaux RPE sur la calcite (Serway, 1967; Marshall *et al.*, 1974).

Un simple coup d'oeil sur ce prisme (figure A-4) nous montre les trois orientations principales sur lesquelles se base tout système d'axe orthogonal dans la calcite :

- l'axe d'ordre 3 de l'anion carbonate qui coïncide nécessairement avec l'axe d'ordre 3 du cristal
- n'importe quelle liaison C-O qui correspond toujours à un axe d'ordre 2 de l'ion carbonate et du cristal
- la direction $O \cdots O$ perpendiculaire aux deux axes précités.

Lors de la mesure des tenseurs g et A de la plupart des espèces paramagnétiques piégées dans le réseau de la calcite, ces directions sont des directions privilégiées qui coïncident souvent avec les axes des tenseurs.

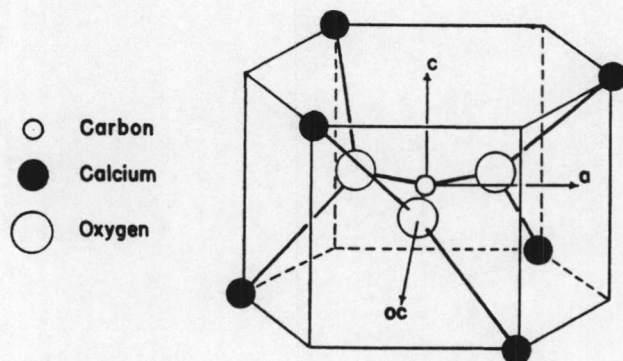


Fig. A-4 Un groupement CO_3^{2-} et son environnement immédiat dans la calcite. On pourrait reconstruire un cristal complet en empilant de tels prismes hexagonaux les uns à côté des autres. Des couches successives sont obtenues en retournant de 180° les prismes d'un étage par rapport à ceux qui constituent le niveau précédent.

A.1.3. Coordonnées des atomes dans la maille de la calcite

La maille hexagonale retenue contient 6 molécules ($Z = 6$).

Ses dimensions sont • $a = 4.99008 \text{ \AA}$

• $c = 17.05951 \text{ \AA}$

Dans cette maille les coordonnées atomiques sont:

Ca : (0 0 0) (0 0 1/2)

C : (0 0 1/4) (0 0 3/4)

O : (U 0 1/4) (0 U 1/4) (U U 1/4)

(U 0 3/4) (0 U 3/4) (U U 3/4)

avec $U = 0.2593$

Les valeurs numériques des paramètres de la maille que nous avons utilisées sont celles de Wickoff (1963), mais les coordonnées relatives des atomes dans la maille ont été modifiées en y ajoutant 1/4 de sorte que l'origine du système de coordonnée coïncide avec le centre d'inversion comme le veulent les Tables Internationales.

Ces valeurs ne sont pas les plus récentes. Toutefois, elles diffèrent peu de celles de Chessin (1965) qui sont les dernières que nous ayons trouvées dans la littérature.

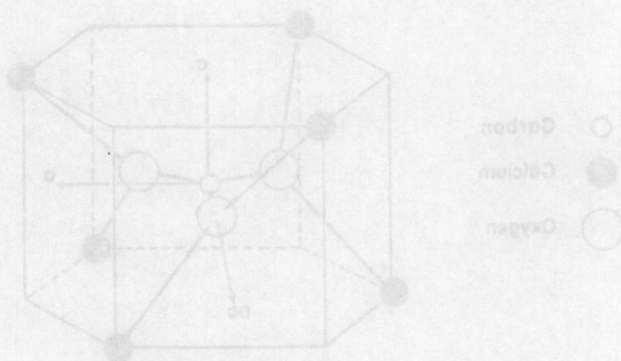


Fig. A-4 - La structure cristalline de la calcite. On voit la maille hexagonale retenue pour la calcite. Les atomes de calcium sont représentés par des cercles pleins, les atomes de carbone par des cercles vides et les atomes d'oxygène par des cercles pleins. Les axes de la maille sont indiqués par des flèches. Les coordonnées atomiques sont indiquées à côté des atomes. Les coordonnées des atomes de calcium sont (0 0 0) et (0 0 1/2). Les coordonnées des atomes de carbone sont (0 0 1/4) et (0 0 3/4). Les coordonnées des atomes d'oxygène sont (U 0 1/4), (0 U 1/4), (U U 1/4), (U 0 3/4), (0 U 3/4) et (U U 3/4). Avec $U = 0.2593$.

Annexe 2

Centre A (10^{-3})

Facteur g	Facteur A	Facteur B	Facteur C
Valeurs propres	2.0050	2.0050	2.0017
Vecteurs propres x	0.786386	0.3641918	0.493289
Vecteurs propres y	-0.440382	0.806408	0.030713
Vecteurs propres z	-0.423748	-0.286800	0.861447
Vecteurs propres a*	-0.761674	0.647053	0.071471
Vecteurs propres b*	-0.647972	-0.7823020	-0.001429
Vecteurs propres c	0.0712880	-0.0191702	0.9925019

0 système dans cristallographique
1 système dans expérimental

A.2. Mesures RPE: tableaux numériques

A.2.1. Valeurs propres et vecteurs propres de g et A

Les valeurs propres et les vecteurs propres des tenseurs g et A des centres A, B, C et D ont été mesurés sur le monocristal dopé au ^{210}Po dans le système d'axe expérimental (x,y,z), puis convertis dans le système d'axe cristallographique (a,b*,c). Ils sont donnés aux tableaux A-3.

A.2.2. Cosinus directeurs des liaisons C-O

Les cosinus directeurs des liaisons C-O avec les axes du référentiel (a,b*,c) construit à partir de la maille hexagonale sont présentés aux tableaux A-4.

Tableau A-3 Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de g et A dans les systèmes d'axes xyz et ab*c.

Centre A (NO_3^{2-})

Facteur g		g_1	g_2	g_3
Valeurs propres		2.0060	2.0060	2.0017
Vecteurs propres †	x	0.7868636	0.3641918	0.4982069
	y	-0.4403382	0.8969498	0.0397915
	z	-0.4323748	-0.2506900	0.8661447
Vecteurs propres ◇	a	-0.7616274	0.6470553	0.0314871
	b*	-0.6479155	-0.7622020	-0.0021459
	c	0.0113690	-0.0191705	0.9995019

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Centre A (NO_3^{2-})

Interaction hyperfine		A_1	A_2	A_3
Valeurs propres		68.0	34.5	34.2
Vecteurs propres †	x	0.4984283	0.5956027	0.6299418
	y	0.0395158	0.7102706	-0.7028187
	z	0.8660299	-0.3751973	-0.3304833
Vecteurs propres ◇	a	0.0311360	0.3754147	-0.9298976
	b*	-0.0022621	-0.9267418	-0.3674448
	c	0.9995126	-0.0146127	0.0165772

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Tableau A-3 (suite) Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de g et A dans les systèmes d'axes xyz et ab^*c .

Centre B (CO_3^{3-} axial ?)

Facteur g	g_1	g_2	g_3
Valeurs propres	2.0052	2.0052	2.0024
x	0.7211953	0.4736618	0.5054917
Vecteurs propres † y	-0.5659192	0.8236957	0.0355735
z	-0.3995215	-0.3117209	0.8620978
a	-0.8487538	0.5317558	0.0243461
Vecteurs propres ◇ b^*	-0.5287669	-0.8466939	-0.0080692
c	0.0047529	-0.0185779	0.9996710

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Centre C (CO_2^- axial)

Facteur g	g_1	g_2	g_3
Valeurs propres	2.0033	1.9996	1.9996
x	0.4989992	-0.2208316	0.8379936
Vecteurs propres † y	0.0370444	0.9715390	0.2339652
z	0.8658103	0.0857054	-0.4929778
a	0.0286255	0.9834069	-0.1651927
Vecteurs propres ◇ b^*	-0.0018101	-0.1803963	-0.9862538
c	0.9995886	-0.0191828	-0.0038485

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Tableau A-3 (suite) Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de g et A dans les systèmes d'axes xyz et ab*c.

Centre D₁ (NO₂²⁻)

Facteur g		g ₁	g ₂	g ₃
Valeurs propres		2.0087	2.0040	2.0029
	x	-0.3350114	0.1070267	0.9361157
Vecteurs propres †	y	0.9248523	-0.1524957	0.3484154
	z	0.1800434	0.9824919	-0.0478961
	a	0.9996077	0.0104594	-0.0085887
Vecteurs propres ◇	b*	-0.0276353	0.4376573	-0.9015824
	c	0.0045544	0.8990810	0.4325221

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Centre D₁ (NO₃²⁻)

Interaction hyperfine		A ₁	A ₂	A ₃
Valeurs propres		36.1	5.8	2.9
	x	0.8856224	-0.4395748	0.1498232
Vecteurs propres †	y	0.3695089	0.8623972	0.3460264
	z	-0.2813116	-0.2510877	0.9261850
	a	-0.0164146	0.8978494	0.4422584
Vecteurs propres ◇	b*	-0.9785645	-0.1224722	0.1753228
	c	0.2052854	-0.4229267	0.8795848

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Tableau A-3 (suite) Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de g et A dans les systèmes d'axes xyz et ab^*c .

Centre D_2 (NO_3^{2-})				
Facteur g		g_1	g_2	g_3
Valeurs propres		2.0088	2.0038	2.0029
	x	0.8631764	0.5047649	0.0117890
Vecteurs propres †	y	-0.1478140	0.2303063	0.9618264
	z	-0.4827811	0.8319684	-0.2734063
	a	-0.5257742	0.1977335	0.8238109
Vecteurs propres ◇	b*	-0.8505536	-0.1006594	-0.5254412
	c	0.0109571	0.9750739	-0.2127135

† système d'axes expérimental.
◇ système d'axes cristallographique.

Centre D_2 (NO_3^{2-})				
Interaction hyperfine		A_1	A_2	A_3
Valeurs propres		36.4	3.0	3.1
	x	0.0083477	0.9999434	-0.0065893
Vecteurs propres †	y	0.9633366	-0.0062746	0.2682222
	z	-0.2681657	0.0085868	0.9633345
	a	0.8273884	-0.3482827	0.4314297
Vecteurs propres ◇	b*	-0.5209338	-0.7862241	0.3471184
	c	-0.2098962	0.5104417	0.8326927

† système d'axes expérimental.
◇ système d'axes cristallographique.

Tableau A-3 (suite) Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de g et A dans les systèmes d'axes xyz et ab*c.

Centre D₃ (NO₃²⁻)

Facteur g		g ₁	g ₂	g ₃
Valeurs propres		2.0086	2.0040	2.0028
Vecteurs propres †	x	0.5204202	0.6847570	0.5101673
	y	0.7968407	-0.1746882	-0.5783847
	z	-0.3069328	0.7075252	-0.6365536
Vecteurs propres ◇	a	0.4924214	-0.2609638	-0.8296938
	b*	-0.8703180	-0.1368864	-0.4663643
	c	0.0082298	0.9555941	-0.3067777

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Centre D₃ (NO₃²⁻)

Interaction hyperfine		A ₁	A ₂	A ₃
Valeurs propres		36.6	7.6	4.4
Vecteurs propres †	x	-0.5945567	-0.1513051	0.7896893
	y	0.5931819	-0.7455655	0.3037554
	z	0.5428053	0.6490292	0.5330324
Vecteurs propres ◇	a	0.8557478	-0.5107067	0.1111916
	b*	0.4836616	0.7222384	-0.4954353
	c	0.1837582	0.4701945	0.8614989

† système d'axes expérimental.

◇ système d'axes cristallographique.

Tableau A-4 Cosinus directeurs des liaisons C-O avec les axes du référentiel ab^*c construit à partir de la maille hexagonale.

A-4 a Ion CO_3^{2-} situé à $+1/4$ sur l'axe C.

	C_1O_{1a}	C_1O_{1b}	C_1O_{1ab}
a	1	-0.5	-0.5
b*	0	0.866025	-0.866025
c	0	0	0

A-4 b Ion CO_3^{2-} situé à $+3/4$ sur l'axe C.

	C_2O_{2a}	C_2O_{2b}	C_2O_{2ab}
a	-1	0.5	0.5
b*	0	-0.866025	0.866025
c	0	0	0

Tableau A-4 Coefficients directs des liaisons C-O avec les axes du tétraèdre sp^3 construits à partir de la matrice hexagonale

A-4 a 1 cm CO_2^- situé à $1/4$ sur l'axe C

	C_1O_{1a}	C_1O_{1b}	C_1O_{1c}
a	1	-0.2	-0.2
b*	0	0.866025	-0.866025
c	0	0	0

A-4 b for CO_2^- situé à $3/4$ sur l'axe C

	C_1O_{2a}	C_1O_{2b}	C_1O_{2c}
a	-1	0.2	0.2
b*	0	-0.866025	0.866025
c	0	0	0

Références

- Adams D. (1982) Life, the Universe and Everything. The Hitch Hiker's Guide to the Galaxy 3. Pan books, London and Sydney.
- Adolphe J.P. (1972) Obtention d'encroulements carbonatés par gel expérimental. *C.R. Acad. Sc. Paris* **274**, série D, 1139-1142.
- Adolphe J. P. et Rofes G. (1973) Les concrétionnements calcaires de la Lèvrrière (Eure). *Bull. A.F.E.Q.* **2**, 79-87.
- Aitken M.J. (1974) Physics and archaeology. Second Edition. Clarendon Press. Oxford University Press. Oxford.
- Aitken M.J. and Bowman S.G.E. (1975) Thermoluminescence dating: assesment of alpha particle contribution. *Archaeometry* **17**, 123-138.
- Aitken M.J. (1981) Thermoluminescence dating: introductory review. In *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory. Methods and limits* (Edited by de Lumley H. and Labeyrie J.) Proceedings Preprint, pp. 379-389. CNRS, Paris.
- Aitken M.J. (1985) Thermoluminescence Dating. Academic Press, London.
- Amersham L.T.D. (1986) Standardized solutions. In, *Instrument calibration sources*, p.p.18-19, (products list) distributed free of charge to customers by Amersham International plc.
- Angus J.G., Raynor J.B. and Robson M. (1979) Reliability of experimental partition coefficients in carbonate systems: evidence for inhomogeneous distribution of impurity cations. *Chem. Geol.* **27**, 181-205.
- Angus J.G., Beveridge D. and Raynor J.B. (1984) Dolomite thermometry by Electron Spin Resonance spectroscopy. *Chem. Geol.* **43**, 331-346.
- Apers D.J., Debuyst R., Dejehet F. et Lombard E. (1980) A propos d'un essai de datation par RPE de concrétions calcaires originaires de grottes belges. *Radiochem. Radioanal. Lett.* **45**, 427-440.
- Apers D., Debuyst R., De Cannière P., Dejehet F. et Lombard E. (1981) Essai de datation par résonance paramagnétique électronique de planchers stalagmitiques de la

Caune de l'Arago à Tautavel. In *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory. Methods and limits* (Edited by de Lumley H. and Labeyrie J.) Proceedings Preprint, pp. 533-550. CNRS, Paris.

Atkins P.W. and Symons M.C.R. (1962) Oxides and oxy-ions of the non-metals. Part IV. Nitrogen derivatives. *J. Chem. Soc. London*, 4794-4797.

Atkins P.W. and Symons M.C.R. (1967) The structure of inorganic radicals. An application of electron spin resonance to the study of molecular structure. Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York.

Bacquet G., Dugas J., Escribe C., Youdri L. and Belin C. (1975) ESR of $\text{CO}_3^{3-} - \text{Li}^+$ centre in irradiated synthetic single crystal calcite. *J. Physique* **36**, 427-429.

Bacquet G., Youdri L. and Andersson L.O. (1977) Bond angle and wave function of $\text{CO}_3^{3-} - \text{Li}^+$ centre in irradiated synthetic single crystal calcite. *Phys. Stat. Sol. (b)* **82**, K9-K11.

Bacquet G., Youdri L. and Andersson L.O. (1980) The $(\text{CO}_3 \text{ Li})^{2-} - \text{Li}^+$ defect in synthetic calcite: wave function and model. *J. Solid State Chem.* **32**, 145-150.

Bacquet G., Vo Quang Truong, Bonel G. et Vignoles M. (1980) Résonance paramagnétique électronique du centre F^+ dans les fluoroapatites carbonatées de type B. *J. Solid State Chem.* **33**, 189-195.

Bacquet G., Vo Quang Truong, Vignoles M., Trombe J.C. and Bonel G. (1981) ESR of CO_2^- in X-irradiated tooth enamel and A-type carbonated apatite. *Calcif. Tissue Int.* **33**, 105-109.

Bagnall K.W. (1966) The chemistry of weighable amounts of polonium and proactinium. *Radiochim. Acta* **5**, 1-5.

Bagnall K.W. (1972) Polonium. In: *MTP International Review of Science. Inorganic Chemistry, Series One*, consultant editor H.J. Emeléus. **Volume 2: Main Group Elements: Group V and VI**, volume edited by C.C. Addison and D.B. Sowerby. **Chap. 6**, pp 187-201. Butterworths, University Park Press, London- Baltimore, (1972).

Bagnall K.W. (1983) The chemistry of polonium. *Radiochim. Acta* **32**, 153-161.

Barabas M., Bach A. and Mangini A. (1988) An analytical model for the growth of ESR signals. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **14**, 231-235.

Barabas M., Bach A., Mudelsee M. and Mangini A. (1989) Influence of the Mg-content on ESR-signals in synthetic calcium carbonate. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.

Barabas M., Bach A., and Mangini A. (1989) Comparison of ESR spectra of natural and synthetic carbonates. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied*

Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A).

Barta C., Zemlicka J. and René V. (1971) Growth of CaCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals in gels. *J. Crystal Growth* **10**, 158-162.

Bathurst R. G. C. (1971) Developments in sedimentology. 12. Carbonate sediments and their diagenesis. *Elsevier Publishing company*, Amsterdam, London, New York.

Beers Y. (1962) Introduction to the theory of errors. Addison Wesley.

Belin C., Brissot J.J. and Jesse R.E. (1972) The growth of calcite single crystals by travelling solvent zone melting. *J. Crystal growth* **13/14**, 597-600.

Belin C. (1976) On the growth of large single crystals of calcite by travelling solvent zone melting. *J. Crystal growth* **34**, 341-344.

Bell W.T. (1976) The assesment of the radiation dose-rate for thermoluminescence dating. *Archaeometry* **18**, 107-111.

Bell W.T. (1977) Thermoluminescence dating; revised dose-rate data. *Archaeometry* **19**, 99-100.

Bell W.T. (1979) Thermoluminescence dating: radiation dose-rate data. *Archaeometry* **21**, 243-245.

Berner R.A. (1975) The role of magnesium in crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 489-504.

Berner R.A. (1978) Equilibrium, kinetics, and the precipitation of magnesian calcite from seawater. *Am. J. Sci.* **278**, 1475-1477.

Bershov L.V., Samoilovich M.I., Lushinov V.G. and Tarashchan A.N. (1968) Electron-hole centers in natural and synthetic calcite single crystals containing phosphorus. *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **9**, N°3, 309-311.

Bill H. (1969) Investigation on colour centres in alkaline earth fluorides. *Helv. Phys. Acta* **42**, 771-797.

Bill H. (1982) Origin of the coloration of yellow fluorites: the O_3^- center structure ad dynamical aspects. *J. Chem. Phys.* **76**, 219-224.

Bischoff J.L. and Fyfe W.S. (1968) Catalysis, inhibition and the calcite - aragonite problem. I. The aragonite - calcite transformation. *Amer. J. Sci.* **266**, 65-79.

Bischoff J.L. (1968) Catalysis, inhibition and the calcite - aragonite problem. II. The vaterite - aragonite transformation. *Amer. J. Sci.* **266**, 80-90.

Blanchard R.L. (1966) Rapid determination of Lead-210 and Polonium-210 in environmental samples by deposition on nickel. *Anal. Chem.* **38**, 189-192.

Blanchard S.C. and Chasteen N.D. (1976) Electron paramagnetic resonance spectrum of a sea shell: *Mytilus Edulis*. *J. Phys. Chem.* **80**, 1362-1367.

Bøggild O.B. (1930) The shell structure of the mollusks. *D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og Mathem., Copenhagen. Afd. 9, række, II. 2*, 232-327.

Bonet-Maury P. (1938) La centrifugation du polonium dans les milieux neutres utilisables en biologie. *J. Chim. Phys.* **35**, 263-267.

Borel J.P., Faes F. and Pittet A. (1981) Electron paramagnetic resonance of Li-CO₂ complexes in a CO₂ matrix at 77 K. *J. Chem. Phys.* **74**, 2120-2123.

Borodin V.L., Dronov V.V., Lyutin V.I. and Khadzhi V.E. (1982) Hydrothermal growth and structure of calcite single crystals. *Probl. Kristallol. (Moskva)* **3**, 219-228.

Borovec Z., Kribek B. and Tolar V. (1979) Sorption of uranyl by humic acids. *Chem. Geol.* **27**, 39-46.

Bouchez R., Cox R., Herve A., Lopez Carranza E., Ma J.L., Piboule M., Poupeau G., and Rey P. (1988) Q-band ESR studies of fossil teeth: consequences for ESR dating. 5th International Specialist Seminar on Thermoluminescence and Electron-Spin-Resonance Dating. Held at Cambridge, U.K., July 1987. Part II—Quaternary Applications. *Quaternary Science Reviews* **7**, 497-501.

Bowman S.G.E. (1982) Alpha particle ranges in pottery. *PACT* **6**, 61-66.

Bragg W.L. (1914) (non consulté) The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. Roy. Soc. London A* **89**, 468.

Bragg W.H. (1915) X-rays and crystal structure. *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **215**, 253-274.

Brissot J.J. and Belin C. (1971) Preparation of artificial calcite single crystals by solvent zone melting. *J. Crystal growth* **8**, 213-215.

Brophy G.P. and Hatch T.M. (1962) Recrystallization of fossil horse teeth. *Amer. Min.* **47**, 1174-1180.

Burns J.H. (1956) Transformation of calcite to aragonite by grinding. *J. Chem. Phys.* **25**, 1281.

Callens F.J., Verbeeck R.M.H., Matthys P.F.A., Martens L.C., Boesman E.R. and Driessens F.C.M. (1986) The ESR spectrum near $g = 2$ of carbonated calciumapatites synthesised at high temperature. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **95**, 589-596.

Callens F.J., Verbeeck R.M.H., Matthys P.F.A., Martens L.C., and Boesman E.R. (1987) The contribution of CO₃³⁻ and CO₂⁻ to the ESR spectrum near $g = 2$ of powdered human tooth enamel. *Calcif. Tissue Int.* **41**, 124-129

- Casella V.R., Bishop C.T., Glosby A.A., Hiatt M.H., Mathews N.F., Bunce L.A. and Hahn P.B. (1982) Separation of polonium by ion exchange chromatography. *Radiochem. Radioanal. Letters* **55**, 279-288.
- Cass J., Kent R.S., Marshall S.A. and Zager S.A. (1974) Electron spin resonance absorption spectrum of HCO_3^{2-} molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *J. Mag. Resonance* **14**, 170-181.
- Cevc P., Schara M. and Ravnik C. (1972) Electron paramagnetic resonance study of irradiated tooth enamel *Radiation Research* **51**, 581-589.
- Cevc P., Schara M., Ravnik C. and Skaleric U. (1976) Study of the arrangement of crystallites in γ -irradiated human enamel by electron paramagnetic resonance. *J. Dent. Res.* **55**, 691-695.
- Cevc G., Cevc P., Schara M., and Skaleric U. (1980) The caries resistance of human teeth is determined by the spatial arrangement of hydroxyapatite microcrystals in the enamel. *Nature* **286**, 425-426.
- Chamié C. et Guillot M. (1930) Sur la centrifugation des solutions chlorhydriques de polonium. *C.R. Acad. Sc. Paris* **190**, 1187-1189.
- Chamié C. et Korvezee A. (1931) Sur la centrifugation des solutions de polonium en présence d'électrolytes divers. *C.R. Acad. Sc. Paris* **192**, 1227-1229.
- Chamié C. et Korvezee A. (1932) Sur la centrifugation des solutions alcalines de polonium. *C.R. Acad. Sc. Paris* **194**, 1488-1490.
- Chan S.S., Marshall S.A. and Serway R.A. (1973) Temperature dependence of the hyperfine structure coupling parameters of CO_2^- and AsO_2^{2-} molecule ions in γ -irradiated single crystal calcite. *Phys. Stat. Sol. (b)* **59**, 687-692.
- Charifeh I. (1985) Dosimétrie d'un irradiateur au cobalt 60. Travail préparatoire à une licence spéciale en sciences chimiques. Note interne au Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire (UCL), non publié.
- Chessin H., Hamilton W.C. and Post B. (1965) Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite. *Acta Cryst.* **18**, 689-693.
- Choppin G.R. (1988) Humics and radionuclide migration. *Radiochim. Acta* **44/45**, 23-28.
- Choudhry G.G. (1984) Humic substances: Structural, Photophysical, Photochemical and Free Radical Aspects and Interactions with Environmental Chemicals. Volume seven, in (Current Topics in Environmental and Toxicological Chemistry). Gordon and Breach Science Publishers. New York, London, Paris, Montreux, Tokyo.
- Clark P.A. and Templer R.H. (1988) Dating thermoluminescence samples which exhibit anomalous fading. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **14**, 139-141.

Clark S.P. (Jr.) (1957) Notes and news: a note on calcite - aragonite equilibrium. *Amer. Mineral.* **42**, 564-566.

Coen M. (1977) Laboratoire de Micro Paléontologie, Unité PAGE, Institut de Géologie de l'UCL. *Communication personnelle*.

Crawford W.A. and Fyfe W.S. (1964) Calcite - aragonite equilibrium at 100°C. *Science* **114**, 1569-1570.

Crawford W.A. and Hoersch A.L. (1972) Calcite - aragonite equilibrium from 50°C to 150°C. *Amer. Mineral.* **57**, 995-998.

Curie I. et Joliot F. (1931) Préparation des sources de polonium de grande densité d'activité. *J. Chim. Phys.* **28**, 201-205.

Dalal N.S., McDowell C.A. and Park J.M. (1975) EPR and ENDOR studies of CO_2^- centers in X- and UV-irradiated single crystals of sodium formate. *J. Chem. Phys.* **63**, 1856-1862.

Dal Negro A. and Ungaretti L. (1971) Refinement of crystal structure of aragonite. *Am. Miner.* **56**, 768-772.

Dalvi A.G.I., Sastry M.D., Seshagiri T.K., and Joshi B.D. (1988) Trap-level spectroscopy of actinide-doped phosphors: II. $\text{SrSO}_4: {}^{241}\text{Am}$. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 5865-5977.

Daniels M. and Wigg E.E. (1969) Radiation chemistry of the aqueous nitrate system. II. Scavenging and pH effects in the cobalt-60 γ radiolysis of concentrated sodium nitrate solutions. *J. Phys. Chem.* **73**, 3703-3709.

Daniels M. (1969) Radiation chemistry of the aqueous nitrate system. III. Pulse electron radiolysis of concentrated sodium nitrate solutions. *J. Phys. Chem.* **73**, 3710-3717.

Dattagupta S. and Blume M. (1974) Stochastic theory of line shape. II. Nonsecular effects in the EPR spectrum of CO_2^- in calcite. *Phys. Rev. B* **10**, 4551-4559.

Debenham N.C. (1983) Reliability of thermoluminescence dating of stalagmitic calcite. *Nature* **304**, 154-156.

Debenham N.C. and Aitken M.J. (1984) Thermoluminescence dating of stalagmitic calcite. *Archaeometry* **26**, 155-170.

Debuyst R., Dejehet F., Grün R., Apers D. and De Cannière P. (1984) Possibility of ESR-dating without determination of the annual dose-rate. *J. Radioanal. Chem. Letters* **86**, 399-410.

Debuyst R., De Cannière P., and Dejehet F. (1989) Axial CO_2^- in ESR dating of calcite. submitted to *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* in may 89.

De Cannière P. (1980) Essai de datation par RPE de concrétions calcaires originaires de Tautavel. *Mémoire de Licence*, (non publié), Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, Louvain-La-Neuve.

De Cannière P., Debuyst R., Dejehet F. and Apers D. (1982) ESR study of radiation effects in ^{210}Po doped calcium carbonate: Contribution to the estimation of the paleodose in a stalagmitic floor. *Radiochem. Radioanal. Letters* **50**, 345-353.

De Cannière P., Joppart T., Debuyst R., Dejehet F. and Apers D. (1985) ESR dating: a study of humic acids incorporated in synthetic calcite. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 853-863.

De Cannière P., Debuyst R., Dejehet F. and Apers D. (1986) ESR dating: a study of ^{210}Po -coated geological and synthetic samples. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **11**, 211-220.

De Cannière P., Debuyst R., Dejehet F. and Apers D. (1988) ESR study of internally α -irradiated (^{210}Po nitrate doped) calcite single crystal. In the proceedings of the Fifth Specialist Seminar on TL and ESR dating, held at Cambridge in July 1987). *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **14**, 267-273.

De Cannière P. (1989) Résultats incompréhensibles. To be submitted to *J. Irreproducible Results*.

de Carvalho H.G. and Yagoda H. (1952) The range of alpha-particles in water. *Phys. Rev.* **88**, 273-278 (1952).

Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J. (1962) Rock forming minerals. Vol. 5: Non-Silicates: Carbonates, pp 227-255. Longmans, London.

Dejehet F. et Fonteyn J. (1974) *Notice d'utilisation de l'irradiateur panoramique au Cobalt 60*. Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, U.C.L., Louvain-La-Neuve.

Dejehet F. et Debuyst R. (1981) Etude par RPE et spectroscopie optique du trans-tetra (Miconazole) Cuivre II chlorure dihydrate. *J. Chim. Phys.* **78**, 583-586.

Dejehet F. et Debuyst R. (1984) Une nouvelle méthode de datation basée sur la R.P.E. *Revue des Questions Scientifiques* **155**, 325-343.

De Keyser W.L. et Degueuldre L. (1950) Contribution à l'étude de la formation de la calcite, aragonite et vaterite. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **59**, 40-71.

Demelenne E. (1975) (travaux non publiés) Laboratoire de chimie inorganique et nucléaire, U.C.L.

Dennis J. and Henisch H.K. (1967) Nucleation and growth of crystals in gels. *J. Electrochem. Soc.* **114**, 263-266.

Depireux J., Duchesnes J. and Van Der Kaa J-M. (1959) Résonance électronique paramagnétique dans les fossiles végétaux. *J. Chim. Phys.* **56**, 810-812.

- Desai C.C. and George K.V. (1981) Growth and etching of calcite crystals. *Cryst. Res. and Technol.* **16** (3), 323-328.
- Deutschman A.J. and Berry J.W. (1965) The artificial growth of single crystals of calcite (CaCO_3) with a high degree of impurity control. *U.S. Govt. Res. Develop. Rept.* **40** (3), 92.
- Dever L., Durand R., Fontes J.Ch. et Vachier P. (1983) Etude pédogénétique et isotopique des néoformations de calcite dans un sol de craie. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2079-2090.
- De Villiers J.P.R. (1971) Crystal structures of aragonite, Strontianite and Witherite. *Am. Miner.* **56**, 758-767.
- Dickens B. and Brown W.E. (1970) the crystal structure of calcium carbonate hexahydrate at $\sim -120^\circ$. *Inorg. Chem.* **9**, 480-486.
- Dienes G.J. and Vineyard G.H. (1957) Radiation effects in solids, pp. 107-108. Interscience Publishers, Inc. New York.
- Dillard J.W. and Hobbs B.B. (1980) Galvanic deposition of ^{210}Po at a rotating nickel disk electrode. In: Proceedings of the twenty-third conference on analytical chemistry in energy technology, held at Gatlinburg, Tennessee (1979). Published as a book. *Radioelement Analysis, Progress and Problems*, pp. 51-56, editor: W.S. Lyon, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- Doi Y., Moriwaki Y., Aoba T., Takahashi J. and Joshin K. (1982) ESR and IR studies of carbonate-containing hydroxyapatites. *Calcif. Tissue Int.* **34**, 178-181.
- Down J.S., Flower R., Strain J.A. and Townsend P.D. (1985) Thermoluminescence emission spectra of calcite and iceland spar. *Nucl. Tracks and Radiat. Meas.* **10**, 581-589.
- Duchesne J., Depireux J. and Van Der Kaa J.M. (1959) Sur l'origine des radicaux libres dans les charbons et les pétroles. *Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg.* **45**, 714-725.
- Duchesne J., Depireux J. and Van Der Kaa J.M. (1961) Origin of free radicals in carbonaceous rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **23**, 209-218.
- Durrani S.A., Khazal K.A.R., McKeever S.W.S. and Riley R.J. (1977) Studies of changes in the thermoluminescence sensitivity in quartz induced by proton and gamma irradiations. *Radiat. Eff.* **33**, 237-244.
- Eachus R.S. and Symons M.C.R. (1968) Unstable intermediates. Part L. The NO_3^{2-} impurity centre in irradiated calcium carbonate. *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* **790-793**.
- Easton A.J. and Claughner D. (1986) Variations in a growth form of synthetic vaterite. *Mineral. Mag.* **50**, 332-336.

Elliot N. (1937) A redetermination of the carbon-oxygen distance in calcite and the nitrogen-oxygen distance in sodium nitrate. *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1380-1382.

Emeléus H.J. and Anderson J.S. (1961) - The percarbonates and per-acids of group IVB. - Perhydrate pp. 430-434 in *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, edited by Routledge & Kegan Paul Ltd London.

Emschwiller G. et Charlot G. (1938) Sur la solubilité du carbonate de calcium dans les solutions de sels ammoniacaux. *C.R. Acad. Sci. Paris* **206**, 1115-1117.

Ettinger K.V. (1989) Free radical dosimetry techniques and their suitability for metrology of ionizing radiation. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.

Fabrikant J. I. (Chairman of the project BEIR IV) (1988) Health risks of radon and other internally deposited alpha-emitters. BEIR IV. Committee on the Biological Effects of Ionizing Radiations. Board on Radiation Effects Research. Commission on Life Sciences. National Research Council. National Academy Press. Washington, D.C. .

Faust B. (1949) The formation of saltpetre in caves. *Nat. Speleo. Soc. Bull.* **11**, 17-23.

Faust B. (1955) Saltpetre mining tools used in caves. *Nat. Speleo. Soc. Bull.* **17**, 8-18.

Faust B. (1967) (non consulté) Saltpetre mining in Mammoth Cave, Kentucky. *Filson Club History Quarterly*.

Feldman I. and Frisch M. (1956) Precision plating of polonium. *Analyt. Chem.* **28**, 2024-2025.

Fielden E.M. (1982) In : The study of fast processes and transient species by electron pulse radiolysis. *NATO Adv. Study Inst. Ser.* **86**, C (Ed. Baxendale J.H. and Busi F.) Reidel Pub. Co., Dordrecht.

Fleming S. (1979) Thermoluminescence techniques in archaeology. Clarendon Press. Oxford University Press. Oxford.

Fliermans C.B. and Schmidt E.L. (1977) *Nitrobacter* in Mammoth Cave. *Int. Jour. Speleol.* **9**, 1-19.

Flynn W.W. (1968) The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analyt. Chim. Acta* **43**, 221-227.

Fonda G.R. (1940) The precipitation of fluorescent calcite. *J. Phys. Chem.* **44**, 435-439.

Ford T.D. and Cullingford C.H.D. (1976) The science of speleology, pp 313-316. Academic Press. London, New York, San Francisco.

Friedlander G., Kennedy J.W., Macias E.S. and Miller J.M. (1981) Nuclear and radiochemistry. Third edition, John Wiley & Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

Fubini B. and Stone F.S. (1981) Investigation of the vaterite-calcite transformation by ESR spectroscopy using Mn^{2+} ions as a tracer. *J. Materials Sci.* **16**, 2439-2448.

Fuller A.M. and Tarr C.E. (1972) EPR study of irradiation products of NO_2^- and NO_3^- in KN_3 . *J. Chem. Phys.* **56**, 438-440.

Garcia-Ruiz J.M. and Amoros J.L. (1981) Crystal aggregates with induced morphologies grown by the silica gel technique. *Bull. Mineral.* **104**, 107-113.

Garrison E.G., Rowlett R.M., Cowan D.L. and Holroyd L.V. (1981) ESR dating of ancient flints. *Nature* **290**, 44-45.

Gascoyne M. (1977) Trace element geochemistry of speleothems. *Proceedings of the 7th International Speleological Congress*, Sheffield, pp. 206-208.

Geary M.J. and Haque A.K.M.M. (1976) The stopping power and straggling for alpha particles in tissue equivalent materials. *Nucl. Instr. and Meth.* **137**, 151-155.

Geoffroy M. and Tochon-Danguy H.J. (1982) ESR identification of radiation damage in synthetic apatites: a study of the ^{13}C -hyperfine coupling. *Calcif. Tissue Int.* **34**, S99-S102.

Gewelt M. (1985) Laboratoire de Géomorphologie et de Géologie du Quaternaire, Université de Liège (Belgique). *Communication Personnelle*.

Gewelt M. et Ek C. (1988) Les concrétions carbonatées des grottes: aperçu synthétique. *Ann. Soc. géol. Belg.* **111**, 9-19.

Ghosh K. and Schnitzer M. (1980) Effects of pH and neutral electrolyte concentration on free radicals in humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 975-978.

Gilinskaya L.G., Shcherbakova M. Ya., and Zanin Yu. N. (1971) Carbon in the structure of apatite according to electron paramagnetic resonance data. *Soviet Physics - Crystallography* **15**, 1016-1019. Translated from *Kristallografiya* **15**, 1164-1167, (1970).

Glasner A. and Weiss D. (1980) The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions. I. Precipitation of calcite in the presence of Zn^{2+} ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 655-663.

Grenié Y. et Vignaud G. (1970) Evolution de la structure hyperfine des signaux de résonance paramagnétique électronique de CaO dopé par des ions Mn^{2+} lors de sa carbonatation. *C.R. Acad. Sc. Paris, Série B* t. **270**, 1285-1288.

Griffiths D.R., Robins G.V., Seeley N.J., Sandra H., McNeil D.A.C. and Symons M.C.R. (1982) Trapped methyl radicals in chert. *Nature* **300**, 435-436.

Grün R. and De Cannière P. (1984) ESR Dating problems encountered in the evaluation of naturally accumulated dose of secondary carbonates. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **85**, 213-226.

Grün R. and Invernati C. (1985) Uranium accumulation in teeth and its effect on ESR dating. A detailed study of a mammoth tooth. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 869-877.

Grün R. (1985a) ESR-Dating speleothems: Limits of the method. In *ESR Dating and Dosimetry*, (Proc. of First Int. Symp. on ESR Dating, Ube, Japan, September 1985) (eds. Ikeya M. and Miki T.), pp. 61-69, (IONICS, Tokyo).

Grün R. (1985b) Beiträge zur ESR-Datierung. *Sonderveröff. Geol. Inst. Univ. Köln* **59**, 1-157.

Grün R. (1989a) Die ESR-Altersbestimmungsmethode. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo.

Grün R. (1989b) Electron Spin Resonance (ESR) Dating. In: *Applied aspects of geochronology*, eds. Rutter N.W. and Brigham-Grette J., (in press), Pergamon Press, Oxford-New York.

Grün R. (1989c) ESR dating for the early Earth. *Nature* **338**, 543-544.

Grün R. and Macdonald P.D.M. (1989) Non-linear fitting of TL/ESR dose response curves. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.

Gruzensky P.M. (1967) Growth of calcite crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, Suppl.1, 365-367

Guillot M. (1931a) Sur les conditions de précipitation du polonium et sur quelques-uns de ses dérivés complexes. I.— Etude, par centrifugation, des réactions de précipitation de divers composés du polonium sans addition d'entraîneur. *J. Chim. Phys.* **28**, 14-41.

Guillot M. (1931b) Sur les conditions de précipitation du polonium et sur quelques-uns de ses dérivés complexes. II.— Détermination de deux degrés de valence du polonium, par formation de dérivés complexes, isomorphes de dérivés d'autres métaux. *J. Chim. Phys.* **28**, 92-129.

Gutsze A. and Pacek M. (1984) Electron paramagnetic resonance in humic substances. Manuscript submitted to *Geoderma*. in 1984.

Haïssinsky M. (1932a) Recherche électrochimique sur le polonium. *J. Chim. Phys.* **29**, 453-473.

Haïssinsky M. (1932b) Le dépôt électrolytique du polonium en milieu alcalin. *C. R. Acad. Sci. Paris* **194**, 275-277.

Haïssinsky M. (1933) Recherche électrochimique sur le polonium (suite et fin). *J. Chim. Phys.* **30**, 27-46.

- Haïssinsky M. (1936) Purification et preparation de sources très intenses de polonium. *J. Chim. Phys.* **33**, 97-98.
- Haïssinsky, M. (1961) Polonium. pp. 2041-2122, dans (Nouveau traité de chimie minérale, sous la direction de Paul Pascal), Tome XIII, deuxième fascicule. Masson et Cie.
- Halberstadt E.S. and Henish H.K. (1968) Recent experiments on crystal growth in gels. *J. Crystal Growth* **3**, 4, 363-366.
- Hassan F. (1978) Impurity-related centers in a pale green calcite crystal. *Amer. Mineral.* **63**, 732-736.
- Hennig G.J., Herr W., Weber E. and Xiroteris N.I. (1981) ESR-dating of the fossil hominid cranium from Petralona Cave, Greece. *Nature* **292**, 533-536.
- Hennig G.J., Herr W. and Weber E. (1981) Electron spin resonance (ESR) dating of speleothem of the Caune de l'Arago at Tautavel (notes on progress and problems). In *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory. Methods and limits* (Eds.: de Lumley H. and Labeyrie J.) Proceedings Preprint, pp. 551-556. CNRS, Paris.
- Hennig G.J., Grün R. and Brunnacker K. (1983) Interlaboratory comparison project of ESR dating, Phase I, 1982. Third Specialist Seminar on TL and ESR dating held at HELSINGØRE, DENMARK, 26-31 July 1982. Proceedings published in: *PACT* **9**, Part II, p.p., 447-452.
- Hennig G.J. and Grün R. (1983) ESR dating in quaternary geology. *Q. Sci. Rev.* **2**, 157-238.
- Hennig G.J. and Geyh M.A. (1985) The first inter-laboratory ESR comparison project phase II: Evaluation of equivalent doses (ED) of calcites. 4th International Specialist Seminar on TL and ESR dating held at WORMS, FRG, 24-28 September 1984. Proceedings published as a special issue in: *Nucl. tracks and radiat. meas.* **10**, 954-952.
- Henisch H.K. Dennis J. and Hanoka J.I. (1965) Crystal growth in gels. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 493-500.
- Henisch H.K. (1973) Crystal growth in gels. Pennsylvania State University Press. Second Printing.
- Henisch H.K. (1988) Crystals in gels and Liesegang Rings. Cambridge University Press. Cambridge, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.
- Hess W.H. (1900) The origin of nitrates in cavern earths. *J. Geol.* **8**, 129-134.
- Hill C.A. and Eller P.G. (1977) Soda-Niter in north central Arizona earth cracks. *NSS Bulletin* **39**, 113-116.
- Hill C. A. and De Paepe D. (1979) Saltpeter mining in Kentucky caves. *Kentucky Historical Society Register* **77**, n°4, 247-262.

- Hill C. A. (1981a) Origin of cave saltpeter. *J. Geol.* **89**, 252-259.
- Hill C.A. (guest editor) (1981b) Saltpeter. Symposium of the Saltpeter Research Group of the Cave Research Foundation. In: *The National Speleological Society bulletin (NSS bulletin)* **43**, N°4, guest Eds. C.A. Hill. Published by the National Speleological Society, Cave Avenue, Huntsville, Alabama, 35810. Printed by Adobe Press, Albuquerque, New Mexico.
- Hill C. A. (1981c) Origin of cave saltpeter. *NSS Bulletin* **43**, 110-126.
- Hill C. A. (1981d) Mineralogy of cave nitrates. *NSS Bulletin* **43**, 127-132.
- Hill C. A., De Paepe D., Eller P.G., Hauer P.M., Powers J. and Smith M.O. (1981) Saltpeter caves of the United states. *NSS Bulletin* **43**, 84-87.
- Hill C. A., Eller P.G., Fliermans C.B. and Hauer P.M. (1983) Saltpeter conversion and the origin of cave nitrates. *Natl. Geogr. Soc. Res. Rept.* **15**, 259-309.
- Hill C.A. and Forti P. (1986) Cave minerals of the world. *National speleological society*. Cave Avenue. Huntsville, Alabama 35810 USA.
- Holland H.D., Borcsik M., Munoz J. and Oxburgh U.M. (1963) The coprecipitation of Sr^{2+} aragonite and of Ca^{2+} with strontianite between 90° and 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 957-977.
- Holland H.D., Holland H.J. and Munoz J.L. (1964) The coprecipitation of cations with CaCO_3 . - II The coprecipitation of Sr^{2+} with calcite between 90° and 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1287-1301.
- Holland H.D., Kirsipu T.V., Huebner J.S. and Oxburgh U.M. (1964) On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *J. Geol.* **72**, 36-67.
- Holland H.D. (1966) The coprecipitation of metallic ions with calcium carbonate. *US. At. Energy Comm. T.I.D.* **12366**, 13 pp.
- Holmes H.N. (1917) The formation of crystals in gels *J. Phys. Chem.* **21**, 709-733.
- Huang C.Y. and Marshall S.A. (1972) Paramagnetic relaxation of the CO_3^{3-} moleculon in single-crystal calcite. *Physics Letters a* **42**, 49-50.
- Hughes R.C. and Soos Z.G. (1970) EPR of CO_2^- defects in calcite : motional and nonsecular contributions. *J. Chem. Phys.* **52**, 6302-6310.
- Ikeya M. (1975) Dating a stalagmite by electron paramagnetic resonance. *Nature* **255**, 48-50.
- Ikeya M. (1978a) Spin-resonance ages of brown rings in caves deposits. *Naturwissenschaften* **65**, 489.
- Ikeya M. (1978b) Electron Spin Resonance as a method of dating. *Archaeometry* **20**, 147-158.

Ikeya M. and Miki T. (1980) Electron Spin Resonance dating of animal and human bones. *Science* **207**, 977-979.

Ikeya M. and Ohmura K. (1981) Dating of fossil shells with Electron Spin Resonance. *J. Geol.* **89**, 247-251.

Ikeya M. (1981a) Paramagnetic alanine molecular radicals in fossil shells and bones. *Naturwissenschaften* **68**, 474-475.

Ikeya M. (1981b) Dating methods and limitation by electron spin resonance. In *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory. Methods and limits* (Edited by de Lumley H. and Labeyrie J.) Proceedings Preprint, pp. 437-455. CNRS, Paris.

Ikeya M., Miki T. and Tanaka K. (1982) Dating of a fault by Electron Spin Resonance on intrafault materials. *Science* **215**, 1392-1393.

Ikeya M. and Miki T. (eds) (1985) *ESR Dating and dosimetry*. (Proc. of First Int. Symp. on ESR Dating, Ube, September 1985), IONICS, Tokyo.

Ikornikova N. Yu. and Butuzov V.P. (1956) Hydrothermal synthesis of calcite. *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **111**, N°1, 105.

Ivanovich M. and Harmon R.S. (1982) Uranium series disequilibrium: Applications to environmental problems. Clarendon Press. Oxford University Press. Oxford.

Jacobs C. (1988) Contribution à la Datation par RPE. Etude du comportement sous rayonnement de carbonates de synthèse. Mémoire de fin d'étude (Institut Supérieur Industriel de l'Etat à Bruxelles). Non Publié.

Jacobs C., De Cannière P., Debuyst R., Dejehet F., and Apers D. (1989) ESR study of γ - irradiated preheated and non-preheated synthetic calcium carbonates. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.

Jamieson J.C. (1953) Phase equilibrium in the system calcite-aragonite. *J. Chem. Phys.* **21**, 1385-1390.

Jarke F.H. and Ashford N.A. (1975) Electron Paramagnetic Resonance investigation of NO_3 , NO_3^{2-} and O_2^- in irradiated NH_4NO_3 . *J. Chem. Phys.* **62**, 2923-2924.

Johnston J., Merwin H.E. and Williamson E.D. (1916) ART. XXXIII. The several forms of calcium carbonate. *Am. J. Sci., Fourth Series*, **41**, 473-512.

Joppard T. (1984) Contribution à la datation de concrétions calcaires par RPE: Etude de la calcite dopée aux acides humiques. *Mémoire de Licence*, (non publié), Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, Louvain-La-Neuve.

Kamhi S.R. (1963) On the structure of Vaterite, CaCO_3 . *Acta Cryst.* **16**, 770-772.

- Katz A., Sass E., Starinsky A. and Holland H.D. (1972) Strontium behaviour in the aragonite-calcite transformation: an experimental study at 40°-98°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 481-496.
- Katzenberger O. and Grün R. (1985) ESR dating of circumarticular molluscs. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 885-890.
- Katzenberger O. and Willems N. (1988) Interferences encountered in the determination of AD of mollusc samples. *Quaternary Science Reviews* **7**, 485-489.
- Katzenberger O., Debuyst R., De Cannière P., Dejehet F., Apers D. and Barabas M. (1989) Temperature experiments on powdered and non-powdered mollusc samples. An approach to ESR signal identification. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.
- Katzenberger O. (1988) *Communication personnelle*.
- Kemp J.C. (1960) Electron spin resonance in neutron-irradiated calcite. *J. Chem. Phys.* **33** B, 1269-1270.
- Kemp J.C. (1961) Further notes on the magnetic centers in neutron-irradiated calcite. *J. Chem. Phys.* **35** A, 377-378.
- Kikuchi C. and Matarrese L.M. (1960) Paramagnetic-resonance absorption of ions with spin 5/2: Mn^{2+} in calcite. *J. Chem. Phys.* **33**, 601-606.
- Kinloch D.R., Belt R.F. and Puttbach R.C. (1974) Hydrothermal growth of calcite in large autoclaves. *J. Crystal Growth* **24/25**, 610-613.
- Kinsman D.J.J. and Holland H.D. (1969) The coprecipitation of cations with $CaCO_3$. - IV The coprecipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16° and 96°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 1-17.
- Kirov G.K., Vesselinov I. and Cherneva Z. (1972) Conditions of formation of calcite crystals of tabular and acute rhomboedral habits. *Kristall und Technik* **7** (5), 497-509.
- Kitano Y. (1962a) The behaviour of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1973-1980.
- Kitano Y. (1962b) A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. *Bull. Chem. Soc. Japan* **35**, 1980-1985.
- Kitano Y., Park K. and Hood D.W. (1962) Pure aragonite synthesis. *J. Geophys. Res.* **67**, 4873-4874.
- Kitano Y. (1963) Geochemistry of calcareous deposits found in hot springs. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.* **11**, 68-100.

Kitano Y. and Hood D.W. (1965) The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 29-41.

Kitano Y. and Oomori T. (1971) The coprecipitation of Uranium with calcium carbonate. *J. Oceanogr. Soc. Japan* **27**, 34-42.

Kitano Y. and Okumura M. (1973) Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. *Geochem. J.* **7**, 37-49.

Kitano Y., Okumura M. and Idogaki M. (1975) Incorporation of sodium, chloride and sulfate with calcium carbonate. *Geochem. J.* **9**, 75-84.

Kitano Y., Kanamori N. and Yoshioka S. (1976) Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite. *Geochem. J.* **10**, 175-179.

Kittel C. (1972) Défauts ponctuels dans les solides. pp. 638-668, Dislocations, pp. 669-694. dans *Introduction à la physique de l'état solide*. Traduit par Honnart A., 3^{ème} édition, Dunod, Paris.

Kleist H. and Mücke D. (1966) Stabile freie radikale in huminsäuren. *Experimentia* **22**, 136-137.

Kolat A. and Özer A.M. (1979) The investigation of chemical decomposition process of stalactites by Electron Spin Resonance (ESR) technique. *Chem. Phys. Letters* **67**, 154-156.

Korvezee A. (1933) Etude de la centrifugation du polonium. *J. Chim. Phys.* **30**, 130-139.

Krishnan S., Gnanam F.D., Ramasamy P. and Laddha G.S. (1981) Influence of electric field on rhythmic crystallization of calcium carbonate in agar gel. *Cryst. Res. and Technol.* **16** (9), 123-126.

Kumar M., Dalvi A.G.I. and Sastry M.D. (1988) Trap level spectroscopy of actinide-doped alkaline-earth sulphates: III. $\text{SrSO}_4: \text{UO}_2^{2+}$. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 5923-5932.

Ladrière J. (1984) Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, Unite INAN, Département de Chimie de l'UCL. *Communication Personnelle*.

Lalou C. et Valladas G. (1985) La Thermoluminescence. Chapitre IX pp. 251-289. in (Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, Applications) sous la direction de Etienne Roth et Bernard Poty avec la collaboration de Marie-Thérèse Ménager). Collection du CEA, Série scientifique, Masson, Paris, New York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo.

Langford J.C. and Brodzinski R.L. (1974) Contamination problems and the measurement of low-level polonium-210. *Radiochim. Acta* **21**, 117-118.

- Lefauchaux F. (1971) Modification du faciès, observation de certains défauts dans des calcites synthétiques. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 100-107.
- Lefauchaux F. (1972) Observations de dislocations dans des calcites synthétiques. *J. Crystal Growth.* **13-14**, 272-275.
- Lefauchaux F., Robert M.C. et Authier A. (1973) Etude des défauts créés lors de perturbations extérieures imposées au cours de la croissance hydrothermale de la calcite. *J. Crystal Growth.* **19**, 329-337.
- Lefauchaux F. and Robert M.C. (1977) Defects revealing the two growth processes for a face case of hydrothermal synthetic calcite. *J. Crystal Growth.* **38**, 29-37.
- Livingston R. and Zeldes H. (1964) Paramagnetic Resonance study of NO_3 in irradiated KNO_3 . *J. Chem. Phys.* **41**, 4011-4012.
- Lombard E., (1979) Etudes sur des concrétions calcaires. Essai de datation par RPE et d'application à des problèmes de pollution atmosphérique. *Mémoire de Licence*, (non publié), Université Catholique de Louvain, Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie Inorganique et Nucléaire, Louvain-La-Neuve.
- Low W. and Zeira S. (1972) ESR spectra of Mn^{2+} in heat-treated aragonite. *Amer. Mineral.* **57**, 1115-1124.
- Lyons R.G., Wood W.B. and Williams P.W. (1985) Determination of alpha efficiency in speleothem calcite by nuclear accelerator techniques. In *ESR Dating and Dosimetry*, (Proc. of First Int. Symp. on ESR Dating, Ube, Japan, September 1985) (eds. Ikeya M. and Miki T.), pp. 39-48, (IONICS, Tokyo).
- Lyons R.G. (1988) Determination of alpha effectiveness in ESR Dating using nuclear accelerator techniques: methods and energy dependence. *Nucl. Tracks Radiat. Meas* **14**, 275-280.
- Lyons R.G., Bowmaker G.A. and O'Connor C.J. (1988) Dependence of accumulated dose in ESR Dating on microwave power: a contra-indication to the routine use of low power levels. *Nucl. Tracks Radiat. Meas* **14**, 243-251.
- Lyons R.G. and Brennan B.J. (1989) Alpha effectiveness in ESR Dating: Energy dependence, threshold values and saturation effects in calcite speleothems. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.
- Macdonald P.D.M. and Grün R. (1988) TL/ESR curves fitting program (Macintosh versions for Mac SE (68 000) and Mac II (68 020)).
- Marfunin A.S. (1979) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals., p 258. *Springer -Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.*

Marshall S.A., Reinberg A.R., Serway R.A. and Hodges J.A. (1964) Electron Spin Resonance absorption spectrum of CO_2^- molecule-ion in single crystal calcite. *J. Phys.* **8**, 225-231.

Marshall S.A., McMillan J.A. and Serway R.A. (1968) Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{3-} molecule-ion in single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **48**, 5131-5137.

Marshall S.A. and McMillan J.A. (1968) Electron spin resonance absorption spectrum of CO_2^- molecule-ions associated with F^- ions in single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **49**, 4887-4890.

Marshall S.A., Nistor S.V. and Serway R.A. (1972) Spin-lattice relaxation-time measurements of trivalent iron in single-crystal calcite. *Phys. Rev. B* **6**, 1686-1689.

Marshall S.A., McMillan J.A. and Nistor S.V. (1974) Superhyperfine structure in the ESR spectra of CO_2^- and CO_3^{3-} molecule-ions in single-crystal calcite. *J. Mag. Resonance* **14**, 20-30.

Marshall R.L., Ohlsen W.D., Marshall S.A. and Serway R.A. (1974) Tentative identification by ESR of a CSO_2^{3-} impurity radical in irradiated single-crystal calcite. *J. Mag. Resonance* **15**, 89-97.

Marshall S.A., Marshall T., Zager S.A. and Zimmerman D.N. (1979) Electron spin resonance absorption spectrum of divalent manganese in single crystal calcite. *Phys. Stat. Sol. (b)* **91**, 275-282.

Martinez G., Morales J. and Munuera G. (1981) Grinding-induced structural transformations in CaCO_3 . *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 500-510.

McCauley J.W. and Roy R. (1974) Controlled nucleation and crystal growth of various CaCO_3 phases by the silica gel technique. *Amer. Mineral.* **59**, 947-963

McDougall D.J. (1968) Thermoluminescence of geological materials. Proceedings of a NATO advanced research institute on applications of thermoluminescence to geological problems. Academic Press, London and New York.

McKeever S.W.S. and Lilley E. (1982) Evidence for trimer formation during dipole clustering in Mg doped LiF. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 885-893.

McKeever S.W.S. (1985) Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press. Cambridge, London, New York, New Rochelle, Melbourne, Sydney.

McLauchlan K.A. (1972) Magnetic Resonance. Oxford Chemistry Series. Oxford University Press. Clarendon Press. London.

McLester M.E., Martin D.F. and Taft W.H. (1970) Effects of alkaline-earth metal ions on the transformation of aragonite to calcite in aqueous solution. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 391-399.

- McMillan J.A. and Marshall S.A. (1968) Motional effects in the electron spin resonance absorption spectrum of CO_2^- molecule-ions in single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **48**, 467-471.
- McMorris D.W. (1969) Trapped-electron dating: ESR-studies. *Nature* **222**, 870-871.
- McMorris D.W. (1970) ESR detection of fossil alpha damage in quartz. *Nature* **226**, 146-148.
- Medlin W.L. (1959) Thermoluminescent properties of calcite. *J. Chem. Phys.* **30**, 451-458.
- Medlin W.L. (1961a) Thermoluminescence in dolomite. *J. Chem. Phys.* **34**, 672-677.
- Medlin W.L. (1961b) Thermoluminescence in anhydrite. *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 238-252.
- Medlin W.L. (1961c) Decay of phosphorescence in CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ and CaSO_4 . *Phys. Rev.* **122**, 837-842.
- Medlin W.L. (1963a) Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite. *J. Opt. Soc. Amer.* **53**, 1276-1285.
- Medlin W.L. (1963b) Thermoluminescence in quartz. *J. Chem. Phys.* **38**, 1132-1143.
- Medlin W.L. (1964) Trapping centers in thermoluminescent calcite. *Phys. Rev.* **135**, 1770-1779.
- Medlin W.L. (1967) Color center growth curves in calcite. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1725-1733.
- Meriaudeau P., Vedrine J.C., Ben Taarit Y. and Naccache C. (1975) Electron paramagnetic resonance studies of CO_2^- radicals adsorbed on MgO . *J. Chem. Soc. Faraday I* **71**, 736-748.
- Meyer H.J. (1969) Struktur und fehlordnung des vaterits. *Z. Krist.* **128**, 183-212.
- Miki T. and Ikeya M. (1978) Thermoluminescence and ESR dating of Akiyoshi stalactite. *Japan J. Appl. Phys.* **17**, 1703-1704.
- Miki T. and Ikeya M. (1982) Physical basis of fault dating with ESR. *Naturwissenschaften* **69**, 390-391.
- Millard H.T. (1963) Quantitative radiochemical procedure for analysis of polonium-210 and lead-210 in minerals. *Analyt. Chem.* **35**, 1017-1023.
- Mønthy P. (1989) ESR dating study of very old *Ostracoda* shells: Influence of sexual dimorphism changes during ontogeny on the characteristics of the main dating peak. First evidence for unexplained anomalous results. *Mopet Show J.* **87541**, 9016-11095.
- Moore G.W. (1952) Speleothem—a new cave term. *N.S.S. News* **10**, 2-2.

Morinaga H., Inokuchi H., Yaskawa K., Ikeya M., Miki T., Kusakabe M. (1985) Paleomagnetism, paleoclimatology and ESR dating of stalagmite deposits. *ESR Dating and dosimetry*. (Proc. of First Int. Symp. on ESR Dating, Ube, September 1985) (eds. Ikeya M. and Miki T.), pp. 31-37, IONICS, Tokyo.

Morse H.W. et Donnay J.D.H. (1931) Calcite artificielle obtenue par diffusion dans un gel. *Bull. Soc. Franc. Mineral.* **54**, 19-23

Mosse D.C. (1989) Procedure for the measurement of reference absorbed dose with solid dosimeters. Application to alanine-type dosimeters. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.

Murray J.W. (1954) The deposition of calcite and aragonite in caves. *J. Geol.* **62**, 481-492.

Nash K.L. and Choppin G.R. (1980) Interaction of humic and fulvic acids with Th (IV). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 1045-1050.

Natarajan V., Dalvi A.G.I. and Sastry M.D. (1986) Trap level spectroscopic studies of BaCO_3 : Eu and BaCO_3 : ^{241}Am phosphors. *Radiation Effects* **88**, 45-57.

Natarajan V., Dalvi A.G.I. and Sastry M.D. (1988) Trap level spectroscopy of actinide-doped calcite alkaline-earth sulphates: II. CaSO_4 : ^{241}Am . *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 5913-5922.

Nester J.F. and Schroeder J.B. (1967) Growth of synthetic calcite single crystals. *Amer. Mineral.* **52**, 270.

Nickl H.J. and Henisch H.K. (1969) Growth of calcite crystals in gels. *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1258-1260

Okumura M., Kitano Y. and Idogaki M. (1983) Incorporation of fluoride ions into calcite. - Effect of organic materials and magnesium ions in a parent solution. *Geochem. J.* **17**, 257-263.

Ostrowski K., Dziedzic-Goclawska A., Stachowicz W. and Michalik J. (1981) Crystallinity of tissue mineral as evaluated by electron spin resonance spectrometry. *Bas. Appl. Histochem.* **25**, 79-93.

Pabst A. (1952) The metamict state. *Amer. Mineral.* **37**, 137.

Pagenkopf G.K. and Whitworth C. (1981) Precipitation of metal-humate complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 1219-1222.

Patel A.R. and Venkateswara Rao A. (1980) An improved design to grow larger and more perfect single crystals in gels. *J. Crystal Growth* **49**, 589-590.

Pauly J. (1960) N°330 - Etude de différents procédés pour la purification du polonium. *Bull. Soc. Chim. France Fascicule 11-12*, 2022-2030, (Novembre-Décembre, 1960).

- Pillai Mohanan K and Ittyachan M.A. (1979) Spirals on the rhomboedral faces of gel grown calcite. *Curr. Sci.* **48**, 202-203.
- Plummer L.N. and Wigley T.M.L. (1976) The dissolution of calcite in CO_2 - saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 191-202.
- Popescu F.F. and Grecu V.V. (1973) EPR study of Zn^{2+} in calcite. *Solid State Communications* **13**, 749-751.
- Popescu F.F. and Grecu V.V. (1975) Temperature dependence of Pb^{3+} EPR spectrum in irradiated calcite. *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 595-601.
- Poupeau G. et Rossi A. (1985) Datations par Résonance de Spin Electronique (RSE). Chapitre X pp. 291-308. in (Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, Applications) sous la direction de Etienne Roth et Bernard Poty avec la collaboration de Marie-Thérèse Ménager). Collection du CEA, Série scientifique, Masson, Paris, New York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo.
- Premovic P.I. (1982) Aromatic free radicals in gunflint chert. *Naturwissenschaften* **69**, 479-482.
- Prieto M., Garcia-Ruiz J.M. and Amoros J.L. (1981) Growth of calcite crystals with non singular faces. *J. Crystal Growth* **52**, 864-867.
- Quinlan J.F. and Traverse A. (1967) Humic acid and humate deposits in Salts Cave and Mammoth Cave, Kentucky: a preliminary report. *N.S.S. Bull.* **29**, 98-99.
- Radtke U., Mangini A. and Grün R. (1985) ESR dating of marine fossil shells. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 879-884.
- Radtke U., Bruckner H., Mangini A. and Hausmann R. (1988) Problems encountered with absolute dating (U-series, ESR) of Spanish calcretes. *Quaternary Science Reviews* **7**, 439-445.
- Raistrick B. (1949) The influence of foreign ions on crystal growth from solution. 1. The stabilization of the supersaturation of calcium carbonate solutions by anions possessing O-P-O-P-O chains. *Discussions of the Faraday Society* **5**, 234-237.
- Reddy M.M. and Nancollas G.H. (1971) The crystallization of calcium carbonate. 1. Isotopic exchange and kinetics. *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 166-172.
- Reddy M.M. and Wang K.K. (1980) Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. I. Inhibition by magnesium ions at pH 8.8 and 25°C. *J. Crystal Growth* **50**, 470-480.
- Reddy M.M. and Gaillard W.D. (1981) Kinetics of calcium carbonate (calcite) - seeded crystallization: influence of solid / solution ratio on the reaction rate constant. *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 171-178.

Reddy M.M., Plummer L.N. and Busenberg E. (1981) Crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at constant P_{CO_2} and 25°C: a test of a calcite dissolution model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1281-1289.

Reddy M.V.V.S., Lingam K.V. and Gundu Rao T.K. (1980) Studies of radicals in oxalate systems. ESR of irradiated potassium hydrogen oxalate. *Mol. Phys.* **41**, 1493-1500.

Reddy M.V.V.S., Lingam K.V. and Gundu Rao T.K. (1981) Radical in γ -irradiated single crystal of calcium formate : reinvestigation. *J. Mol. Struct.* **73**, 105-109.

Regulla D.F., Wieser A. and Göksu H.Y. (1985) Effects of sample preparation on the ESR spectra of calcite, bone, and volcanic material. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 825-830.

Regulla D.F. (1989) Free radical alanine / ESR dosimetry. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.

Reischmann F.J., Trautmann N. and Herrmann G. (1984) Chemistry at low concentrations: polonium at a level of 10^8 to 10^5 atoms. *Radiochim. Acta* **36**, 139-143.

Reischmann F.J., Rumler B., Trautmann N. and Herrmann G. (1986) Chemistry at low concentrations: polonium at a level of 5000 to 40 atoms. *Radiochim. Acta* **39**, 185-188.

Retcofsky H.L., Stark J.M. and Friedel R.A. (1968) Electron spin resonance in american coals. *Anal. Chem.* **40**, 1699-1704.

Reuveni A., Poupko R. and Luz Z. (1975) ESR of ^{17}O -Labeled NO_2^{2-} radicals trapped in single crystals of potassium azide. *J. Mag. Resonance* **18**, 358-366.

Reuveni A. and Luz Z. (1976) ESR of ^{17}O -Labeled NO_3^{2-} radicals trapped in single crystals of potassium azide. *J. Mag. Resonance* **23**, 265-270.

Rex R.W. (1960) Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids. *Nature* **188**, 1185-1186.

Richards R.R. (1983) NH_4HCO_3 : a stimulant for learning. *J. Chem. Education* **60**, 555-556.

Ricketts B.D. (1980) Experimental investigation of carbonate precipitation in hydrated silica gels. *J. Sediment. Petrol.* **50** (3), 963-970.

Riffaldi R. and Schnitzer M. (1972) Effects of diverse experimental conditions on ESR spectra of humic substances. *Geoderma* **8**, 1-10.

Rigg T., Scholes G. and Weiss J. (1952) 580. Chemical actions of ionising radiations in solutions. Part X. The action of X-Rays on ammonia in aqueous solution. *J. Chem. Soc.*, 3034-3038.

- Robins G.V., Seeley N.J., McNeil D.A.C. and Symons M.C.R. (1978) Identification of ancient heat treatment in flint artefacts by ESR spectroscopy. *Nature* **276**, 703-704.
- Robins G.V., Seeley N.J., Symons M.C.R. and McNeil D.A.C. (1981) Manganese (II) as an indicator of ancient heat treatment in flint. *Archaeometry* **23**, 103-107.
- Rossi A., Poupeau G. and Danon J. (1985) On some paramagnetic species induced in natural calcites by β and γ -rays irradiations. In *ESR Dating and Dosimetry*, (Proc. of First Int. Symp. on ESR Dating, Ube, Japan, September 1985) (eds. Ikeya M. and Miki T.), pp. 77-85, (IONICS, Tokyo).
- Rossi A.M. and Poupeau G. (1989) X-band and Q-band ESR spectroscopy of speleothem monocrystals and powders at various temperatures. Consequences for ESR dating. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.
- Roth E. et Poty B. (1985) Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels, Applications. (avec la collaboration de Marie-Thérèse Ménager). Collection du CEA, Série scientifique, Masson, Paris, New York, Barcelone, Milan, Mexico, Sao Paulo.
- Rotondi E. and Geiger K.W. (1966) The measurements of the range-energy relation and straggling of α -particles in air using a solid state detector. *Nucl. Instr. and Methods* **40**, 192-196.
- Salutsky M.L. and Quill L.L. (1950) The rare earth metals and their compounds. XII. Carbonate of lanthanum, neodymium and samarium. *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3306-3307.
- Sampson R.L. (1977) High purity water for liquid chromatography. Technical information from Water Systems, Millipore Corporation reprinted from *American Laboratory*, May 1977.
- Sass R.L., Vidale R. and Donohue J. (1957) Interatomic distances and thermal anisotropy in sodium nitrate and calcite. *Acta Cryst.* **10**, 567-570.
- Sastry M.D., Natarajan V., Dalvi A.G.I. and Jayanth Kumar M.L. (1987) Electron paramagnetic resonance of ^{241}Am with a $5f^67s^1$ configuration in a BaCO_3 lattice. *Chem. Phys. Letters* **142**, 280-285.
- Sato K. (1979) Study of an asymmetric ESR signal in X-irradiated human tooth enamel. *Calcified Tissue International* **29**, 95-99.
- Sato T. (1981) Electron spin resonance dating of calcareous microfossils in deep-sea sediments. *Rock Magnetism Palaeogeophysics* **8**, 85-88.
- Sato T. (1982) ESR dating of planktonic foraminifera. *Nature* **300**, 518-521.
- Schiffllers E. and Debuyst R. (1974) Estimates and error distribution of EPR g-factors and hyperfine coupling-constants *J. Mag. Resonance* **14**, 85-96.

- Schnitzer M. and Skinner S. I. M. (1969) Free radicals in soil humic compounds. *Soil. Sci.* **108**, 383-390.
- Schnitzer M. (1981) Reply to comments in « Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios ». *Soil Sci. Soc. Am. J.* **45**, 832.
- Schulman J.H., Evans L.W., Ginther R.J. and Murata K.J. (1947) The sensitized luminescence of manganese-activated calcite. *J. Appl. Phys.* **18**, 732-739.
- Schwarz H.A. and Allen A.O. (1955) The radiation chemistry of nitrite ion in aqueous solution. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1324-1330.
- Senesi N. and Schnitzer M. (1977) Effects of pH, reaction time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. *Soil Sci.* **123**, 224-234.
- Servigne M. (1934a) Contribution à l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques du polonium. I – Etude chimique de quelques composés du polonium. *J. Chim. Phys.* **31**, 47-64.
- Servigne M. (1934b) Contribution à l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques du polonium. II – Détermination du coefficient de diffusion du polonium en solution. Description et conditions de fonctionnement de l'appareil de mesures. *J. Chim. Phys.* **31**, 147-161.
- Servigne M. (1934c) Contribution à l'étude des propriétés chimiques et physico-chimiques du polonium. III – Détermination du coefficient de diffusion du polonium en solution. Etude théorique et résultats. Conclusions générales. *J. Chim. Phys.* **31**, 211-226.
- Serway R.A. (1967) Paramagnetic defect centers in single crystal calcite. *Ph. D. Thesis*. Illinois Institute of Technology. Chicago.
- Serway R.A. and Marshall S.A. (1966a) Electron Spin Resonance absorption spectrum of the AsO₃²⁻ molecule-ions in γ-irradiated single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **45**, 2309-2314.
- Serway R.A. and Marshall S.A. (1966b) ESR absorption spectra of two phosphorous defect centers in irradiated single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **45**, 4098-4104.
- Serway R.A. and Marshall S.A. (1967a) Electron Spin Resonance absorption spectra of CO₃⁻ and CO₃³⁻ molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **46**, 1949-1952.
- Serway R.A. and Marshall S.A. (1967b) Electron Spin Resonance absorption spectrum of orthorhombic CO₃⁻ molecule-ions in irradiated single crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **47**, 868-869.
- Serway R.A., Marshall S.A., McMillan J.A., Marshall R.L., Ohlsen W.D. (1969) Electron Spin Resonance absorption spectra of hole-trap centers associated with phosphorous in irradiated single crystal calcite. *J. Chem. Phys.* **51**, 4978-4982.

- Serway R.A., Chan S.S.L. and Marshall S.A. (1973) Temperature dependence of the hyperfine structure splittings of XO_3 molecule-ions in single-crystal calcite. *Phys. Stat. Sol. (b)* **57**, 269-276.
- Seshagiri T.K., Dalvi A.G.I. and Sastry M.D. (1988) Trap level spectroscopy of actinide-doped alkaline-earth sulphates: I. SrSO_4 : ^{239}Pu and CaSO_4 : ^{239}Pu . *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 5891-5912.
- Shanbhag P.M. and Morse J.W. (1982) Americium interaction with calcite and aragonite surfaces in seawater *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 241-246.
- Sharp J.H. and Symons M.C.R. (1970) Unstable intermediates, Part LXXIX. Electron spin resonance studies of the effect of environment upon the hyperfine parameters for CO_2^- and NO_2^- . *J. Chem. Soc. (A)* 3075-3080.
- Sill C.W. and Olson D.G. (1970) Sources and prevention of recoil contamination of solid-state alpha detectors. *Anal. Chem.* **42** (13), 1596-1607.
- Skinner A.F. (1983) Overestimate of stalagmitic calcite ESR dates due to laboratory heating. *Nature Lond.*, **304**, 152-154.
- Slezak A., Lech J. and Bojko I. (1979) Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} ions in aragonite single crystals. *Phys. stat. sol. (a)* **54**, 755-759.
- Smart P.L. (1987) University of Bristol, Department of Geography. *Personal Communication*.
- Smart P.L., Smith B.W., Chandra H., Andrews J.N. and Symons M.C.R. (1988) An intercomparison of ESR and uranium series ages for Quaternary speleothem calcites. *Quaternary Science Reviews* **7**, 411-416.
- Smith B.W., Smart P.L. and Symons M.C.R. (1985) ESR signals in a variety of speleothem calcites and their suitability for dating. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 837-844.
- Smith B.W., Smart P.L., Symons M.C.R. and Andrews J.N. (1985) ESR dating of detritally contaminated calcites. In *ESR Dating and Dosimetry*, (Proc. of First Int. Symp. on ESR Dating, Ube, Japan, September 1985) (eds. Ikeya M. and Miki T.), pp. 49-59, (IONICS, Tokyo).
- Smith B.W., Smart P.L. and Symons M.C.R. (1986) A routine ESR technique for dating calcite speleothems. *Radiation protection dosimetry* **17**, 241-245.
- Smith B.W., Smart P.L., Fox P.J., Prescott J.R. and Symons M.C.R. (1989) An investigation of ESR signals and their related TL emission in speleothem calcite. Presented at the Second International Symposium on ESR Dosimetry and Applications held at München (October 1988). To be published in *Applied Radiation and Isotopes (International Journal of Radiation Applications and Instrumentation: Part A)*.
- Söhnel O. and Mullin J.W. (1982) Precipitation of calcium carbonate. *J. Crystal Growth* **60**, 239-250.

- Spinks J.W.T. and Woods R.J. (1976) An introduction to radiation chemistry. Second edition. John Wiley & Sons. New York, London, Sydney, Toronto.
- Steelink C. and Tollin G. (1962) Stable free radicals in soil humic acid. *Biochim. Biophys. Acta* **59**, 25-34.
- Steelink C. (1963) What is humic acid ? *J. Chem. Education* **40**, 379-384.
- Steelink C. and Tollin G. (1967) Free radicals in soil. *Soil Biochem.* **?**, 147-169.
- Stumper R. (1935) La cinétique et la catalyse de la décomposition du bicarbonate de calcium en solution aqueuse. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **44**, 176-209.
- Stong C.L. (1962) *The amateur scientist*: Growing crystals in silica gel mimics natural mineralization. *Scientific American*, **March 1962**, 155-162.
- Subba Rao M. and Yoganarasimhan S.R. (1965) Preparation of pure aragonite and its transformation to calcite. *Amer. Mineral.* **50**, 1489-1493.
- Sutton S.R. and Zimmerman D.W. (1976) Thermoluminescent dating using zircon grains from archaeological ceramics. *Archaeometry* **18** (2), 125-134.
- Symons M.C.R., West D.X. and Wilkinson J.G. (1974) Unstable intermediates. Part CL. Nitrogen dioxide, Nitrogen trioxide and nitrate (2-) in irradiated Lead (II) nitrate: Electron Spin Resonance evidence for electron transfer to and from Lead (II) ion. *J.C.S. Dalton*, 2247-2254.
- Talvitie N.A. (1972) Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination. *Anal. Chem.* **44** (2), 280-283.
- Tareen J.A.K., Basavalingu B. and Kutty T.R.N. (1981) Hydrothermal synthesis of polycrystalline carbonates. *J. Crystal Growth* **55**, 384-387.
- Taylor G.C., Strutt J.E. and Lilley E. (1981) Rapid cooling of divalent cation doped alkali halide crystals. *Phys. Stat. Sol. (a)* **67**, 263-268.
- Taylor G.F. (1975) The occurrence of monohydrocalcite in two small lakes in the south-east of South Australia. *Am. Miner.* **60**, 690-697.
- Tite M.S. and Waine J. (1962) Thermoluminescent dating: a re-appraisal. *Archaeometry* **5**, 53-79.
- Tite M.S. (1966) Thermoluminescent dating of ancient ceramics: a reassessment. *Archaeometry* **9**, 155-169.
- Tochon-Danguy H.J., Geoffroy M., Boivin G. and Baud C.A. (1978) Mineral substance of bone tissue and of experimental cutaneous calcinosis in rats: chemical analysis and ESR study. *Calcif. Tiss. Res.* **26**, 259-265.
- Togari K. and Togari S. (1955) Conditions controlling the crystal form of calcium carbonate minerals. I. The influence of the temperature and the presence of magnesium ion. *J. Fac. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo Sr IV*, Vol **9**, N°I, 55-65.

Towe K.M. and Malone P.G. (1970) Precipitation of metastable carbonate phases from seawater. *Nature* **226**, 348-349.

Tsue A. and Holland H.D. (1966) The coprecipitation of cations with CaCO_3 . – III The coprecipitation of Zn^{2+} with calcite between 50° and 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**, 439-453.

Van Meersche M. et Feneau-Dupont J. (1977) Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale. 2-ième édition Oyez, Leuven, Bruxelles.

Vaz J.E. and Zeller E.J. (1966) Thermoluminescence of calcite from high gamma radiation doses. *Amer. Mineral.* **51**, 1156-1166.

Visocekas R., Ceva T., Marti C., Lefaucheux F. and Robert M.C. (1976) Tunnelling processes in afterglow of calcite. *Phys. Stat. Solidi (a)* **35**, 315-327.

Visocekas R. and Geoffroy A. (1977) Tunnelling afterglows and retrapping in calcite. *Phys. Stat. Solidi (a)* **41**, 499-503.

Visocekas R. (1979) Miscellaneous aspects of artificial TL of calcite: emission spectra, athermal detrapping and anomalous fading. *PACT* **3**, 258-265.

Visocekas R. (1985) Tunnelling radiative recombination in labradorite: its association with anomalous fading of thermoluminescence. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 521-529.

Visocekas R. (1988) Comparison between tunnelling afterglows following alpha or beta irradiations. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **14**, 163-168.

White A.F. (1978) Sodium coprecipitation in calcite and dolomite. *Chem. Geol.* **23**, 65-72.

White L.K. and Belford R.L. (1975) EPRPOW program communicated by Chasteen N.D., Department of Chemistry, University of New Hampshire, Durham, NH 03824.

Wieninger L. and Adler N. (1949) Formation of microscopic crystals on crystal surfaces exposed to α -rays. *Nature* **163**, 989.

Wieser A., Göksu H.Y. and Regulla D.F. (1985) Characteristics of gamma-induced ESR spectra in various calcites. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 831-836.

Wilson S.A. and Weber J.H. (1977) Electron Spin Resonance analysis of semiquinone free radicals of aquatic and soil fulvic and humic acids. *Analyt. Lett.* **10**, 75-84.

Winchell H. (1956) The unit cells of calcite. *Am. J. Sci.* **254**, 65-70.

Wintle A.G. (1973) Anomalous fading of thermoluminescence in mineral samples. *Nature* **245**, 143-144.

Wintle A.G. (1975) Effect of sample preparation on the thermoluminescence characteristics of calcite. *Modern Geol.* **5**, 165-167.

- Wintle A.G. (1977) Thermoluminescence dating of minerals – Traps for the unwary. *J. Electrostatics* **3**, 281-288.
- Wintle A.G. (1977) Detailed study of a thermoluminescent material exhibiting anomalous fading. *J. Lumin.* **15**, 385-393.
- Wintle A.G. (1978) A thermoluminescence dating study of some quaternary calcite : potential and problems. *Can.J. Earth Sci.* **15**, 1977-1986.
- Windholz M. (1976) The Merck Index. An encyclopedia of chemicals and drugs. Ninth Edition, Sixth Printing, May 1981. Published by Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., USA.
- Wray J.L. and Daniels F. (1957) Precipitation of calcite and aragonite. *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2031-2034.
- Wunderlich W. (1982) Proposals for the optimization of crystal growth in gels. *Crystal Res. and Technol.* **17** (8), 987-992.
- Wyckoff R.W.G. (1920a) The crystal structures of some carbonates of the calcite group. *Am. J. Sci.* **50**, 317-360.
- Wyckoff R.W.G. (1920b) The crystal structure of sodium nitrate. *Phys. Rev.* **16**, 149-157.
- Wyckoff R.W.G. (1963) Crystal Structures (second edition). Volume 2: Inorganic compounds RX_n , R_nMX_2 , R_nMX_3 . Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, New York, London, Sydney.
- Yokoyama Y., Quaegebeur J.P., Bibron R., Leger C., Nguyen H.V. and Poupeau G. (1981a) Electron spin resonance dating of bones of the Caune de l'Arago at Tautavel. In *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory. Methods and limits* (Edited by de Lumley H. and Labeyrie J.) Proceedings Preprint, pp. 457-492. CNRS, Paris.
- Yokoyama Y., Quaegebeur J.P., Bibron R., Leger C., Nguyen H.V. and Poupeau G. (1981b) Electron spin resonance dating of stalagmites of the Caune de l'Arago at Tautavel. In *Absolute Dating and Isotope Analysis in Prehistory. Methods and limits* (Edited by de Lumley H. and Labeyrie J.) Proceedings Preprint, pp. 507-532. CNRS, Paris.
- Yokoyama Y., Quaegebeur J.P., Bibron R., Leger C., Nguyen H.V. et Poupeau G. (1982) Datation du site de l'homme de Tautavel par résonance de spin électronique (ESR). *C.R. Acad. Sc. Paris*, **294**, Série. II, 759-764.
- Yokoyama Y., Quaegebeur J.P., Bibron R. and Leger C. (1983) ESR dating of paleolithic calcite: thermal annealing experiment and trapped electron life-time. Third Specialist Seminar on TL and ESR dating held at HELSINGØRE, DENMARK, 26-31 July 1982. Proceedings published in: *PACT 9, Part II*, 371-379.
- Yokoyama Y., Bibron R., Leger C. and Quaegebeur J.P. (1984) ESR dating of paleolithic calcite: fundamental studies. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **10**, 929-936.

- Yokoyama Y., Bibron R. and Leger C. (1988) ESR dating of paleolithic calcite : a comparison between powder and monocrystal spectra with thermal annealing. *Quat. Sci. Rev.* **7**, 433-438.
- Zavoisky E. (1944) The paramagnetic absorption of a solution in parallel fields. *J. Phys.* **8**, 377-380.
- Zeller E.J., Wray J.L. and Daniels F. (1955) Thermoluminescence induced by pressure and by crystallisation. *J. Chem. Phys.* **23**, 2187.
- Zeller E.J. and Wray J.L. (1956) Factors influencing precipitation of calcium carbonate. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* **40**, 140-152.
- Zeller E.J., Wray J.L. and Daniels F. (1957) Factors in age determination of carbonate sediments by thermoluminescence. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* **41**, 121-129.
- Zeller E.J., Levy P.W. and Mattern P.L. (1967) Geologic dating by electron spin resonance, pp. 531-540 in: *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*, I.A.E.A., Vienna.
- Zeller E.J. (1968) Use of Electron Spin Resonance for measurement of natural radiation damage, pp. 271-279, in: *Thermoluminescence of geological materials. Proceedings of a NATO advanced research institute on applications of thermoluminescence to geological problems*. Ed. McDougall D.J. Academic Press, London and New York.
- Zimmerman D.W. (1971) Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. *Archaeometry* **13**, 29-52.
- Zimmerman D.W. (1972) Relative thermoluminescence effects of alpha - and beta - radiation. *Radiation Effects* **14**, 81-92.
- Zimmerman D.W. (1979) Thermoluminescence dating using zircon grains (in the Proceedings of a Specialist Seminar on Thermoluminescence Dating, Oxford, July 1978). *PACT* **3**, 458-465.

- Yokoyama Y., Ribton R. and Leger C. (1988) ESR dating of paleolithic calcite: a comparison between powder and monocrystal spectra with thermal annealing. *Quat. Res.* 7, 433-438.
- Zandisky E. (1944) The paramagnetic absorption of a solution in parallel fields. *J. Phys.* 8, 377-380.
- Zeller E.J., Wray J.L. and Daniels F. (1952) Thermoluminescence induced by pressure and by crystallization. *J. Chem. Phys.* 20, 2187.
- Zeller E.J. and Wray J.L. (1956) Factors influencing precipitation of calcium carbonate. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 40, 140-152.
- Zeller E.J., Wray J.L. and Daniels F. (1957) Factors in age determination of carbonate sediments by thermoluminescence. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 41, 121-129.
- Zeller E.J., Levy F.W. and Martin P.L. (1967) Geologic dating by electron spin resonance, pp. 231-240 in: *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*, I.A.E.A., Vienna.
- Zeller E.J. (1968) Use of Electron Spin Resonance for measurement of natural radiation damage, pp. 277-279, in: *Thermoluminescence of Geological Materials: Proceedings of NATO advanced research institute on applications of thermoluminescence to geological problems*, Ed. M. D'Agostini, D. Academic Press, London and New York.
- Zimmerman D.W. (1951) Thermoluminescent dating using fine grains from pottery. *Archaeometry* 13, 29-32.
- Zimmerman D.W. (1952) Relative thermoluminescence effects of alpha- and beta-radiation. *Radiation Effects* 14, 81-92.
- Zimmerman D.W. (1959) Thermoluminescence dating using x-ray grains (in the Proceedings of a Specialist Seminar on Thermoluminescence Dating, Oxford, July 1958). *PACT* 3, 458-465.

Liste des Figures

Fig. 1-1 Environnements terrestres et marins où se forment les différents matériaux carbonatés susceptibles d'être datés par RPE (croquis tiré de «The Science of Speleology», Ford and Cullingford (1976) et adapté selon un schéma de Grün (1989) à paraître dans «Electron Spin Resonance (ESR) Dating»).

Fig. 1-2 Domaine temporel d'application de quelques grandes techniques de datation (idée reprise à Skinner, 1985).

Fig. 1-3 Schéma d'une paire électron-trou dans un milieu isolant selon le modèle des bandes d'énergie. 1a : l'ionisation par un rayonnement libère un électron et un trou. L'électron est envoyé dans le continuum énergétique de la bande de conduction. 1b : l'électron et le trou diffusent et sont capturés par des impuretés du minéral: les pièges. Ils occupent alors des niveaux discrets dans la zone interdite. 1c : un réchauffement du minéral libère l'électron qui se recombine avec un trou, ce qui peut entraîner l'émission d'un photon. Extrait de: La Thermoluminescence, Lalou et Valladas, (1985).

Fig. 1-4 Extrapolation linéaire de la dose archéologique à partir de la courbe de réponse à la dose propre à l'échantillon.

Fig. 1-5 Courbe schématique de la réponse du signal RPE en fonction de la dose. Dans la région A, le signal est saturé et ne croît pas linéairement avec la dose. Cinétique d'ordre 1, exponentielle du type $(1 - e^{-\lambda D})$. Dans la région B, le signal croît linéairement avec la dose. Dans la région C, représentée agrandie à l'intérieur de la figure, il y a *supralinéarité*. Une extrapolation linéaire simple sous estime la dose. Inspiré de: La Thermoluminescence, Lalou et Valladas, (1985).

Fig. 1-6 Courbe de Bragg: transfert d'énergie linéique $(-\frac{dE}{dx})$ en fonction de la distance (x) restant à parcourir par une particule alpha avant son arrêt complet. Extrait de Friedlander *et al.* (1981).

Fig. 1-7 La réponse du signal RPE [ESR I (a.u.)] à la dose (Gy) est plus faible pour les alpha que pour les gamma. Le facteur *k* se détermine en faisant le rapport des pentes à l'origine.

Fig. 1-8 Les paramètres déterminant la nature et la stabilité des centres paramagnétiques dans la calcite irradiée agissent simultanément. Leurs interactions sont complexes et parfois inextricables.

Fig. 2-1 Dispositif utilisé pour la croissance de monocristaux dopés au ^{210}Po

Fig. 2-2 Détermination du débit de dose. Le débit de dose, déterminé par régression linéaire, est égal à la pente de la droite (dosimétrie du 14/05/1985; $I_0 = 2049 \text{ Gy h}^{-1}$).

Fig. 3-1 Spectres RPE typiques de trois échantillons de CaCO_3 irradiés de façons différentes. (a) Echantillon de calcite irradiée naturellement (plancher stalagmitique de la Caune de l'Arago, Tautavel, France). (b) CaCO_3 synthétique irradié aux alpha par dopage au ^{210}Po . (c) CaCO_3 synthétique irradié aux gamma du ^{60}Co .

Fig. 3-2 Réponse du signal RPE en fonction de la dose dans deux échantillons de CaCO_3 synthétiques préparés de façon semblable. (a) Irradiation alpha par dopage au ^{210}Po . (b) Irradiation gamma au ^{60}Co de l'échantillon préparé à blanc.

Fig. 4-1 Spectres RPE de CaCO_3 synthétiques dopés avec différents cations: Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} (irradiation gamma au ^{60}Co à 500 Gy).

Fig. 4-2 Spectres RPE de CaCO_3 synthétiques non dopés: la variété cristalline sous laquelle se présente le carbonate de calcium influence aussi la largeur des raies (irradiation gamma au ^{60}Co à 500 Gy).

Fig. 4-3 Spectres RPE de CaCO_3 synthétiques précipités au départ d'une solution de nitrate (a) et de chlorure (b) de calcium (irradiation gamma au ^{60}Co à 500 Gy).

Fig. 5-1 Spectre RPE d'acides humiques seuls non irradiés: (a) balayage de 7000 G (700 mT), (b) région centrale: balayage de 1000 G (100 mT), (c) région centrale: balayage de 50 G (5 mT).

Fig. 5-2 Recuits isochrones d'acides humiques seuls non irradiés. Variation de la largeur de raie, de g et de l'intensité du signal en fonction de la température. L'expérience n'ayant été réalisée qu'une seule fois, il n'est pas possible de fournir un écart type.

Fig. 5-3 Spectres RPE de calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm) (non irradiée). (a) balayage de 1000 G (100 mT), (b) détail de la région centrale balayée à 50 G (5 mT).

Fig. 5-4 Recuits isochrones de calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm) (non irradiée). Variation de la largeur de raies, de g et de l'intensité du signal en fonction de la température.

Fig. 5-5 Recuits isothermes de calcite dopée à 150°C et 260°C . I_0 est l'intensité du signal avant recuit.

Fig. 5-6 Spectres RPE des échantillons irradiés à 500 Gy (2 mW, 0.5 G_{pp}). (a) calcite pure, (b) calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm).

Fig. 5-7 Variation de l'intensité (surface) de quelques raies RPE en fonction de la dose (kGy) dans la calcite dopée aux acides humiques (10 000 ppm).

Fig. 5-8 Recuits isothermes à 150°C de la calcite dopée aux acides humiques et préalablement irradiée aux gamma du ⁶⁰Co.

Fig. 5-9 (a) Spectre de poudre calculé (programme EPRPOW) obtenu par superposition de trois centres: le radical HA isotrope (80%) et deux radicaux inorganiques anisotropes (CO₃³⁻ et CO₂⁻, 10% chacun). Largeurs de raie: radical HA, $\Delta H_{pp} = 0.6$ mT; CO₃³⁻ et CO₂⁻, $\Delta H_{pp} = 0.08$ mT. (b) Largeurs de raie: radical HA, $\Delta H_{pp} = 0.6$ mT; CO₃³⁻ et CO₂⁻, $\Delta H_{pp} = 0.16$ mT. Voir le texte pour les valeurs de g.

Fig. 6-1 Spectres RPE typiques de calcite synthétique pure: (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.15 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie externe à 0.61 kGy.

Fig. 6-2 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) de la raie RPE à g = 2.0007 dans la calcite synthétique pure. Le coefficient de corrélation (r) de la droite calculée par moindres carrés pour effectuer le fit des points expérimentaux est de 0.993 et de 0.998 pour les réponses alpha et gamma respectivement.

Fig. 6-3 Spectres RPE typiques de calcite synthétique dopée aux acides humiques (10 000 ppm): (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.1 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie externe à 1.36 kGy.

Fig. 6-4 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) des raies RPE dans la calcite synthétique dopée aux acides humiques (10 000 ppm); (a) raie à g = 2.0007 ($r_\gamma = 0.999$, $r_\alpha = 0.986$), (b) raie à g = 2.0035 ($r_\gamma = 0.994$, $r_\alpha = 0.998$).

Fig. 6-5 Spectres RPE typiques de carbonate apatite synthétique : (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie externe à 6.24 kGy.

Fig. 6-6 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) de la raie RPE à g = 2.0026 dans la carbonate apatite synthétique pure. Les valeurs de plateau sont 818 et 219 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

Fig. 6-7 Spectres RPE typiques d'émail de dent de mammoth (Ariendorf): (a) non irradié, (b) irradié aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradié aux alpha par voie externe à 2.58 kGy.

Fig. 6-8 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha externe et irradiation gamma) de la raie RPE à g = 2.0020 dans l'émail de dent de mammoth. Les valeurs de plateau sont 1465 et 2325 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

Fig. 6-9 Spectres RPE typiques de la partie interne d'un mollusque (aragonite): (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie *externe* à 13.6 kGy.

Fig. 6-10 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha *externe* et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0007$ dans l'échantillon de mollusque (partie interne: aragonite). Les valeurs de plateau sont 190 et 50 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

Fig. 6-11 Spectres RPE typiques d'une concrétion (*speleothem*) (Caune de l'Arago, YCP 16): (a) non irradiée, (b) irradiée aux gamma à 0.5 kGy, (c) irradiée aux alpha par voie *externe* à 7,23 kGy.

Fig. 6-12 Courbe de réponse à la dose (irradiation alpha *externe* et irradiation gamma) de la raie RPE à $g = 2.0024$ dans la concrétion de la Caune de l'Arago (Tautavel). Les valeurs de plateau sont 305 et 244 pour les courbes alpha et gamma respectivement.

Fig. 6-13 Spectre RPE typique de calcite synthétique pure irradiée aux alpha *interne*.

Fig. 7-1 Dispositif utilisé pour la croissance de monocristaux dopés au ^{210}Po .

Fig. 7-2 Spectre typique du monocristal. Plan [x,y], direction - 5° .

Fig. 7-3 Dépendance angulaire des valeurs de g des centres A, B, C, et D dans le plan expérimental [x,y].

Fig. 7-4 Projections stéréographiques des vecteurs propres des tenseurs de g et de A des centres A, B, C et D dans le système ab^*c .

Fig. 7-5 Formation de l'espèce NO_2^{2-} ou CO_2^- par la perte aléatoire d'un atome d'oxygène dans un ion nitrate ou carbonate.

Fig. 7-6 Position des vecteurs propres de g et A dans un centre NO_2^{2-} (D_2).

Fig. 7-7 Spectres de poudre à température ambiante: (a) cristaux broyés à haute teneur en polonium ($3.2 \mu\text{Ci/g}$; $1.184 \times 10^{11} \text{ Bq/g}$ dans la solution de départ); (b) cristaux broyés à basse teneur en polonium ($0.8 \mu\text{Ci/g}$; $2.960 \times 10^{10} \text{ Bq/g}$ dans la solution de départ). Les diagrammes à bâtonnets en traits pointillés correspondent à un essai d'identification de quelques unes des raies du spectre de poudre. Les diagrammes à bâtonnets en traits pleins ont été positionnés en se basant sur les résultats de l'étude sur monocristal.

Fig. A-1 Fausse maille de la calcite obtenue par écrasement de la structure de la halite selon un axe d'ordre 3, ($Z = 4$). Absence de centre d'inversion. (d'après Van Meersche et Feneau, 1977).

Fig. A-2 Structure de la calcite (d'après Ewald et Hermann, 1931). Relation entre la vraie maille de la calcite représentée par le rhomboèdre allongé ($Z = 2$) et la maille correspondant au rhomboèdre de clivage ($Z = 4$), (rhomboèdre aplati apparaissant à la figure 1).

Fig. A-3a Passage de la maille élémentaire de la calcite ($Z = 2$) à deux antiprismes à base triangulaire visualisant mieux la coordination d'un ion par ses proches voisins (d'après Kikuchi et Matarrese, 1960).

Fig. A-3b Positions relatives des ions carbonates par rapport aux ions calcium (d'après Kikuchi et Matarrese, 1960).

Fig. A-3c Cellule hexagonale de la calcite montrant la distribution des ions carbonates autour d'un ion calcium (d'après Kikuchi et Matarrese, 1960).

Fig. A-4 Un groupement CO_3^{2-} et son environnement immédiat dans la calcite. On pourrait reconstruire un cristal complet en empilant de tels prismes hexagonaux les uns à côté des autres. Des couches successives sont obtenues en retournant de 180° les prismes d'un étage par rapport à ceux qui constituent le niveau précédent.

Fig. A-3. Structure de la calcite (d'après Ewald et Hartmann, 1931). Relation entre la vraie maille de la calcite représentée par le rhomboèdre étiré ($X = 2$) et la maille correspondant au rhomboèdre de rhizog ($X = 4$), (rhomboèdre aplati apparaissant à la figure 1).

Fig. A-3a. Passage de la maille élémentaire de la calcite ($X = 2$) à deux angulaires à base triangulaire visualisant mieux la coordination d'un ion par ses proches voisins (d'après Kikuchi et Matsuzaki, 1960).

Fig. A-3b. Positions relatives des ions carbonates par rapport aux ions calcium (d'après Kikuchi et Matsuzaki, 1960).

Fig. A-3c. Cellule hexagonale de la calcite montrant la distribution des ions carbonates autour d'un ion calcium (d'après Kikuchi et Matsuzaki, 1960).

Fig. A-4. Un groupement CO_3^{2-} et son environnement immédiat dans la calcite. On pourrait reconnaître un cristal complet en empilant de tels prismes hexagonaux les uns à côté des autres. Des couches successives sont obtenues en tournant de 180° les prismes d'un étage par rapport à ceux qui constituent le niveau précédent.

Liste des Tableaux

Tableau 3-1: pénétration des particules alpha dans la matière pour des milieux de différentes densités.

Tableau 3-2 Valeurs de g de quelques centres paramagnétiques dans la calcite.

Tableau 4-1 Valeurs de g de quelques centres paramagnétiques dans la calcite.

Tableau 6-1 Caractéristiques des échantillons utilisés et résultats.

Tableau 7-1a Angles (degré) fait par chacun des axes du système cristallographique (a, b^*, c) avec chacun des axes du système de mesure RPE (x, y, z).

Tableau 7-1b Matrice des cosinus directeurs permettant le passage du système de mesure expérimental au système des axes cristallographiques.

Tableau 7-2 Vue d'ensemble des résultats expérimentaux: valeurs propres de g et de A des 4 principaux centres étudiés.

Tableau 7-3 Paramètres RPE de certains radicaux obtenus par irradiation de carbonates et de nitrates (données de la littérature).

Tableau 7-4 Comparaison des valeurs de Rossi *et al.* (1985) et des nôtres.

Tableau A-1 Caractéristiques principales des 3 variétés cristallines les plus importantes de CaCO_3 (d'après le X-Ray Powder Diffraction Data File du JCPDS).

Tableau A-2 Les différentes mailles de la calcite (d'après Deer, Howie and Zussman, 1962).

Tableau A-3 Vue détaillée des résultats expérimentaux: valeurs propres et vecteurs propres de G et A dans les systèmes d'axes xyz et ab^*c .

Tableau A-4 Cosinus directeurs des liaisons C-O avec les axes du référentiel ab^*c construit à partir de la maille hexagonale. (a) Ion CO_3^{2-} situé à $+1/4$ sur l'axe C . (b) Ion CO_3^{2-} situé à $+3/4$ sur l'axe C .