

ÉCHANTILLONS ET ISOTOPES

1. Échantillon et carbone 14

1.1. Datation par le carbone 14

Hypothèse : l'abondance du carbone 14 dans l'atmosphère est constante au cours du temps.

$$A_0 = 13,56 \text{ dpm/g carbone}$$

Principe : - le carbone fixé a une composition isotopique en relation avec celle du gaz carbonique de l'atmosphère.

- lorsque ce carbone fixé est isolé de l'atmosphère, l'abondance de l'isotope radioactif diminue ; la mesure de l'abondance résiduelle A_r permet d'évaluer le temps t écoulé depuis l'isolement avec l'atmosphère. Par convention, la période utilisée est $T_c = 5\,568$ ans.

$$t = 8033 \ln (A_0/A_r)$$

1.2. Carbone 14 et âge

1.2.1. Définitions (STUIVER, POLACH, 1977)

Âge brut :

$$t_b = 8033 \ln (A_0/A_r)$$

Âge conventionnel :

$$t = 8033 \ln (A_0/A_{rn})$$

Cet âge est exprimé en B.P. : Before Present, Present étant par convention 1950.

A_{rn} est l'activité corrigée en fonction de l'abondance isotopique en carbone 13 :

$$A_{rn} = A_r (1 - (2 (25 + \delta_{PDB}^{13C})/1000))$$

Il est possible d'exprimer l'activité de l'échantillon en ‰ sous la forme $\delta^{14}C$ sans correction de carbone 13, ou sous la forme $\Delta^{14}C$ avec correction de carbone 13 :

$$\delta^{14}C = ((A_r - A_0)/A_0) 1000$$

$$\Delta^{14}C = ((A_{rn} - A_0)/A_0) 1000$$

L'expression en pMC (pour cent Moderne Carbone) est à réserver strictement aux études de géochimie. La période utilisée est la période vraie du carbone 14 : $T_v = 5730$ ans.

$$pMC = ((A_{rn} \exp (L (my - y)))/(A_0 \exp (L (y - 1950)))) 100$$

$$L = 1/8267 \text{ ans}^{-1}$$

y : année de prélèvement par rapport au réservoir

my : année de mesure

Âge « absolu »/calendaire (Radiocarbon, 1993) : l'âge « absolu » ou calendaire ou astronomique s'obtient par *interprétation* : les âges conventionnels sont comparés aux âges conventionnels obtenus sur des cernes annuels de croissance d'arbres (dendrochronologie) de milieu tempéré ($\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}$ de la cellulose : - 25 ‰) ou sur des récifs coralliens également datés par U/Th.

1.2.2. Calibration

Les calibrations par dendrochronologie (jusqu'à 11000 B.P.) sont révisées fréquemment, mais sont réalisées essentiellement sur des arbres de l'hémisphère nord. La calibration sur les récifs coralliens (au-delà de 10000 B.P.) repose sur un modèle de circulation océanique, pour l'hémisphère sud.

1.3. Mesure

1.3.1. Limite de détection

La limite de détection utilisée est : le signal doit être supérieur à deux fois l'écart type du bruit de fond mesuré. Le tableau ci-dessous illustre l'optimisme de ce choix. En fait, il faudrait fixer cette limite à 4,65 fois l'écart type du bruit de fond mesuré (Currie, 1968).

1.3.2. Précision/exactitude : intercomparaison

Le laboratoire participe aux intercomparaisons (1990, 1994) ou utilise des échantillons connus, afin de définir la qualité des résultats produits.

Ces valeurs sont utilisées pour les corrections de quenching (déformations du spectre) et les limites de détection.

IAEA C2 carbonate	âge B.P. t-SIE 585 586 574	7130 ± 30	7160 ± 60 0,5476 g	OBDY 30/10/91;26/05/92 flacon 20ml
IAEA C3 cellulose	pMC t-SIE 684 621 684	$129,41 \pm 0,06$	$129,6 \pm 0,15$ 2,5068 g	OBDY 30/10/91; 11/02/94 flacon 7ml
IAEA C5 bois	pMC t-SIE 603 653 591	$23,05 \pm 0,02$	$23,42 \pm 0,15$ 1,5968 g	OBDY 13/11/91; 23/03/94 flacon 7ml; quenching
TIRI A orge	d14 t-SIE 596 573 591	$160,37 \pm 3,78$	$171,75 \pm 7,5$ 1.5753 g	OBDY1090; quantité flacon 7ml E = 0,14474dpm/g
TIRI A orge	d14 t-SIE 582 546 584	$160,37 \pm 3,78$	$154,21 \pm 6,5$ 2.5362 g	OBDY 1083 flacon 7ml E = - 0,07468dpm/g
TIRI B bois	d14 âge t-SIE 576 383 573	$- 427,30 \pm 2,43$ 4480 ± 40	$- 418,13 \pm 5,05$ 4350 ± 70 4,0512 g	OBDY1084; quenching flacon 20ml E = 0,11472dpm/g
TIRI C cellulose	d14 t-SIE 576 559 573	$295,38 \pm 1,91$	$299,72 \pm 3,6$ 3,3286 g	OBDY 1085 flacon 20ml E = 0,05279dpm/g

MARC FOURNIER

TIRI D	d14	- 381,65 ± 1,46	- 373,5 ± 3,9	OBDY 989; quenching positif ?
	âge	3860 ± 20	3760 ± 50	
tourbe	t-SIE 580 562 576		3,7409 g	flacon 20ml E = 0,09695 dpm/g
TIRI E	d14	- 749,75 ± 2,80	- 738,02 ± 3,24	OBDY 988; quantité, quenching positif ?
	âge	11130 ± 90	10760 ± 100	
a.humique	t-SIE 560 527 578		0,5285 g	flacon 7ml E = 0,14362dpm/g
TIRI F	d14	- 998,6 ± 0,70	- 995,218 ± 0,018	OBDY 934; échantillon?
	âge	52790 ± 5570	42920 ± 30	
spath	t-SIE 580 570 576		4,0637 g	flacon 20ml E = 0,042308dpm/g
TIRI G	d14	- 996,75 ± 0,73	- 985 ± 0,1	OBDY 1240; quantité et limite de détection
	âge	46020 ± 1625	33740 ± 50	
bois	t-SIE 644 649 648		2,2686 g	flacon 20ml E = 0,1175 dpm/g
TIRI H	d14	- 749,53 ± 2,03	- 714,2 ± 1,7	OBDY 1239 RADON
tourbe	t-SIE 690 687 696		1,2011 g	flacon 7ml E = 0,44202 dpm/g
TIRI I	d14	- 740,06 ± 1,19	- 737,9 ± 1,7	OBDY 1243
	âge	10820 ± 40	10760 ± 50	
travertin	t-SIE 667 655 680		2,0482 g	flacon 7ml E = 0,02702dpm/g
TIRI J	d14	- 185,50 ± 2,53	- 195,2 ± 5	OBDY 1241; quenching
	âge	1650 ± 40	1740 ± 70	
bois	t-SIE 697 506 693		2,3274 g	flacon 7ml E = - 0,04135 dpm/g
TIRI K	d14	- 890,35 ± 1,11	- 884,6 ± 1,10	OBDY 1242; quantité
	âge	17760 ± 80	17350 ± 80	
carbonate	t-SIE 667 660 683		1,8082 g	flacon 7ml E = 0,07193dpm/g
TIRI M	d14	- 196,95 ± 8,75	- 191,4 ± 5	OBDY 1237
	âge	1760 ± 90	1710 ± 50	
tourbe	t-SIE674 637 683		1,9801 g	flacon 7ml E = 0,06943 dpm/g
NIST 4990C	d14	293,29	312,76 ± 8,25	OBDY 1597; quenching positif?
acide oxalique	t-SIE 672 608 666		0,3423g	flacon7ml E = 0,44699dpm/g

1.4. Echantillonnage

1.4.1. Echantillon et scintillation liquide

La mesure par scintillation liquide est optimale pour 4 g de benzène. Ce qui correspond à au moins 5 g de carbone dans l'échantillon.

MATIÈRE ORGANIQUE (CHARBONS, TOURBES, FIBRES, BOIS, FEUILLES, SÉDIMENTS, HORIZONS,...)

Prélèvement et emballage :

- ne pas fumer en même temps que le prélèvement est effectué.
- éviter de manipuler l'échantillon avec les mains.
- attention aux racines, débris de plastique, écailles de peinture, huiles, carburants, débris alimentaires,...
- ne pas mettre d'étiquettes en papier ou carton au contact direct de l'échantillon.
- utiliser éventuellement un papier aluminium propre (sans traces de doigts...) pour emballer l'échantillon.
- fermer le sac en plastique avec le minimum d'air à l'intérieur, le ranger à l'abri de la lumière. Doubler si nécessaire le sac, ce qui permet une étiquette protégée.
- inscrire une identification lisible et résistante aux agressions sur le sac.

Préparation à l'expédition :

- séchage : autant que possible à l'abri de la lumière, ne pas dépasser la température ambiante. A l'étuve, des transformations irréversibles ont lieu à partir de 35 °C, en hygrométrie décroissante. Les formes (« humine ») qui apparaissent peuvent être résistantes aux traitements alcalins et acides.
- conservation : ranger les sacs à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur.
- vérifier la solidité des sacs et veiller à ce que leur fermeture soit la plus étanche possible, avec le minimum d'air à l'intérieur.

CARBONATES (COQUILLES, CORAUX, STROMATOLITHES, ENCREÔTEMENTS,...)

Prélèvement et emballage :

- éviter tout contact de l'échantillon avec des produits (acides, alcalins) susceptibles de réagir avec les carbonates ; éviter de casser les coquilles.
- ne pas mettre d'étiquettes en papier ou carton au contact direct de l'échantillon.
- utiliser éventuellement un papier aluminium propre (sans traces de doigts...) pour emballer l'échantillon.
- fermer le sac en plastique avec le minimum d'air à l'intérieur, le ranger à l'abri de la lumière. Doubler si nécessaire le sac, ce qui permet une étiquette protégée.
- inscrire une identification lisible et résistante aux agressions sur le sac.

Préparation à l'expédition :

- séchage : autant que possible à l'abri de la lumière ; ne pas dépasser la température ambiante.
- conservation : ranger les sacs à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur.
- vérifier la solidité des sacs et veiller à ce que leur fermeture soit la plus étanche possible, avec le minimum d'air à l'intérieur.

OSSEMENTS

En milieu tropical, sauf très rares exceptions, l'os n'est datable que par sa fraction organique, très exceptionnellement par scintillation liquide. Il est préférable d'envisager une méthode AMS sur acides aminés.

1.4.2. Echantillon et datation par accélérateur (AMS)

La mesure se fait par spectrométrie de masse. Le carbone de l'échantillon est transformé en graphite. Les quantités usuelles de graphite sont de l'ordre du mg, ce qui correspond à 2 mg de carbone dans l'échantillon. Aux précautions générales s'ajoutent quelques précautions particulières.

MATIÈRE ORGANIQUE (CHARBONS, TOURBES, FIBRES, BOIS, FEUILLES, SÉDIMENTS, HORIZONS,...)

Prélèvement et emballage :

- ne pas fumer en même temps que le prélèvement est effectué.
- ne jamais manipuler l'échantillon avec les mains : utiliser un outil métallique.
- utiliser de préférence un emballage en verre (avec bouchon métallique) ou en matière plastique à faible tension de vapeur (Lexan[®], polycarbonate, Nylon[®], Téflon[®], acrylique,...).

Préparation à l'expédition :

- séchage : à l'abri de la lumière, ne pas dépasser la température ambiante. A l'étuve, des transformations irréversibles ont lieu à partir de 35 °Celsius, en hygrométrie décroissante. Les formes (« humine »,...) qui apparaissent sont résistantes aux traitements alcalins et acides.
- conservation : ranger à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur.
- vérifier la solidité des emballages et veiller à ce que leur fermeture soit la plus étanche possible, avec le minimum d'air à l'intérieur.

CARBONATES (COQUILLES, CORAUX, STROMATOLITHES, ENCROÛTEMENTS,...)

Prélèvement et emballage :

- éviter tout contact de l'échantillon avec des produits (acides, alcalins) susceptibles de réagir avec les carbonates ; éviter de casser les coquilles, surtout si elles sont de petite taille.

Préparation à l'expédition :

- bien caler les sédiments contenant les coquilles dans leur emballage.

2. Isotopes stables (P. FRITZ, J. Ch.FONTES, 1980, 1986, 1989)

2.1. Principe

Les échantillons sont mesurés par comparaison à une référence, sous la forme de rapport isotopique. Le résultat s'exprime en ‰

$$\delta x = ((R_x - R_{std})/R_{std}) 1000$$

R_x : rapport isotopique de l'échantillon (par exemple C¹³/C¹²)

R_{std} : rapport isotopique de la référence

2.2. Carbonates

La référence est le carbonate Pee Dee Belemnite ; le résultat est noté δ_{PDB}^{13C} pour le carbone et δ_{PDB}^{18O} pour l'oxygène.

2.3. Matière organique

La référence est le carbonate Pee Dee Belemnite ; le résultat est noté δ_{PDB}^{13C} pour le carbone.

2.4. Eau

La référence est le Standard Mean Ocean Water ; le résultat est noté δ_{SMOW}^{18O} pour l'oxygène et δ_{SMOW}^{2H} pour l'hydrogène.

2.5. Mesure

2.5.1. Limite de détection

La limite de détection est fonction des lignes de préparation et de l'appareil. Il est nécessaire d'utiliser au moins 15 mg de carbonate de calcium ou 1,25 mg de carbone ou 3 cm³ d'eau.

2.5.2. Précision/exactitude

Au 24/10/94, les contrôles indiquent :

MACHINE :

- 45/44 : écart entre les mesures de 0,011 à - 0,003 ‰
- 46/44 : écart entre les mesures de 0,011 à - 0,002 ‰

CARBONATES :

- 45/44 : écart entre les mesures de 0 à - 0,112 ‰
- 46/44 : écart entre les mesures de 0,144 à - 0,169 ‰

EAU : ÉQUILIBRE CO₂/H₂O

Sur un même lot : (= 1 préparation) :

- 45/44 : écart entre les mesures de - 0,016 à - 0,071 ‰
- 46/44 : écart entre les mesures de 0,026 à - 0,051 ‰

entre 2 lots (= 2 préparations) :

- 45/44 : écart entre les mesures de 0,111 à - 0,071 ‰
- 46/44 : écart entre les mesures de 0,144 à - 0,169 ‰

2.6. Echantillonnage

Le carbone de l'échantillon est transformé en gaz carbonique. Les quantités usuelles de carbone nécessaire sont de l'ordre du mg, ce qui correspond à au moins 2 mg de carbone dans l'échantillon. Les précautions sont identiques à celles prises pour les datations par accélérateur.

MATIÈRE ORGANIQUE (CHARBONS, TOURBES, FIBRES, BOIS, FEUILLES, SÉDIMENTS, HORIZONS,...)

Les précautions sont identiques à celles prises pour les datations par accélérateur.

CARBONATES (COQUILLES, CORAUX, STROMATOLITHES, ENCROÛTEMENTS,...)

Les précautions sont identiques à celles prises pour les datations par accélérateur.

EAU

Prélèvement :

- quantité : au moins 3 ml pour la mesure du rapport O18/O16, au moins 5 µl pour la mesure du rapport D/H.
- éviter toute cause de fractionnement isotopique, par évaporation (pas de filtration en aspiration), par condensation (pas de flacons de température inférieure à la température ambiante), par sublimation (pas de neige ou glace dans un flacon ou un sac « tiède »).
- emballage : flacons de verre ambré, avec bouchage hermétique. Éviter les bulles d'air.

Préparation à l'expédition :

- conservation : ranger à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur, par exemple les flacons ouverture vers le bas.

Bibliographie

- FRITZ P., FONTES J. Ch. ed., 1980. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 1, The Terrestrial Environment, A. (Elsevier).
- FRITZ P., FONTES J. Ch. ed., 1986. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 2, The Terrestrial Environment, B. (Elsevier).
- FRITZ P., FONTES J. Ch. ed., 1989. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 3, The Marine Environment, A. (Elsevier).
- STUIVER M. H., POLACH A., 1977. Discussion Reporting ^{14}C Data, *Radiocarbon*, vol. 19, 3 : 355-363.
- Radiocarbon 1993. Calibration 1993. Vol. 35, 1, p.1-244.