W.F. Libby et la datation radiochimique

par Józef Hurwic

(Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3).

1. Introduction

Nous rappelons que la radioactivité est un processus spontané qui se déroule régulièrement dans le temps (décroissance exponentielle), indépendamment de tout facteur extérieur. Cette régularité peut être exprimée par la formule

$$N_t = N_o \exp(-\lambda t)$$

où N_o représente le nombre initial (à l'instant $t = 0$) des noyaux radioactifs, λ est la constante radioactive caractéristique pour le radionucléide donné (liée à la période T par la relation $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$, t donne le temps et N_t le nombre de noyaux radioactifs restants à l'instant t.

Depuis 1907 (1), la radioactivité, grâce à la présence dans les roches de certains radionucléides (^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th, ^{40}K, ^{87}Rb, ^{147}Sm et ^{187}Re), est utilisée en géochronologie (terme introduit en 1893 par l'américain H.S. Williams). A l'aide de la radiogéologie (nom créé en 1933 par le géochimiste soviétique V.I. Vernadsky) on a déterminé, avec une grande certitude, l'âge de plusieurs roches (2). De cette façon on a pu établir la chronologie des périodes très éloignées dans l'histoire de la Terre (3).

Il ne serait probablement pas dénué d'intérêt de constater ici que ce ne sont pas les géologues mais les physiciens Hermann von Helmholtz (1821-1894), William Thomson (1824-1907), plus connu sous le nom de Lord Kelvin, Ernest Rutherford (1871-1937), le chimiste Bertram Borden Boltwood (1870-1927), les astronomes Simon Newcomb (1835-1909) et George H. Darwin (1845-1912), fils de Charles Darwin, qui ont essayé de résoudre le problème de l'âge de la Terre (4). Ils ont été même considérés comme des intrus dans la géologie par les géologues qui seulement plus tard ont eux-mêmes emprunté les méthodes révolutionnaires, physiques et chimiques, dans la géochronométrie.

Pendant longtemps on a pensé que la radioactivité n'était pas applicable à la datation des échantillons et des événements d'un âge inférieur à un million d'années. Une telle possibilité a été néanmoins donnée en 1947 par le chimiste américain Libby qui a proposé la méthode de datation à l'aide du radiocarbone. Ce radionucléide convient fort bien jusqu'à 40 000 ans.

2. Willard F. Libby (5)

Willard Franck Libby est né le 17 décembre 1908 dans une ferme à Grand Valey, dans l'État Colorado, aux États-Unis. Après avoir terminé, en 1926, ses études secondaires dans une localité près de Sébastopol en Californie, il entre, en 1927, à la célèbre Université de Californie, à Berkeley. Il voulait devenir un ingénieur des mines mais très tôt son intérêt se transféra vers la chimie. En 1933 il soutient sa thèse de doctorat ayant pour sujet l'étude de la radioactivité des lanthanides.

C'est justement au début des années trente que Ernest Lawrence a mis en œuvre son cyclotron, Gilbert Lewis a isolé l'eau lourde, James Chadwick a découvert le neutron, Fréderic et Irène Joliot-Curie ont obtenu les premiers nucléides radioactifs artificiels. A cette époque Libby a commencé son travail scientifique. Il est le premier aux États-Unis à construire, en 1930, le tube compteur de Geiger, à le modifier et, avec succès, à l'utiliser pour ses recherches en chimie nucléaire. Au début ce sont surtout les physiciens

W. F. Libby.

nucléaires qui ont agi dans ce domaine tandis que Libby était chimiste. Cette circonstance a marqué tout son œuvre scientifique.

Avant la deuxième guerre mondiale, occupant différents postes à l'Université de Berkeley, Libby s'intéresse aux radionucléides et, entre autres, au radiocarbone. Auparavant Harkins avec ses collaborateurs ont démontré que l'azote, irradié par des neutrons thermiques, émet des protons. Cette expérience a indiqué la possibilité de la formation du nucléide hypothétique ^{14}C :

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{14}_{6}C + p \qquad (I)$$

Cet isotope doit subir la transformation β^- :

$$^{14}_{6}C \xrightarrow{\beta^-} {}^{14}_{5}N \qquad (II)$$

Alors Libby et son élève Samuel Ruben ont essayé d'obtenir, pour la thèse de ce dernier, une certaine quantité de radiocarbone, en exposant quelques dizaines de kilogrammes de NH_4NO_3 au rayonnement des neutrons provenant de la cible du cyclotron dans le laboratoire de radiation de Berkeley. Bien que la technique utilisée fut impeccable, le résultat fut négatif. Les chercheurs sousestimaient la période du nucléide inconnu : trois mois au lieu de 5 730 ans, comme on le sait aujourd'hui. Par conséquent, la quantité obtenue avait une radioactivité trop faible pour être, dans ces conditions, détectable. Le radiocarbone a été définitivement découvert en 1942 par Samuel Ruben et Martin Kamen, dans une autre réaction :

$$^{13}C \text{ (dans le graphite)} + {}^{2}H \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H.$$

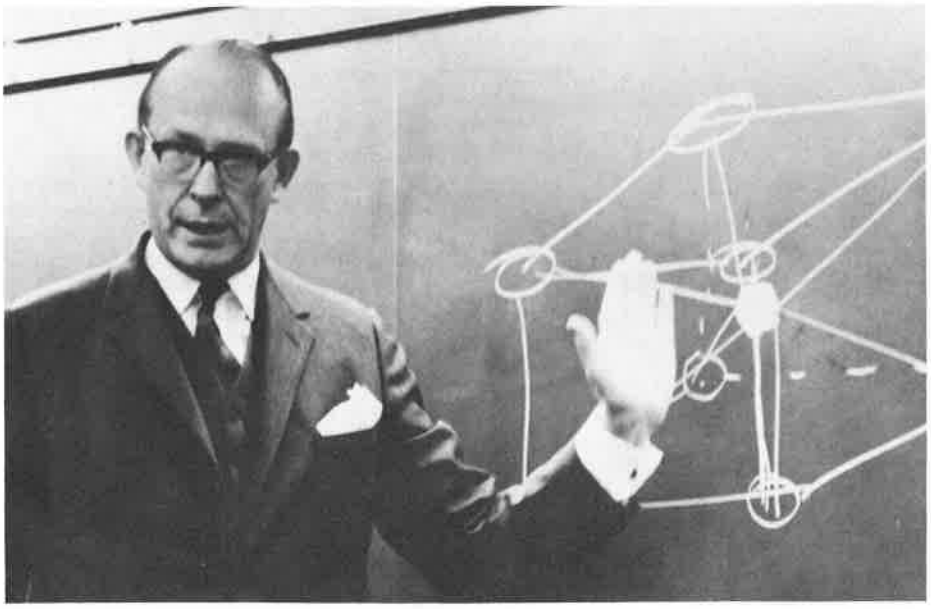
Mais en 1939, juste avant la guerre, Serge Korff de l'Université de New York, en envoyant des ballons avec des tubes compteurs destinés à la détection des neutrons dans les hautes couches de l'atmosphère, a montré que les rayons cosmiques, dans des collisions avec les noyaux atomiques des composants de l'air, produisent des neutrons. Les neutrons disparaissent ensuite dans la réaction I avec l'azote atmosphérique en donnant du radiocarbone. Ce processus attire l'attention de Libby.

Pendant la guerre il est obligé d'abandonner ses recherches concernant le radiocarbone pour s'engager dans des travaux plus urgents, notamment ceux sur la séparation des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse du UF_6.

Après la guerre, nommé professeur à l'Université de Chicago, il revient à l'étude du radiocarbone. Après avoir déterminé, de façon précise, sa période, il fait une analyse détaillée de sa production dans l'atmosphère (6) et, tenant compte de son incorporation dans la matière vivante, élabore la méthode de datation des échantillons d'origine biologiques, d'après leur teneur en ^{14}C. Cette méthode fut proposée pour la première fois en 1947 (7) et, deux ans plus tard, Libby et ses collaborateurs publièrent la première liste de dates trouvées (8). La méthode a été décrite en détail par Libby dans sa monographie fondamentale éditée en 1952, revisée et complétée en 1955 et ensuite réimprimée plusieurs fois (9). Cette excellente méthode a valu à Libby, en 1960, le prix Nobel de chimie.

A part la datation radiométrique, Libby effectue également des recherches dans d'autres domaines de la radiochimie ; en particulier il s'occupe de la chimie des atomes chauds et des réactions d'échange isotopique. Les études concernant la production, dans la nature, du radiocarbone et du tritium l'ont conduit à la chimie de l'espace et, en particulier, à s'intéresser aux atmosphères planétaires. Parmi les nombreux chapitres de la chimie, auxquels il a contribué, on peut énumérer : chimie des hautes pressions, chimie des pressions extrêmement faibles, chimie des plasmas, chimie de l'environnement. Les dernières années il étudiera aussi la catalyse hétérogène.

A partir de 1959 Libby est professeur de chimie et directeur de l'Institut de géophysique et physique planétaire à l'Université de Californie à Los Angeles. Entre 1954 et 1959 il était l'un des cinq membres de la Commission de l'énergie atomique des États-Unis. Il est membre de plusieurs sociétés scientifiques américaines et étrangères, membre de l'American Academy of Arts and Sciences et de la National Academy of Sciences ainsi que des Académies des sciences dans d'autres pays. Il est docteur *honoris causa* de nombreuses universités américaines et européennes et titulaire de différentes hautes distinctions honorifiques.



W. F. Libby à l'Université de Los Angeles.

3. Datation à l'aide du radiocarbone

Les rayons cosmiques au cours des collisions dans les hautes couches de l'atmosphère libèrent des neutrons. Ceux-ci, freinés dans les collisions suivantes, sont captés par les noyaux atomiques de l'azote de l'air, en particulier de l'isotope ^{14}N le plus abondant, en produisant dans la réaction I le carbone-14 et l'hydrogène ordinaire. L'oxygène, dans ces conditions, ne réagit pas avec les neutrons. Le carbone produit s'oxyde en donnant $^{14}CO_2$ qui se mélange avec le dioxyde ordinaire $^{12}CO_2$ de carbone contenu dans l'atmosphère. Le carbone du dioxyde de carbone est assimilé par les plantes vertes au cours de la photosynthèse et, par l'intermédiaire des plantes, entre dans les tissus des animaux, le long des chaînes alimentaires. De cette façon le carbone-14 se retrouve, avec le carbone ordinaire, dans la matière de tout être vivant qui échange du carbone avec l'atmosphère. Les carbonates, les bicarbonates et autres composés du carbone, dissous dans les mers, étant en équilibre avec le CO_2 atmosphérique, à cause d'un échange permanent, contiennent également du carbone-14. En moyenne il y a probablement environ 8 g de ^{14}C par cm^2 de la surface de la Terre. Mais le carbone-14 est radioactif, se transformant, de nouveau, en azote dans la réaction II, avec une période de 5 730 années.

En supposant que dans le passé, en tout cas dans les quelques dernières dizaines de milliers d'années, la vitesse de la formation de ^{14}C dans l'atmosphère était pratiquement la même qu'aujourd'hui, on peut conclure qu'il existe sur la Terre une quantité de ^{14}C suffisante pour que s'établisse l'équilibre entre la formation et la désintégration du radiocarbone. Par conséquent, la matière vivante contient du carbone renfermant tou-

jours la même proportion ^{14}C : ^{12}C. Mais lorsqu'une plante, par exemple, vient à mourir, elle cesse d'accepter de l'extérieur du nouveau radiocarbone (mélangé au carbone ordinaire) tandis que celui contenu dans la plante ne cesse de décroître. Ainsi, si un bois fraîchement coupé manifeste une certaine radioactivité β^-, un morceau de bois de 5 730 ans est deux fois moins radioactif, un bois de 11 460 ans quatre fois moins actif, etc. De cette manière, à l'aide de mesures précises de la quantité de radiocarbone, suivant sa radioactivité, on peut déterminer la date de la mort du bois. La méthode est également applicable aux autres objets contenant du radiocarbone, par exemple aux ossements, aux coquilles de mollusques.

La quantité du radiocarbone à déterminer dans la matière actuellement vivante est très petite et encore plus petite dans la matière qui a été vivante dans le passé. Le rayonnement du radiocarbone est si faible qu'il est arrêté par une simple feuille de papier. Dans la méthode de Libby on extrait le carbone solide, par exemple par combustion en CO_2 et réduction à l'aide du magnésium métallique, et on le place dans un tube compteur de Geiger-Müller spécialement conçu. On compte seulement environ 15,3 désintégrations par minute par gramme de carbone provenant de l'organisme actuellement vivant. Dans ces conditions il est nécessaire de protéger soigneusement l'appareil de l'influence du rayonnement cosmique et de la radioactivité naturelle de l'entourage. Dans ce but, on entoure le tube compteur contenant l'échantillon par différents écrans (du fer ou du plomb) et des tubes compteurs d'anticoïncidences.

D'autres chercheurs transforment le carbone étudié en acétylène ou dioxyde de carbone et déterminent la radioactivité d'échantillons gazeux.
On calcule l'âge de l'échantillon suivant la radioactivité spécifique I_t proportionnelle au nombre N_t des noyaux radioactifs, donné par la formule sur la décroissance radioactive. On a donc :

$$I_t = I_o \exp(-\lambda t).$$

En tenant compte que la radioactivité spécifique pour la date zéro, c'est-à-dire pour la matière vivante, est

$$I_0 = 15{,}3 \text{ désintégrations}.g^{-1} \text{ (de carbone total)}.mn^{-1}$$

et en introduisant la période du radiocarbone au lieu de sa constante radioactive dans la formule la relation devient :

$$I_t = 15{,}3 \exp\left(-\frac{0{,}693}{5\,730}t\right)$$

d'où on obtient l'âge recherché t en années. Une mesure dure environ deux semaines à cause de la faible radioactivité du radiocarbone.

La comparaison des résultats de datation, à l'aide du ^{14}C, avec l'âge de certains objets de bois, de cuir, etc., connu par des historiens et archéologues (en particulier par des égyptologues en ce qui concerne, par exemple, les bandelettes des momies et les papyrus égyptiens) ont, en principe, confirmé la validité de la méthode de Libby.

Les premières dates, déterminées sur la base de la période 5 568 années du radiocarbone au lieu de 5730, doivent être corrigées par addition de 3 %.

Récemment on a constaté que l'intensité des rayons cosmiques change un peu avec le temps. Les recherches dendrochronologiques effectuées par C.W. Ferguson de l'Université d'Arizona sur les Pins Bristlecone de la Sierra Nevada (USA), qui vivent quelques millénaires, ont permis, suivant les couches concentriques annuelles (visibles en coupe transversale) de dresser pour les derniers 8 000 ans, une courbe de cette variation. D'après cette courbe, on introduit maintenant une certaine correction dans la datation, en fonction du temps.
Jusqu'à 20 000 ans, l'erreur de la détermination ne dépasse pas un siècle. Pour les objets plus anciens, l'erreur de datation est plus grande. Le matériel biocarbonique d'âge supérieur à 40 000 ans n'a plus assez de ^{14}C mesurable suivant sa radioactivité. C'est donc la limite pratique de la datation correcte par cette méthode.

Tout récemment une équipe de l'Université de Rochester, en collaboration avec des chercheurs de l'Université de Toronto, a proposé de déterminer le rapport ^{14}C : ^{12}C non par mesure de la radioactivité mais en utilisant le spectromètre de masse. Les auteurs de cette méthode estiment qu'elle permettra d'étendre la datation par le radiocarbone jusqu'à 100 000 ans.

La datation à l'aide du radiocarbone a trouvé une large application dans l'archéologie (pour déterminer l'âge de nombreux objets préhistoriques et protohistoriques), dans l'anthropologie, la géologie, la géophysique, la météorologie, l'océanographie, la climatologie et dans d'autres sciences. On a, par exemple, calculé que les phénomènes de la dernière phase glacière ont été contemporains sur la partie nord de l'Europe et de l'Amérique et se sont terminés il y a 11 000 années environ. En ce qui concerne les petites phases glacières et interglacières, d'après la chronologie au ^{14}C, on sait qu'il y a une oscillation tous les 1 000 ans environ. La datation au radiocarbone situe les premières traces de l'homme en Amérique du Nord, en Grande-Bretagne et au Danemark, simultanément il y a environ 10 000 ans. On a constaté, par la même méthode, que les célèbres peintures pariétales de la Grotte de Lascaux en Dordogne ont été effectuées par ses habitants il y a environ 16 000 ans. Libby estime que la race préhistorique de Cro-Magnon apparût il y a environ 30 millénaires.

Il faut quand même remarquer que nos successeurs qui voudront appliquer la méthode du radiocarbone pour la datation des objets de notre époque rencontreront beaucoup de difficultés. Aux environs de l'année 1900 la concentration de $^{14}CO_2$ dans l'air commence à diminuer de façon non négligeable à cause d'une importante augmentation de la quantité de CO_2 produite par la combustion industrielle. En particulier, le CO_2 provenant des gaz d'échappement des automobiles ne contient pas de ^{14}C parce que l'âge du pétrole est grand par rapport à la période du radiocarbone. D'autre part, à partir de 1956 on observe une énorme augmentation de la concentration de ^{14}C dans l'atmosphère provoquée par les neutrons produits dans les essais nucléaires. C'est l'un des rares cas où l'activité humaine change dans la nature la concentration d'un nucléide naturel.

4. Datation à l'aide du tritium

A part la méthode chronométrique au radiocarbone, Libby a utilisé, pour la datation, également le tritium contenu dans la nature.

Les neutrons captés par l'azote atmosphérique produisent du radiocarbone, dans la réaction I, uniquement dans 99 % des cas. Dans 1 % des cas une autre réaction se déroule :

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{12}C + T.$$

Le carbone-12 est stable mais c'est ici le tritium qui est radioactif :

$$T \xrightarrow{\beta^-} {}^{3}He.$$

Mais la période du tritium est seulement de 12,46 ans. Libby a élaboré la méthode de datation suivant T, similaire à celle d'après ^{14}C, naturellement pour une autre échelle de temps.

Suivant Rankama (10), le tritium dans les hautes parties de l'atmosphère, où il se forme, se mélange avec ^{1}H et D en donnant les molécules HT et DT à côté des molécules homonucléaires : T_2, D_2 et $^{1}H_2$. Dans les parties plus basses de l'atmosphère ces molécules s'oxydent en molécules d'eau. Sous cette forme le tritium, avec la pluie et la neige, atteint la surface de la Terre et entre dans les couches superficielles de l'hydrosphère. Sa concentration moyenne est environ 1 atome de T sur 10^{18} atomes de ^{1}H.

Libby a utilisé la méthode de datation par le tritium dans la géophysique (11). On peut aussi appliquer cette méthode pour résoudre plusieurs problèmes pratiques, par exemple, pour dater le vin. Après sa production, fermé dans un récipient, il n'accepte plus de tritium, tandis que celui s'y trouvant à la production se désintègre. La mesure de sa radioactivité permet donc de déterminer l'âge du vin.

Naturellement, les essais thermonucléaires introduisent une grande quantité de tritium dans l'atmosphère. Begemann et Libby (1)

estiment, par exemple, que l'explosion thermonucléaire, effectuée le 1 mars 1954, a fourni 2.10^9 atomes de T sur chaque cm^2 de la surface de l'hémisphère Nord en doublant temporairement la concentration de radionucléide dans les couches superficielles du Pacifique et de l'Atlantique. C'est un autre exemple de l'influence de l'activité de l'homme sur la concentration d'un nucléide naturel dans l'atmosphère et l'hydrosphère. Une telle augmentation temporaire de la concentration du tritium a été d'ailleurs utilisée pour étudier la circulation de l'eau dans la nature. En mesurant la décroissance du tritium dans les précipitations atmosphériques on a constaté qu'en moyenne le séjour d'une molécule de vapeur d'eau dans l'atmosphère dure de 35 à 40 jours.

Bibliographie

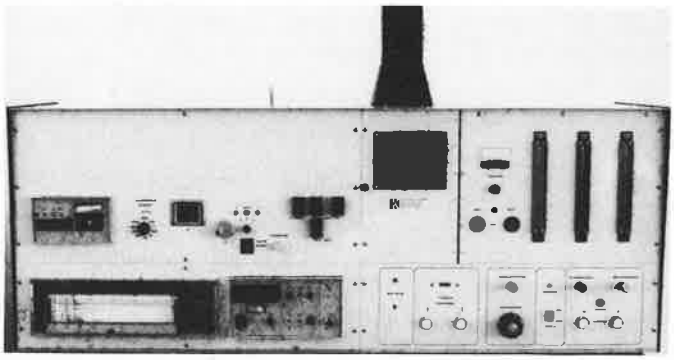
(1) B.B. Boltwood, *Amer J. Sci.*, 1907, **23,** 77.
(2) E.J. Hamilton, Applied geochronology, Academic Press, London, 1965.
(3) G. Manhès, *L'actualité chimique*, 1977, n° **10** (décembre), p. 7.
(4) L. Badash, *Proc. amer. phil. Soc.*, 1968, **112,** 157.
(5) W.F. Libby, Renseignements privés.
(6) W.F. Libby, *Phys. Rev.*, 1946, **69,** 671.
(7) A.V. Grosse et W.F. Libby, *Science*, 1947, **106,** 88.
(8) W.F. Libby, E.C. Anderson et J.R. Arnold, *Ibid.*, 1949, **109,** 227.
(9) W.F. Libby, Radiocarbon Dating, second edition, Sixth impression, The University of Chicago Press, Chicago and London, 1969.
(10) K. Rankama, Progress in isotope geology, Interscience Publishers, New York - London, 1963.
(11) W.F. Libby, *J. geophys. Res.*, 1961, **66,** 3767.
(12) F. Begemann et W.F. Libby, *Geochim. cosmochim. Acta*, 1957, **12,** 277.

KONTRON ICP PLASMASPEC

Spectromètre d'émission

enregistreur séquentiel

à torche à plasma



Avant de commander votre prochain spectrophotomètre d'absorption atomique, nous vous invitons à essayer le nouveau modèle KONTRON ICP-PSS 1000.

Il est le premier modèle de spectromètre ICP de table comportant un générateur de 2 kW à la fréquence de 27,12 MHz avec une torche Fassel/Scott ou Grenfield, un nébuliseur Meinhard et une chambre de nébulisation de Scott à double barrière en équipement standard.

Spécifications

- Gamme spectrale : 180-600 nm.
- Dispersion/résolution : 0,06 nm/0,01 nm.
- Réseau holographique : 2 400 l/mm.
- Gamme dynamique de concentration linéaire dans le facteur 1 : 10 000.
- Mesure en intégration et en intensité.
- Sortie pour enregistreur et imprimante.
- Limite de détection au niveau de la ppb et de la ppm pour des éléments tels que B, P, S, W, Zr, U, Ba, Si, Al, Ti, V, etc.

— *En option* : analyse séquentielle automatique contrôlée par microprocesseur avec recherche de raie, optimisation, mesure du fond de part et d'autre du pic, balayage rapide entre raie, etc.

Contactez-nous pour des informations complémentaires ou pour une démonstration.

INSTRUMENTS et SERVICES FRANCE
13, rue des Bénards — 92220 BAGNEUX
Tél. : 660-33-42 Télex : 202 268 Sesam

Administration et bureaux
28, Avenue du Maréchal-Foch
92260 FONTENAY-AUX-ROSES