Chapitre 22

La datation des ossements et dents fossiles par les méthodes de la résonance de spin électronique (ESR) et des séries de l'uranium (U-Th)

Christophe Falguères et Jean-Jacques Bahain
Département de Préhistoire, UMR7194, Muséum national d'histoire naturelle, Paris, France

22.1 Introduction

Les ossements et dents fossiles d'animaux sont très répandus dans les sites préhistoriques et ils ont fait l'objet de nombreuses tentatives de datation depuis plus de trente ans. Les premières analyses par résonance de spin électronique (ESR) ont été effectuées sur les ossements [1-4], puis ces derniers ont été délaissés au profit de l'émail dentaire dont la constitution permet d'envisager une meilleure compréhension de l'histoire géochimique de l'incorporation de l'uranium dans les tissus [5,6]. La phase amorphe, qui représente environ 50% de la phase minérale totale dans un os, cristallise au cours de la fossilisation, parallèlement à la décomposition de la matière organique. Des minéraux tels que la calcite ou le quartz, des oxydes de fer et de manganèse peuvent se former dans les fissures et cavités des échantillons et certains éléments chimiques peuvent entrer dans le réseau cristallin par substitution ou par adsorption, comme par exemple l'uranium. Ces modifications structurales et les conditions géochimiques de la fossilisation font que les ossements se comportent la plupart du temps en système ouvert vis à vis de l'incorporation de l'uranium, ce qui représente un écueil important dans l'interprétation des résultats obtenus en utilisant la méthode des déséquilibres dans les séries de l'uranium [7,8]. Après la mise d'un point d'un modèle combinant les données U-Th et ESR (modèle ESR-US) détaillé plus loin [9], un second modèle en deux temps (diffusion puis absorption des ions uranyles dans le tissu considéré, à la surface des cristaux d'hydroxyapatite) fut proposé pour décrire l'incorporation d'uranium dans les restes paléontologiques [10, 11]. Grâce au récent développement des méthodes utilisant la spectrométrie de

masse qui permettent d'observer la distribution spatiale des isotopes de l'uranium et du thorium, il est devenu possible d'avoir une approche plus fine du comportement de l'uranium dans les tissus osseux et dentaires et de nouvelles datations tenant compte de ces phénomènes ont été proposées [12]. Par ailleurs, la combinaison des méthodes ESR et U-Th sur les dents, en permettant de modéliser la cinétique d'incorporation ou de lessivage de l'uranium dans chacun des tissus dentaires, a apporté de nombreux points de repère chronologiques sur des gisements archéologiques du Pléistocène supérieur et moyen. Dans ce chapitre, les deux méthodes ESR et U-Th sont présentées de façon succincte et quelques applications illustrent leur potentiel.

22.2 Principe des méthodes utilisées

Les dents et ossements fossiles peuvent être datés par les méthodes U-Th et ESR dont les principes généraux sont présentés ici brièvement. Pour plus de détails sur les principes de ces méthodes, voir [13-17].

22.2.1 Les séries de l'uranium (U-Th)

La datation par les séries de l'uranium repose sur les comportements géochimiques différents de l'uranium (U) d'une part, et du thorium (Th) et du protactinium (Pa), qui se forment à partir de sa désintégration naturelle (^{238}U et ^{234}U pour ^{230}Th, ^{235}U pour ^{231}Pa) d'autre part. L'uranium, sous son état d'oxydation hexavalent U (VI) est soluble dans l'eau alors que le thorium et le protactinium sont pratiquement insolubles. Les eaux naturelles contiennent ainsi des traces d'uranium, mais pas de thorium ni de protactinium. Les minéraux qui précipitent à partir de ces eaux, tels que les carbonates (spéléothèmes, travertins, coraux, coquilles marines), contiennent donc de l'uranium, mais pas de thorium ou de protactinium. Dans le cas des ossements et des dents, l'uranium est incorporé dans l'échantillon après la mort de l'animal, au moment de la putréfaction des chairs, par des phénomènes d'oxydo-réduction qui favorisent son entrée dans les tissus. Par conséquent, à t=0, au moment de la formation des carbonates ou de la mort de l'animal, les rapports d'activité ^{230}Th/^{234}U dans la chaîne de désintégration de l'^{238}U et ^{231}Pa/^{235}U dans celle de l'^{235}U sont égaux à zéro. Avec le temps, ces rapports croissent en fonction de la période de désintégration des éléments concernés (75 200 ans pour le ^{230}Th et 32 500 pour le ^{231}Pa) jusqu'à atteindre un équilibre dit séculaire, très proche de 1, permettant ainsi des datations jusqu'à environ 600 000 ans.

Les premières datations par les séries de l'uranium ont été effectuées sur des coraux il y a une soixantaine d'années [18]. Les premiers ossements issus d'un remplissage archéologique furent datés dans le cadre du colloque de Tautavel en 1981 [19], puis de nombreuses études ont mis en évidence toute la difficulté d'obtenir des âges fiables sur de tels supports géochimiquement « ouverts » [8]. Par la suite, les ossements furent délaissés au profit de l'émail dentaire fossile, plus compact et susceptible de subir moins de modifications structurales lors de la fossilisation. A partir de ce moment, des études combinant les méthodes ESR et des séries de l'uranium furent menées sur ce type d'échantillons permettant de déterminer la cinétique d'incorporation de l'uranium dans l'échantillon considéré [9].

22.2.2 La résonance de spin électronique (ESR)

La méthode ESR appartient à la famille des méthodes fondées sur la dosimétrie des rayonnements et repose sur l'accumulation d'électrons piégés, sous l'effet de la radioactivité naturelle, dans les défauts des minéraux. Les rayonnements radioactifs ionisent les atomes et les molécules et libèrent ainsi des électrons dans le cristal. Une partie des électrons ainsi formés change de niveau énergétique passant du niveau d'énergie le plus bas (état fondamental) à un niveau de plus grande énergie (état excité) (Figure 1). La plupart des électrons se recombinent avec les « centres-trous » créés par le départ des électrons ionisés, après un temps très court de diffusion, et forment des paires électroniques magnétiquement neutres. Cependant, comme un minéral contient des impuretés et autres défauts intrinsèques, des électrons sont piégés dans ces derniers et forment ainsi des centres paramagnétiques qui peuvent être détectés par spectrométrie ESR. Electrons et trous peuvent s'y accumuler proportionnellement à l'intensité du champ ionisant et à la durée de l'irradiation.

L'obtention d'un âge se fait par la mesure de deux grandeurs : la paléodose et la dose annuelle.

La paléodose correspond à la dose totale que l'échantillon a reçue depuis son enfouissement ou sa formation. Par extrapolation on l'appelle la dose équivalente (D_E) car on la détermine en irradiant artificiellement plusieurs aliquotes d'un même échantillon au moyen d'un seul type de rayonnement.

La dose annuelle est la somme des doses des rayonnements alpha, beta, gamma et cosmiques auxquelles l'échantillon est soumis au cours d'une année. Cette grandeur se mesure soit par spectrométrie gamma au laboratoire ou sur le terrain, soit par la disposition de dosimètres TL sur le terrain ou encore par activation neutronique.

L'âge ESR d'un échantillon dépend donc du nombre de pièges remplis, du débit de la dose naturelle, D_a, et du temps au cours duquel l'échantillon est exposé, c'est-à-dire de l'âge T.

La dose totale $D_E$de radiation absorbée par l'échantillon au cours de son histoire, exprimée en grays (Gy) peut s'écrire comme suit :

$$D_E = \int_0^T D_a(t) * dt \quad (1)$$

Lorsque le débit de dose annuelle D_a est constant, l'âge de l'échantillon est égal au rapport de la paléodose à la dose annuelle.

$$T = D_E / D_a \quad (2)$$

La datation par ESR de la bio-hydroxyapatite se heurte cependant à un problème majeur : l'incorporation d'uranium dans les tissus dentaires et osseux lors de la fossilisation qui entraîne une variation de la dose annuelle au cours du temps.

La détermination de la paléodose représente la partie ESR du protocole de datation. Le signal ESR de l'hydroxyapatite utilisé pour la datation de l'émail dentaire et des ossements correspond à une raie anisotrope ($g\perp$= 2,0018 et g//= 1,9977) (Figure 2), formé par la superposition de plusieurs raies élémentaires, attribuées à des centres

carbonatés [20, 21]. La stabilité thermique de ce signal est très grande et il semble possible de dater des échantillons dont l'âge varie de quelques milliers à plusieurs millions d'années [5].

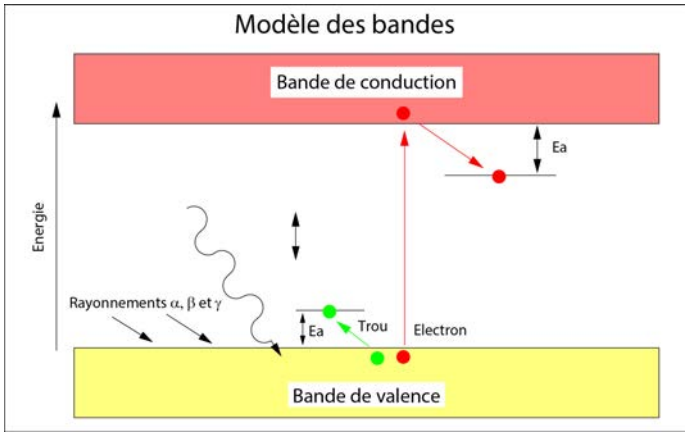


FIGURE 1 – Processus de piégeage des électrons par radiation induite selon le modèle des bandes. Ea correspond à l'énergie d'activation ou à la profondeur du piège.

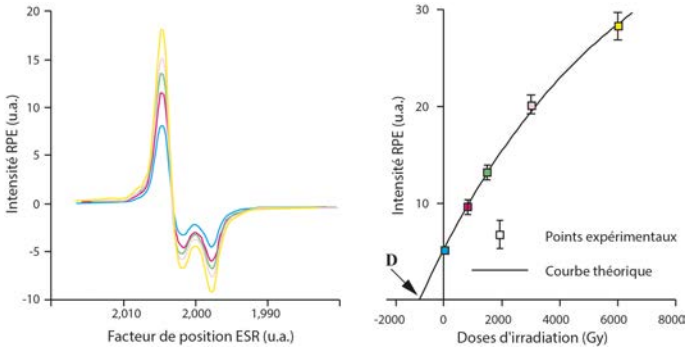


FIGURE 2 – Spectre ESR d'hydroxyapatite et courbe de croissance de l'émail d'une dent de cheval provenant du site de TrincheraDolina, Atapuerca, Espagne.

22.2.3 Méthodes ESR/ U-Th combinées

Les deux méthodes des séries de l'uranium et de l'ESR sont dépendantes du mode d'incorporation de l'uranium dans l'échantillon considéré. Dans les ossements modernes, les concentrations en uranium sont généralement très faibles, de l'ordre de la dizaine de ppb (ng/g) [2, 22]. En revanche, les ossements et les dents fossiles présentent des teneurs plus importantes pouvant atteindre plusieurs centaines de ppm (µg/g), avec un seuil de saturation de l'ordre du millier de ppm [23]. Cet enrichissement *post-mortem* est lié à la différence de solubilité entre les différents états de valence de l'uranium. La répartition de l'uranium dans les dents est très hétérogène en raison des différences de composition chimique qui existent entre les trois tissus qui les composent (émail, dentine, cément). Les teneurs en uranium peuvent varier

de moins d'un ppm dans un émail bien conservé à plusieurs centaines de ppm dans une dentine altérée de la même dent.

Le calcul des âges ESR nécessite l'utilisation de modèles mathématiques décrivant l'évolution de l'incorporation post-mortem d'uranium dans les échantillons. Plusieurs modèles d'accumulation d'uranium tels que les modèles EU (Early Uptake), LU (Linear Uptake) et RU (Recent Uptake) [24-26] ont été d'abord proposés dans la littérature pour calculer les âges. En 1988, un modèle combinant les données U-Th et ESR (modèle ESR-US) a été proposé et permet de calculer l'âge des échantillons fossiles en utilisant la fonction U(t) suivante [9] :

$$U(t) = U_m\ (t/T)^{p+1} \quad (3)$$

où p est le paramètre de diffusion de l'uranium, déterminé simultanément à partir des données ESR et U-Th.

La figure 3 montre quelques courbes d'incorporation calculées pour différentes valeurs du facteur p. Le domaine de définition de la fonction U(t) est limité aux valeurs de p supérieures ou égales à -1. Les modèles EU et LU correspondent à deux cas particuliers de cette fonction, respectivement à p = -1 et p = 0. D'une façon générale, lorsqu'un âge ESR-EU est égal à un âge U/Th (par définition en système EU), il peut être interprété comme une estimation raisonnable de l'âge de l'enfouissement de l'échantillon [27]. Par ailleurs, un âge U/Th plus récent qu'un âge ESR-EU indique une incorporation post-mortem de l'échantillon.

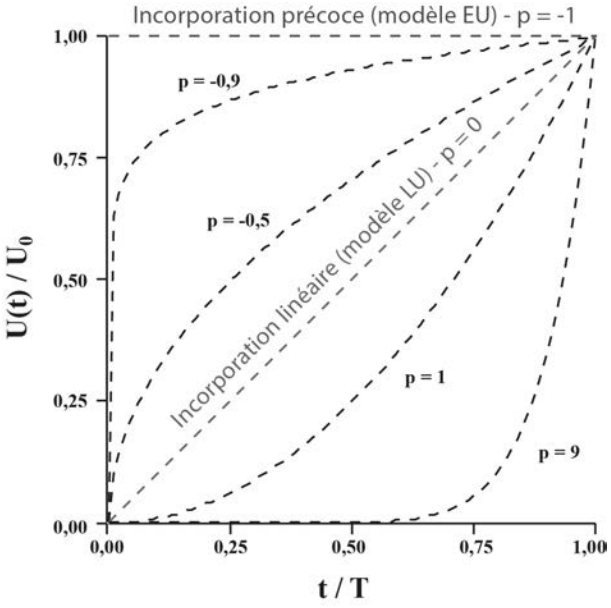


Figure 3 – Courbes d'incorporation de l'uranium obtenues pour quelques valeurs du paramètre p [9].

Le modèle US n'est pas applicable quand un échantillon a subi des pertes en uranium, bien que de tels lessivages aient déjà été signalés pour des ossements dans la littéra-

ture [22]. Un nouveau modèle de calcul d'âge combinant U-Th et ESR, nommé modèle d'incorporation à vitesse croissante (AcceleratingUptake, AU) a été récemment proposé [28]. Il décrit l'incorporation en utilisant un taux d'incorporation initiale f et en supposant l'accélération de ce taux au cours du temps a. Le paramètre n défini comme égal à a/f peut alors permettre de visualiser l'intensité et la durée du lessivage subi par l'échantillon (Figure 4). L'utilisation de ce modèle permet alors d'étendre le domaine d'application de la méthode ESR/U-Th pour les échantillons présentant un léger lessivage.

Dans le calcul des âges ESR, on suppose généralement que l'uranium est distribué de façon homogène dans les différents tissus dentaires, ce qui n'est pas systématiquement le cas. La répartition en uranium dans l'émail est complexe, les fortes teneurs étant généralement localisées dans les zones oxydées ou riches en impuretés et/ou en matière organique. Comme la sensibilité ESR de ces zones « impures » est généralement beaucoup plus faible que celle des zones « pures » , il peut être nécessaire de tenir compte d'une absence de corrélation entre le signal ESR et la teneur en uranium des échantillons (inverse correlation, IC) [29]. Ceci revient alors à considérer que la contribution des rayonnements alpha à la dose annuelle interne est nulle et l'utilisation de cette hypothèse peut dans certains cas permettre de dater des ossements ou des échantillons à forte teneurs en uranium, en utilisant les modèles US ou AU selon les cas.

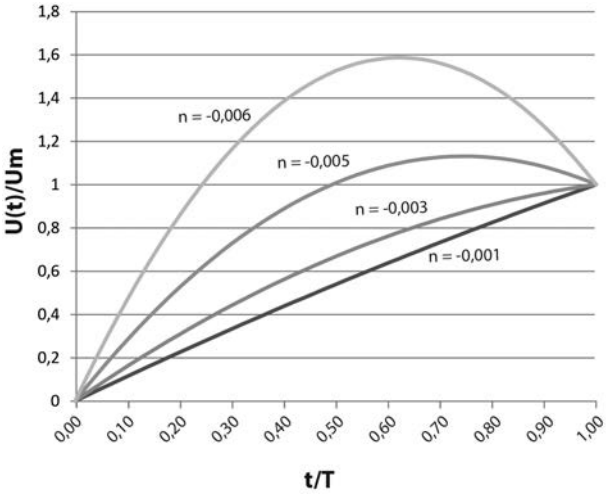


Figure 4 – Courbes d'incorporation de l'uranium obtenues pour quelques valeurs du paramètre n lors de l'utilisation du modèle AU.

L'utilisation de spectromètres de masse de plus en plus performants associés à un système d'ablation laser, en multipliant les points d'analyse U-Th sur une même dent avant de la préparer pour une mesure ESR, a permis de mettre en évidence que des zones à incorporation précoce ou continue d'uranium pouvait côtoyer des zones lessivées. Ce protocole utilisé sur des dents de cheval du site pléistocène inférieur espagnol de Fuente Nueva 3 et Venta Micena [30, 31] offre la possibilité de déterminer

des rapports isotopiques moyens pour les tissus dentaires, voire de tester le potentiel de la dent à une étude ESR/U-Th avant sa destruction.

22.3 Applications

22.3.1 Datation d'ossements humains par uranium-thorium utilisant la spectrométrie gamma non destructive

La méthode des séries de l'uranium utilisant la spectrométrie gamma à haute résolution et bas bruit de fond appliquée aux restes humains fossiles a été utilisée pour la première fois en 1981 pour la datation de l'Homme de Tautavel [32]. Cette méthode, non destructive, est très adaptée à la datation des restes humains très précieux. De plus, elle s'affranchit des problèmes d'ordre stratigraphique puisqu'elle s'adresse directement aux ossements humains dont on cherche à connaître l'âge, et enfin, il est possible sur une seule analyse, de calculer les âges en utilisant plusieurs rapports indépendants (^{230}Th/^{234}U, ^{231}Pa/^{235}U, ^{227}Th/^{230}Th) ce qui permet de tester le degré d'ouverture du système vis-à-vis de l'uranium et donc d'évaluer la fiabilité de l'âge obtenu. Le revers de la méthode est qu'elle est peu précise et présente souvent des domaines d'erreur assez larges en grande partie due à la difficulté de mesure de l'uranium (^{234}U) qui émet très peu de rayonnement gamma (0.17%) à une énergie de 53.3 kev à laquelle est également présent un pic dû au ^{214}Pb, qu'il faut soustraire. La Figure 5 reproduit la région de basse énergie d'un spectre gamma. On peut distinguer les pics dus aux rayonnements émis par le ^{210}Pb, ^{227}Th, ^{230}Th, ^{234}U et ^{234}Th (^{238}U) à partir desquels les activités de ^{234}U, ^{238}U et ^{230}Th sont déterminées. Le ^{231}Pa est mesuré à partir des rayonnements gamma de plus haute énergie émis par ses descendants (^{227}Th, ^{223}Ra et ^{219}Rn).

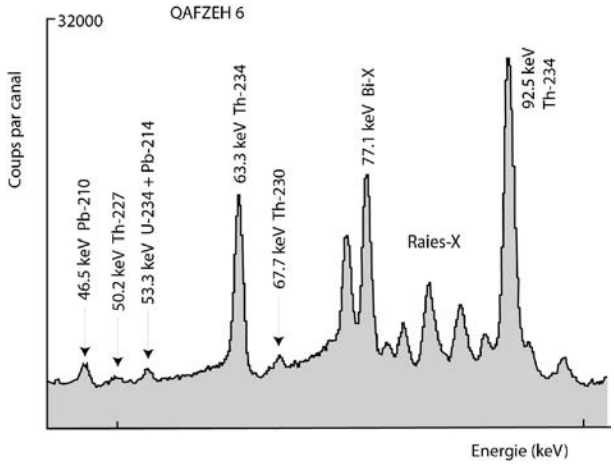


FIGURE 5 – Spectre gamma du crâne de Qafzeh 6 correspondant aux basses énergies (40-100 kev), où se trouvent les rayonnements gamma émis par les nuclides ^{230}Th, ^{234}U et ^{238} U (^{234}Th)[33].

Le tableau 1 dresse la liste des échantillons humains qui ont été datés par spectrométrie gamma non destructive.

Tableau 1 – Liste des principaux restes humains datés par spectrométrie gamma non destructive.
* Age calculé en utilisant les erreurs d'un diagramme de concordance (voir [34]).
** Ages calculés selon un modèle EURL, modèle d'incorporation précoce et de lessivage récent (voir [38]).
*** Age calculé selon un modèle ouvert (voir [41])

Pays	Sites	Echantillons	Age U/Th (ka)	Age U/Pa (ka)	Références
Australie	Mungo	Fragment crâne MG3	46+90/-19	66± 6.0*	[34]
Australie	Willandralake	Fragment crâne WLH50	14.0 ± 6.0		[34]
Belgique	Sclayn	Hémi-mandibule	127 +46 / -32	indét.	[35]
Espagne	Atapuerca -Sima de los Huesos	Mandibule AT75	320 +233 / -73	> 175	[36]
Espagne	Atapuerca Galeria	Mandibule AT76	85 +19 / -16	144 +46 / -23	[37]
Espagne	Urtiaga	Crâne B1	15.2 ± 4.5	11 ± 2.8	[36]
France	Arago	Crâne ARA21	455 +indét. / -210	> 160	[32]
France	Arago	Pariétal ARA47	357 +indét. / -140	> 135	[36]
France	Biache	Crâne 2	263 +53 / -37	> 175	[36]
Indonésie	Ngandong	Crâne NG1	39.8 ± 7.3**		[38]
Indonésie	Ngandong	Crâne NG7	47.0 ± 13.3**		[38]
Indonésie	Sambungmacan	Crâne SM1	36.7 ± 11.5**		[38]
Israël	Qafzeh	Crâne Q6	80 +24 / -18	94 +10 / -8	[33]
Italie	Fate	Mandibule	82 +36 / -25	75 +21 / -14	[39]
Italie	Prince	Os iliaque	220 +120 / -50	> 175	[36]
Italie	Visogliano	Mandibule	390 +indét. / -229	non mesuré	[40]
Italie	Notarchirico	Fémur	359 +154 / -97***	359 +154 / -97***	[41]
Japon	Minatogawa	Crâne	19.2 ± 9.3	19.2 ± 1.8	[42]
Kenya	East Turkana	Crâne KNMER-3884	272 +indét. / -113	> 180	[43]
Kenya	East Turkana	Fémur KNMER-999	301 +indét. / -96	> 180	[43]

Parmi les restes humains datés par spectrométrie gamma figure un crâne provenant du site israélien de Qafzeh. Ce gisement a été daté à la fin des années 1980 par

Thermoluminescence sur silex chauffés, démontrant pour la première fois, que les hommes anatomiquement modernes étaient contemporains des néandertaliens [44].

Afin de vérifier que les silex chauffés datés précédemment n'appartenaient pas à des couches plus anciennes comme cela peut survenir quand une sépulture a été creusée, perturbant la stratigraphie, une datation directe par spectrométrie gamma a été effectuée sur le crâne de Qafzeh 6 [33]. La teneur en uranium de cet échantillon, faible (de l'ordre de 2.5 ppm), a impliqué une mesure de 200 jours. L'âge du crâne a été déterminé par deux rapports indépendants : $^{230}Th/^{234}U$ et $^{231}Pa/^{235}U$. Les âges respectifs de 80 +24/-18 ka et de 94 +10/-8 ka sont en accord dans la limite des erreurs.

Les échantillons dont la masse et le volume sont importants, sont plus facilement datables par U-Pa car il y a moins d'auto-absorption pour les éléments qui émettent à haute énergie, comme le protactinium et de ses descendants qui sont ainsi plus faciles à détecter. Pour Qafzeh 6, l'âge U-Pa est donc plus fiable et on peut adopter le résultat de 94 ± 10 ka qui est en accord avec celui de 92 ± 5 ka obtenu sur des silex chauffés par thermoluminescence [44] et avec celui de 96 ± 18 ka obtenu sur de l'émail dentaire par ESR [45] (Figure 6).

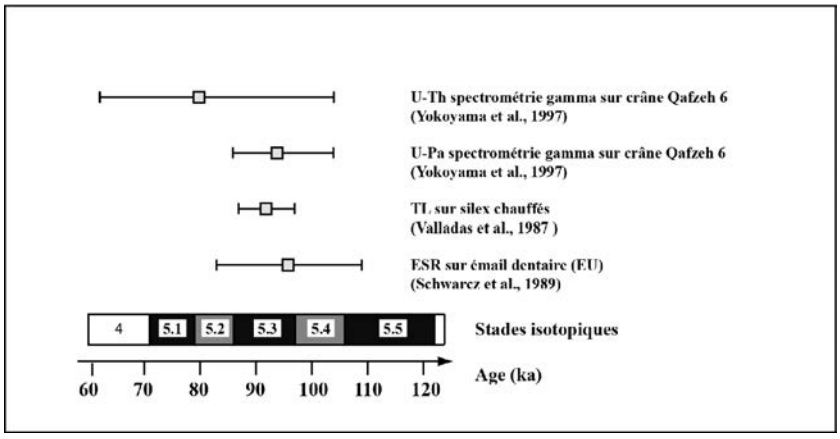


FIGURE 6 – Données radiométriques obtenues par différentes méthodes sur le site de Qafzeh, Israël [46].

22.3.2 Datation par ESR/U-Th de dents humaines fossiles

Un développement très prometteur de la méthode ESR/U-Th consiste en la datation directe de restes dentaires humains fossiles. En profitant de craquelures liées à l'histoire taphonomique de l'échantillon, il est facile de détacher de petits fragments d'émail des dents. Il devient alors possible d'accéder à la dentine de la dent et de faire une analyse U-Th de celle-ci, par ICPMS ou par TIMS, sur une toute petite quantité de l'échantillon. Parallèlement, le fragment d'émail est analysé par ESR, ce qui, en raison du caractère anisotrope du signal ESR de l'hydroxyapatite (c'est-à-dire de ses variations d'intensité en fonction de l'orientation de l'échantillon lorsqu'il est placé dans un champ magnétique), implique un protocole analytique complexe (voir détails dans [47]. Le fragment dentaire, après analyses, est recollé sur la dent. Bien que lourd à mettre en œuvre, ce protocole a été appliqué avec succès sur plusieurs

échantillons paléoanthropologiques fossiles, en particulier des dents provenant du site sud-africain de Florisbad [48, 16].

22.3.3 Datation par ESR/U-Th de dents fossiles d'herbivores

Contrairement aux ossements, l'émail dentaire est entièrement cristallisé, pauvre en eau et en matière organique. Ce tissu est donc moins sensible aux modifications chimiques et structurales liées au processus de fossilisation. Les dents sont ainsi devenues un support « de choix » pour les études géochronologiques et en particulier pour l'application combinée des méthodes ESR et U/Th (voir références dans [17]).

L'incorporation de l'uranium dans ce type d'échantillons représente l'écueil majeur de cette méthode. De plus, la répartition de l'uranium est hétérogène dans les dents fossiles en raison des différences de composition chimique qui existent entre les tissus qui constituent une dent (émail, dentine et cément quand il est présent). Dans les dents d'équidés, dans 60% des cas observés, la teneur en U dans le cément est inférieure à celle contenue dans la dentine, ces deux tissus ayant pourtant une composition très proche l'une de l'autre (Figure 7). Le cément, partie la plus externe de la dent, est souvent en faible quantité et mélangé avec le sédiment, ce qui rend la séparation et donc la mesure particulièrement difficile.

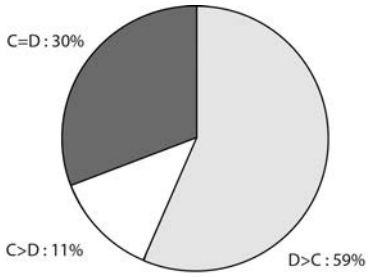


Figure 7 – Comparaison des teneurs en uranium observées dans la dentine (D) et le cément (C) de dents de grands herbivores (d'après [49]).

La crédibilité des âges obtenus repose principalement sur la reproductibilité et la cohérence des résultats en fonction de la stratigraphie. La combinaison des données U/Th ($^{234}U/^{238}U$, $^{230}Th/^{234}U$) et des données ESR (D_E, dose annuelle) permet de déterminer le facteur p d'incorporation de l'uranium pour chaque tissu.

L'analyse de trois dents provenant d'une même couche (TD8, GranDolina, Atapuerca, Espagne) a montré que le mode d'incorporation de l'uranium, pour chaque tissu, était différent, alors que les âges, très reproductibles, sont compris entre 586 et 615 ka [50]. La Figure 8 montre, par exemple pour l'échantillon AT9604, un système fermé ou très proche d'une incorporation précoce pour l'émail et la dentine respectivement, tandis que $p_{cément}$ suggère une incorporation tardive sublinéaire dans ce tissu.

L'étude d'échantillons provenant du site d'Ambrona (Espagne) a permis de mettre en évidence des incorporations d'uranium récentes, voire tardives, sur certaines dents [51, 52]. Sur ce site fluvio-lacustre à faune typique du Pléistocène moyen et industrie acheuléenne, les tissus des échantillons provenant des couches inférieures

du gisement présentent des teneurs en uranium une fois et demie à huit fois plus élevées que celles des échantillons provenant des couches supérieures. Ils présentent par ailleurs des âges U-Th « apparents » de quelques milliers d'années seulement contre plusieurs centaines de milliers d'années pour les échantillons prélevés dans les couches supérieures. Comme les doses équivalentes obtenues pour les échantillons des niveaux inférieurs sont assez grandes (environ 200 Gy), bien qu'environ trois fois plus petites que celles obtenues pour les échantillons supérieurs, les âges obtenus sont du même ordre de grandeur, compris entre 280 et 360 ka. En revanche, les deux groupes d'échantillons sont aisément différenciables par les valeurs de leur facteur p (Figure 9).

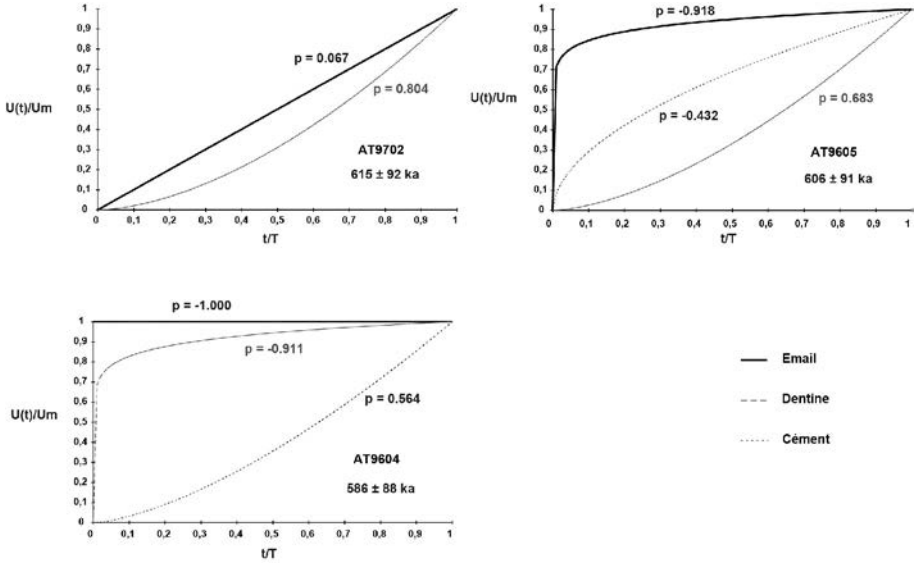


Figure 8 – Valeurs déterminées pour les paramètres p dans le cément, la dentine et l'émail de trois dents d'herbivores prélevées dans la couche TD8 du site de GranDolina à Atapuerca et qui présentent le même âge (d'après [50]).

A l'opposé, certains tissus dentaires présentent des rapports $^{230}Th/^{234}U$ supérieurs à 1 ce qui rend impossible l'utilisation du modèle US. Pour ces échantillons, l'application du modèle AU [28] peut dans certains cas permettre de calculer des âges ESR/U-Th en modélisant l'incorporation d'uranium dans les tissus concernés comme un phénomène dont la vitesse peut varier au cours du temps. Il devient alors possible de tenir compte d'un léger lessivage dans le calcul dans la détermination de la dose annuelle et donc dans le calcul d'âge ESR/U-Th (figure 9). Une première application de ce modèle a été réalisée sur le site acheuléen de Mauer, Allemagne, site ou la mandibule holotype d'*Homo heidelbergensis*, a été découverte en 1907. Un âge moyen d'environ 600 000 ans a ainsi été obtenu pour ce fossile majeur de la préhistoire européenne [28].

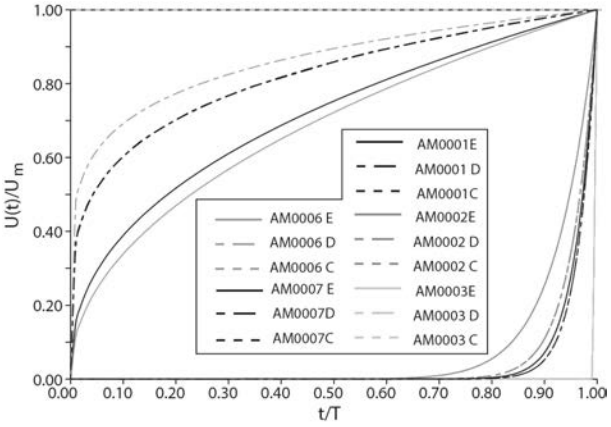


FIGURE 9 – Cinétique d'incorporation obtenues pour les échantillons du site d'Ambrona (Soria, Espagne) [51,52].

22.3.4 Datation d'ossements par ESR/U-Th

Comme déjà évoqué précédemment, la datation ESR sur ossement a été pratiquement abandonnée dès la fin des années 1980,en raison de la difficulté à modéliser le comportement de l'incorporation de l'uranium dans les ossements. Ils présentent en effet des teneurs en uranium souvent très importantes qui entraînent des débits de dose interne considérables et généralement des âges ESR sous-estimés par rapport aux âges attendus. A cause de ces fortes teneurs en uranium, il est en fait nécessaire d'utiliser systématiquement le modèle IC pour calculer les âges ESR/U-Th des ossements.

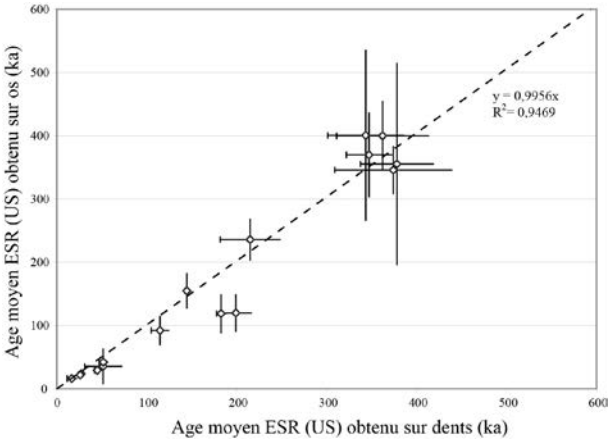


FIGURE 10 – Comparaison des âges moyens obtenus sur dents (modèle US) et ossements (modèle USIC) provenant de différents sites du Pléistocène moyen et supérieur (d'après [53])

22.4 Perspectives et conclusions

Aujourd'hui les développements réalisés autour de la spectrométrie de masse dans le domaine de la géochronologie, permettent d'envisager une investigation nouvelle des échantillons notamment par ICPMS qui peut être couplée à l'ablation laser et ainsi établir de véritables cartes géochimiques des ossements et dents analysés. Ces analyses, quand elles se font en amont des méthodes de datation (ESR), ont une grande importance car elles permettent de définir une échelle de faisabilité sur les dents fossiles qui peuvent présenter une hétérogénéité en matière de répartition de l'uranium. Les domaines d'erreur sont considérablement rétrécis ce qui augmente de façon significative la résolution des cadres chronologiques. Quand les échantillons s'y prêtent, il est possible désormais de couvrir tout le Pléistocène moyen et ainsi de combler une lacune chronologique qui existait jusqu'à aujourd'hui.

Remerciements

Nous souhaitons remercier particulièrement Monsieur Yuji Yokoyama qui nous a enseignés une grande partie de ce que nous savons sur le sujet de la datation des ossements et dents par les méthodes développées dans cet article. Nous remercions également tous les préhistoriens avec lesquels nous avons pu travailler et qui nous ont confiés des échantillons, toujours très précieux, pour des analyses généralement invasives.

Bibliographie

[1] M. Ikeya, Electron spin resonance as a method of dating. Archaeometry. 20, 147-58, 1978.

[2] Y.Yokoyama, J.-P. Quaegebeur, R. Bibron, C. Léger, H.-V. Nguyen, G. Poupeau, « Electron spin resonance (ESR) dating of bones of the Caune de l'Arago at Tautavel » dans Absolute dating and Isotope Analysis in Prehistory - Methods and limits, eds. H. de Lumley, J. Labeyrie, CNRS, Paris, p. 457-492, 1981.

[3] Y.Yokoyama, J.-P.Quaegebeur, R. Bibron, C.Léger, H.-V.Nguyen, G.Poupeau, Datation du site de l'Homme de Tautavel par la résonance de spin électronique (ESR). Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris, série II. 294, 759-64, 1982.

[4] M. Ikeya, T.Miki, «Archaeological dose of Arago and Choukoutien materials with electron spin resonance (ESR) »dans Absolute dating and Isotope Analysis in Prehistory - Methods and limits, eds. H. de Lumley, J. Labeyrie, CNRS, Paris, p.493-505, 1981.

[5] H.P. Schwarcz, ESR studies of tooth enamel. Nuclear Tracks and Radiation Measurement.10, 865-867, 1985.

[6] R. Grün, H.P. Schwarcz, S.Zymela, ESR dating of tooth enamel.Canadian Journal of Earth Sciences, 24.1022-1037, 1987.

[7] A.M. Rae, R.E.M. Hedges, M. Ivanovich, Further studies for uranium-series dating of fossil bones. Applied Geochemistry.4, 331-337, 1989.

[8] R. Grün, H.P. Schwarcz, Some problems on "ESR dating of bones". Ancient TL. 5,1-9, 1987.

[9] R. Grün, H.P. Schwarcz, J.M. Chadam, ESR dating of tooth enamel : coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. Nuclear Tracks and Radiation Measurements. 14, 237-241, 1988.

[10] A.R. Millard, R.E.M. Hedges, A diffusion-adsorption model of uranium uptake by archaeological bone. Geochimica et Cosmochimica Acta.60, 2139-2152, 1996.

[11] A.W.G. Pike, R.E.M. Hedges, P. Van Calsteren, U-series dating of bone using the diffusion-adsorption model. Geochimica et Cosmochimica Acta.66, 4273–4286, 2002.

[12] A.S. Mijares, F. Détroit, P. Piper, R. Grün, P. Bellwood, M. Aubert, G. Champion, N. Cuevas, A. De Leon, E. Dizon, New evidence for a 67 000 year-old human presence at Callao cave, Philippines. Journal of Human Evolution. 59, 123-132, 2010.

[13] M. Ivanovich, R.S Harmon, Uranium-series disequilibrium : Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences, Clarendon Press, Oxford, 910 pages, 1992.

[14] B. Bourdon, G.M. Henderson, C.C. Lundstrom, S.P Turner, Uranium-series geochemistry. Reviews in mineralogy and geochemistry, 52, Geochemical Society and Mineralogical Society of America, Chantilly (USA), 656 pages, 2003.

[15] M. Ikeya, New applications of Electron Spin Resonance : Dating, dosimetry and microscopy. World Scientific, Singapore, 500 pages, 1993.

[16] R. Grün, Direct dating of human fossils. Yearbook of Physical Anthropology.49, 2-48, 2006.

[17] C. Falguères, J.-J. Bahain, « La datation par résonance paramagnétique électronique (RPE) » dans Géologie de la Préhistoire., Méthodes, techniques, applications, ed. J.-C.,Miskovsky,Géopré,Paris, p. 1273-1296, 2002.

[18]H.A. Potratz, J.W. Barnes, E.J. Lang, A radiochemical procedure for thorium and its application in the determination of ionium in coral limestones, Los Alamos Science Laboratory Publications, LA-1845, 19 pages, 1955.

[19] C. Lalou, C-T. Hoang, « Problèmes liés à la datation $^{230}Th/^{234}U$ du remplissage de la Caune de l'Arago à Tautavel » dans Absolutedating and Isotope Analysis in Prehistory - Methods and limits, eds. H. de Lumley, J. Labeyrie, CNRS, Paris, p. 265-299, 1981.

[20]F.J. Callens, R.M.H. Verbeeck, D.E. Naessens, P.F.A. Matthys, E.R. Boesman, Effect of carbonate content on the ESR spectrum near g = 2 of carbonated calcium apatites synthetized from aqueous media.Calcified Tissue International.44, 114-124, 1989.

[21] R. Joannes-Boyau, R. Grün, Thermal behavior of oriented and non-oriented CO2- radicals in tooth enamel. Radiation Measurements. 44, 505-511, 2009.

[22] C.T. Williams, C.A. Marlow, Uranium and thorium distributions in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania and Kanam, Kenya.Journal of Archaeological Science.14, 297-309, 1987.

[23] S. Charalambous, C. Papastefanou, On the radioactivity of fossil bones. Nuclear Instruments and Methods.142, 581-588, 1977.

[24] J.L. Bischoff, R.J. Rosenbauer, Uranium-series dating of human skeletal remains from the Del Mar and Sunnyvale sites, California. Science. 213, 1003-1005, 1981.

[25]M. Ikeya, A model of linear uranium accumulation for ESR age of Heidelberg (Mauer) and Tautavel bones. Japanese Journal of applied Physics.22, L763-765, 1982.

[26] B. Blackwell, N. Porat, H.P. Schwarcz, A. Debenath, ESR dating of tooth enamel : comparison with ^{230}Th / ^{234}U speleothem dates at la Chaise de Vouthon (Charente), France. Quaternary Science Reviews.11, 231-244, 1992.

[27] F. McDermott, R. Grün, C. Stringer, C. Hawkesworth, Mass-spectrometric U-series dates for Israeli Neanderthal/early modern hominid sites. Nature. 363, 252–254, 1993.

[28] Q. Shao, J.-J.Bahain, C. Falguères, J.-M.Dolo, T. Garcia, A new U-uptake model for combined ESR/U-series dating of tooth enamel. Quaternary Geochronology. 10, 406-411, 2012

[29] J.-J. Bahain, Y. Yokoyama, C. Falguères, M.N. Sarcia, ESR dating of tooth enamel : a comparison with K-Ar dating, Quaternary Science Reviews.11, 245-250, 1992.

[30] M. Duval, C.Falguères, J.-J. Bahain, R. Grün, Q. Shao, M. Aubert, J. Hellstrom, J.-M.Dolo, J. Agusti, B. Martínez-Navarro, P. Palmqvist, I. Toro-Moyano, The challenge of dating Early Pleistocene fossil teeth by the combined uranium series–electron spin resonance method : the Venta Micena palaeontological site (Orce, Spain). Journal of Quaternary Science. 26, 603–615, 2011.

[31] M. Duval, C. Falguères, J.-J. Bahain, R. Grün, Q. Shao, M. Aubert, J.-M.Dolo, J. Agusti, B. Martínez-Navarro, P. Palmqvist, I. Toro-Moyano, On the limits of using combined U-series/ESR method to date fossil teeth from two Early Pleistocene archaeological sites of the Orce area (Guadix-Baza basin, Spain). Quaternary Research. 77, 482-491, 2012.

[32] Y.Yokoyama, H.-V. Nguyen, Datation directe de l'Homme de Tautavel par la spectrométrie gamma, non destructive, du crâne humain fossile Arago XXI. Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris. 292, 741-744, 1981.

[33] Y.Yokoyama, C.Falguères, M.A. de Lumley, Datation directe d'un crâne Proto-Cro-Magnon de Qafzeh par la spectrométrie gamma non destructive. Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris, série II. 324, 773-779, 1997

[34] J.J. Simpson, R. Grün, Non-destructive gamma spectrometric U-series dating. Quaternary Science Reviews. 17, 1009-1022, 1998.

[35] M. Toussaint, M. Otte, D. Bonjean, H. Bocherens, C. Falguères, Y. Yokoyama, Les restes humains néandertaliens immatures de la couche 4A de la grotte Scladina (Andenne, Belgique). Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris. 326, 737-742, 1998.

[36] Y. Yokoyama, « Direct gamma-ray spectrometric dating of Anteneandertalian and Neandertalian human remains » dans Hominidae. Proceedings of the second International Congress of Human Palaeontology, Jaca Book, Milan, p. 387-390, 1989.

[37] C. Falguères, J.-J.Bahain, J. L. Bischoff, A. Pérez-González, A. I. Ortega, A. Ollé, A. Quiles, B. Ghaleb, D. Moreno, J.-M. Dolo, Q. Shao, J. Vallverdú, E. Carbonell, J. M. Bermúdez De Castro, J. L. Arsuaga, Combined ESR/U-Series chronology of Acheulian Hominid-bearing layers at TrincheraGalería site, Atapuerca, Spain. Journal of Human Evolution.65, 168-184, 2013.

[38] Y. Yokoyama, C. Falguères, F. Sémah, T. Jacob, R.Grün, Gamma-Ray spectrometric dating of late Homo erectus skulls from Ngandong and Sambungmacan, Central Java, Indonesia. Journal of Human Evolution. 55, 274-277, 2008.

[39] G. Giacobini, M.A. de Lumley, Y. Yokoyama, H.-V Nguyen, Neanderthal child and adult remains from a mousterian deposit in northern Italy (Cavernadelle Fate, Finale, Ligure). Journal of Human Evolution. 13, 687-707, 1984.

[40] C. Falguères, J.-J.Bahain, C. Tozzi, G. Boschian, J.-M.Dolo, N. Mercier, H. Valladas, Y. Yokoyama, ESR/U-series chronology of the Lower Palaeolithic palaeoanthropological site of Visogliano, Trieste, Italy. Quaternary Geochronology. 3, 390-398, 2008.

[41] M. Piperno, F. Mallegni, Y. Yokoyama, Découverte d'un fémur humain dans les niveaux acheuléens de Notarchirico (Venosa, Basilicata, Italie). Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris. 311, 1097-1102, 1990.

[42] Y. Yokoyama, Non-destructive gamma-ray spectrometric dating of ancient human bones. International Symposium on the conservation and restoration of cultural Property, Tokyo National Research Institute of Cultural Properties. 1-7, 1996.

[43] G. Bräuer, Y. Yokoyama, C. Falguères, E. Mbua, Modern human origins backdated. Nature. 386, 337-338, 1997.

[44] H. Valladas, J.-L.Reyss, J.-L.Joron, G. Valladas, O. Bar-Yosef, B. Vandermeersch, Thermoluminescence dating of Mousterian 'Proto-Cro-Magnon' remains from Israel and the origin of modern man. Nature. 331, 614-616, 1987.

[45] H.P. Schwarcz, R. Grün, B. Vandermeersch, O. Bar-Osef, H. Valladas, E. Tchernov, ESR dates for the hominidae burial site of Qafzeh in Israel. Journal of Human Evolution. 17, 733-737, 1989.

[46] C. Falguères, « Développements et applications des méthodes des séries de l'uranium et de la résonance paramagnétique électronique à la chronologie des peuplements du Pléistocène inférieur et moyen de l'Eurasie », thèse d'Habilitation à diriger des recherches, Université de Bordeaux 3, 18 décembre 2002.

[47] R. Joannes-Boyau, T. Bodin, R. Grün, Decomposition of the angular ESR spectra of fossil tooth enamel fragments. Radiation Measurements.45, 887-898, 2010.

[48] R. Grün, J.S. Brink, N.A.Spooner, L.Taylor, C.B.Stringer, R.G.Franciscus, A.S. Murray, Direct dating of Florisbad Hominid. Nature.382, 500-501, 1996.

[49] C. Falguères, P. Voinchet, J.-J.Bahain, ESR dating as a contributor to the chronology of the earliest humans in Europe. Advances in ESR Applications. 18, 67-76, 2002

[50] C. Falguères, J.-J.Bahain, Y. Yokoyama, J.L. Arsuaga, J.M. Bermudez de Castro, E. Carbonell, J.L. Bischoff, J.-M.Dolo, Earliest Humans in Europe : the age of Atapuerca fossils, Spain. Journal of Human Evolution.37, 343-52, 1999.

[51] C. Falguères, J.-J.Bahain, A. Perez-Gonzalez, N. Mercier, M. Santonja, J.-M.Dolo, The Lower Acheulian site of Ambrona, Soria (Spain) : ages derived from a combined ESR/U-series model Journal of Archaeological Science.33, 149-157, 2006.

[52] C. Falguères, J.-J.Bahain, J.-M.Dolo, N. Mercier, H. Valladas, On the interest and the limits of using combined ESR/U-series model in the case of very late uranium uptake. Quaternary Geochronology. 2, 403-408, 2007.

[53] J.-J. Bahain, « La méthode de datation par résonance de spin électronique (ESR) au Muséum national d'histoire naturelle - Vingt ans de recherches méthodologiques et d'applications géochronologiques », thèse d'habilitation à diriger les recherches, Université Michel de Montaigne Bordeaux 3, 21 décembre 2007.

Encart 10.- La méthode de datation par la mesure de la teneur en fluor dans les os

Ina Reiche
Sorbonne Universités, Université Paris VI, LAMS UMR 8220 CNRS, Paris, France
et Rathgen-Forschungslabor, Staatliche Museen zu Berlin - Preußischer Kulturbesitz, Berlin, Allemagne

Le fluor F est un élément qui est omniprésent dans l'environnement. Il peut être incorporé dans les objets archéologiques comme les matières osseuses ou les silex lors du temps d'enfouissement. L'incorporation dépend des conditions géochimiques et de l'état de conservation des objets. Ainsi, les artefacts peuvent être considérés comme des archives géochimiques des conditions environnementales lors de l'enfouissement. L'étude de l'enrichissement en F dans les objets archéologiques peut donc donner des informations précieuses sur les phénomènes diagénétiques et, dans des cas précis, permettre une datation relative des objets.

La méthode de datation des os par la teneur en F est basée sur un principe simple : les os archéologiques enfouis s'enrichissent au cours du temps en F provenant de leur environnement. Ainsi, dans une vision un peu idéalisée, des os plus âgés contiennent des teneurs en F plus élevées que les os enfouis moins longtemps. La mesure de la teneur en F peut donc être utilisée en tant que « proxy » d'une chronologie relative des os.

Il s'agit donc d'une méthode relative car les vitesses d'enrichissement et les teneurs sont propres à chaque milieu d'enfouissement.

Ce principe a été adopté pour la première fois au cours du 19e siècle par Middleton 1844 and Carnot [1]. Son application la plus connue et la plus convaincante était la découverte du faux du « Piltdown man » [2, 3]. Depuis la mesure du F a principalement été utilisée pour établir des processus diagénétiques des os fossiles [4-9] ; pour établir des chronologies relatives des restes humains des cimetières de l'Holocène tardif [10-14] ; et entre autres pour identifier les premiers exemples de chevaux sauvages et de bovins domestiqués en Suède [15].

Quelques caractéristiques font que cette méthode est malgré ses limitations très attractive pour des recherches dans le domaine des sciences archéologiques :

- Il y a des méthodes peu ou non invasives qui permettent une détermination du fluor même au niveau des éléments traces dans les os comme la méthode nucléaire par émission des rayons gamma induits par un faisceau de protons (PIGE) ou par la méthode utilisant une électrode fluorosélective [8, 12, 16-18].

- La méthode PIGE permet la mesure de profils de concentration sur des sections d'os permettant la détermination de coefficients de diffusion du F dans les os qui renseignent sur la vitesse d'enrichissement dans un milieu d'enfouissement donné et l'évaluation des processus diagénétiques que les os ont subis.

- La méthode permet dans des cas précis de discriminer des os dont l'âge ne varie que d'une dizaine d'années.

- La détermination est peu coûteuse, moins que 10 % du prix actuel d'une date ^{14}C par AMS.

Bibliographie

[1] J. Middleton, On fluorine in bones, its source, and its application to the determination of the geological age of fossil bones. Proceedings of the Geological Society (London). 4, 431-433, 1844.

[2] J. S.Weiner, K. P. Oakley, AmericanJournal of Physical Anthropology. 12, 1-8, 1954.

[3] J. S.Weiner, K. P. Oakley, W. E. L. Clark , The solution of the Piltdown problem. Bulletin of the British Museum (Natural History). Geology. 2(3), 139-146,1950.

[4] R. B.Parker, H. Toots, "Trace elements in bones as palaeobiological indicators"dans Fossils in the Making, eds. A. K. Behrensmayer, A. P. Hill, University of Chicago Press : Chicago,1980.

[5] A.A.-M. Gaschen, *et al.*, Fluorine Age Dating of Archaeological Bones : Fluorine Depth Profiling as a Function of Environmentally Induced Bone Degradation. Journal of Archaeological Science. 35, 535-552,2008.

[6] I. Reiche, "Fluorine and its relevance for archaeological studies" dans Fluorine and the Environment. Agrochemicals, Archaeology, Green Chemistry and Water, ed. A. Tressaud, p. 253-284,2006.

[7] I. Reiche, C. Chadefaux, Fluorine uptake in archaeological bone – Study from macro- to nanoscale Chemistry Today N° special : Focus on Fluorine Chemistry, 27(3 (May/June 2009)), 48-51,2009.

[8] I.Reiche, *et al.*, Fluorine analysis in biogenic and geological apatite by analytical transmission electron microscopy and nuclear reaction analysis. Journal of Trace and Microprobe Techniques. 20(2), 211-231, 2002.

[9] I. Reiche, *et al.*, Diffusion in Archaeological Bone. Defect and Diffusion Forum. 194-199, 953-960,2001.

[10] J. A. Ezzo, Putting the "Chemistry" Back into Archaeological Bone Chemistry Analysis : Modeling Potential Palaeodietary Indicators. Journal of Anthropological Archaeology. 13, 1-34,1994.

[11] A. Haddy, A. Hanson, Research Notes and Application Reports. Nitrogen and Fluorine Dating of Moundville Skeletal Samples. Archaeometry. 24(1), 37-44,1982.

[12] M. R.Schurr, Fluoride Dating of Prehistoric Bones by Ion Selective Electrode. Journal of Archaeological Science. 16, 265-270,1989.

[13] R. T. Callaghan, Analysis of the fluoride content of human remains from the Gray site, Saskatchewan Plains. Anthropologist. 31(114), 317-328, 1986

[14] J. A. Ezzo, A refinement of the adult burial chronology of Grasshopper Pueblo. Journal of Archaeological Science. 19, 445-457,1992.

[15] K.Johnsson, , Chemical Dating of Bones Based on Diagenetic Changes in Bone Apatite. Journal of Archaeological Science. 24, 431-437,1997.

[16] G. E. Coote, Ion beam analysis of fluorine : Its principles and applications. Nuclear instrument & Methods in Physics research. B66, 191-204, 1992.

[17] G. E. Coote, S. Holdaway, Radial profiles of fluorine in archaeological bone and teeth : A review of recent developments, in Archaeometry : an Australian Perspective, Ambrose W. and Duerden P., Editors. 1982, Australian National University : Canberra ACT 2600. p. 251-261.

[18] M. Döberli, A. Gaschen, U. Krähenbühl, Fluorine analysis by ion beam techniques for dating applications, in Advances in Fluorine Science, A. Tressaud, Editor in prep., Elsevier : Amsterdam.

Encart 11.- La racémisation des acides aminés

Christine Oberlin
Centre de Datation par le Radiocarbone, UMR 5138,
Archéométrie et Archéologie, Villeurbanne, France.

La datation par mesure du taux de racémisation des acides aminés date des années 1970. En 1954, Abelson [1] constate la persistance d'acides aminés dans les fossiles et l'année suivante, il émet l'idée que la vitesse de dégradation des protéines pourrait fournir une méthode de datation. Il faut encore attendre plus d'une dizaine d'années pour que la méthode fondée sur la racémisation des acides aminés voit le jour [2]. Depuis, de nombreux travaux ont porté sur cette méthode, notamment ceux de J. L. Bada dans les années 1970-1980 sur la racémisation de l'acide aspartique du collagène [3-12] jusqu'à ceux publiés très récemment par T. Torres [13], sans toutefois qu'elle soit utilisée en routine.

Principe de la méthode

Dans les organismes vivants, les acides aminés sont à la base de la constitution des protéines et autres peptides. Les molécules d'acides aminés sont organisées autour d'un atome de carbone situé au centre d'une pyramide tétraédrique et se différencient les unes des autres par leur radical R. Chez l'Homme, comme chez de nombreuses espèces, on trouve seulement une vingtaine d'acides aminés différents. La molécule d'un aminoacide peut exister sous deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir, appelés isomères optiques ou énantiomères (Figure 1).

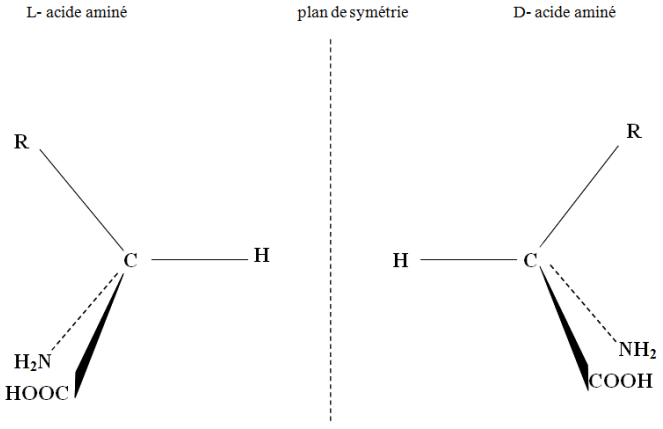


Figure 1 – Les éniantomères L et D d'un acide aminé

Les aminoacides des organismes vivants se présentent exclusivement sous la forme L (levogyre). Après la mort, les aminoacides se racémisent, c'est-à-dire que l'énantiomère L se transforme en énantiomère D (dextrogyre) jusqu'à l'obtention d'un mélange appelé racémique contenant autant de forme L que de forme D. On trouve ainsi des mélanges de formes L et D dans les os et les coquilles fossiles ainsi que

dans les bois anciens. La racémisation est très lente et la mesure du rapport D/L des quantités des énantiomères permet le calcul de l'âge du matériau fossile.

Calcul de l'âge

L'équation qui sert à calculer l'âge est de la forme :

$$\ln [(1 + D/L)/(1-D/L)]_t - \ln[(1\ D/L)/(1-D/L)]_{t=0} = 2kt$$

où t est en années, D/L est le rapport des énantiomères dans les échantillons anciens (au temps t) et actuels (au temps t = 0), k est la constante de vitesse de racémisation des énantiomères. Cette équation est valable si l'acide aminé étudié n'a qu'un seul carbone asymétrique.

L'équation pour l'acide aspartique devient par exemple, dans ce cas :

$$\ln [(1 + D/L)/(1-D/L)]_t - 0{,}14 = 2kt$$

Pour déterminer la valeur de k, deux méthodes sont utilisées :

— l'étalonnage grâce à d'autres méthodes de datation, le radiocarbone en particulier : connaissant l'âge d'un échantillon d'un gisement donné, déterminé par une autre méthode de datation, on peut calculer la constante de vitesse de racémisation k d'un acide aminé pour ce gisement. La valeur de k peut être ensuite utilisée pour calculer l'âge d'un échantillon du même gisement ou d'un gisement voisin.
— la détermination de k à partir d'une formule théorique prenant en compte la paléotempérature moyenne.

Les premières études ont été faites en utilisant l'isoleucine mais la plupart des recherches ont ensuite été faites avec l'acide aspartique qui a un taux de racémisation plus rapide. A 20°C, la demi-vie de la racémisation de l'acide aspartique des os est en effet de l'ordre de 15 000 ans alors que celle de l'isoleucine est de l'ordre de 110 000 ans.

En utilisant l'acide aspartique, et pour de bons échantillons, les écarts avec les datations radiocarbone sont de l'ordre de 6 à 7 %, et les plus grands écarts, de l'ordre de 18 %.

Facteurs influençant la racémisation

La vitesse de la réaction de racémisation des acides aminés dépend de plusieurs facteurs extérieurs dont les plus importants sont la température à laquelle est soumis l'échantillon et la présence d'eau en quantité plus ou moins importante.

- La température

Le taux de racémisation des aminoacides d'un échantillon fossile dépend non seulement de son âge mais aussi de la température à laquelle il a été soumis depuis son enfouissement. Une erreur de 1°C dans l'appréciation de la température moyenne

entraîne une erreur de 20 % dans l'évaluation de la constante k. Dans le cas où 1'histoire thermique est mal connue, la seule façon d'éliminer ce facteur réside dans l'étalonnage par une autre méthode de datation.

A l'exception de certains sites ouverts ou d'abris sous roche ayant connu des fluctuations thermiques interglaciaires importantes, la température moyenne d'un gisement est relativement déterminable. Pour les échantillons d'âge inférieur à 10 000 ans, la température moyenne est considérée égale à la température moyenne annuelle du site.

- L'eau

L'hydrolyse et le lessivage affectent les protéines et les acides aminés contenus dans un échantillon. La racémisation des acides aminés libres ou liés sous forme de protéines nécessite la présence d'eau. Les os fossiles en contiennent généralement suffisamment (5 à 10 %) pour permettre la racémisation. Mais la présence d'eau entraîne aussi une hydrolyse des protéines donnant naissance à une certaine quantité d'acides aminés libres. Or ceux-ci ont des vitesses de racémisation plus grandes que celles des acides aminés liés au matériau. De plus, le lessivage par l'eau du terrain entraîne une perte plus ou moins importante d'acides aminés libres de l'échantillon. Ce lessivage qui dépend de la quantité d'eau environnante modifie la composition en acides aminés libres et par conséquent le taux de racémisation globale.

- Le pH

Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 8, valeurs que l'on trouve habituellement dans la plupart des sites, la vitesse de racémisation est indépendante du pH.

Applications

La méthode parait intéressante pour dater des os d'hommes fossiles non datés par ailleurs car elle permet de dépasser les limites du radiocarbone à condition toutefois de pouvoir asseoir le raisonnement d'étalonnage sur des données paléoclimatiques comparables. Des os datés par le radiocarbone de 15 000 ou 20 000 ans donnent un étalonnage suffisant pour des évaluations jusqu'à environ 100 000 ans. Pour des fossiles plus anciens, il faut pouvoir utiliser une autre méthode de datation, telle que la datation Uranium-Thorium par exemple.

L'application de cette méthode à des datations de différentes occupations d'un même site à stratigraphie fine (exemple de 1'abri Fritsch [14]) permet d'éliminer en grande partie 1'influence de la paléotempérature moyenne, voire de l'eau, et d'obtenir des datations relatives significatives.

Conclusion

Les os constituent un matériau privilégié pour la datation par racémisation. Dans la littérature, on trouve de nombreuses datations d'ossements réalisées à partir de l'acide aspartique. La portée chronologique de la méthode est comprise entre 400 et 110 000 ans. La principale critique de la méthode concerne l'évaluation de la température moyenne du gisement ayant fourni l'échantillon. Si dans certains cas,

cette évaluation n'est pas nécessaire (calibration par une autre méthode) ou facilement réalisée, il reste des cas où la température ne peut être évaluée que très grossièrement.

Bibliographie

[1] P. H. Abelson, Organic constituents of fossils. Carnegie Institution of Washington Year Book.53, 97-101, 1654.

[2] P. E. Hare, P. H. Abelson, Racemization of amino acids in fossil shells. Carnegie Institution of Washington Year Book.66, 526-528, 1968.

[3] J. L. Bada, K. A. Kvenvolden, E. Peterson. Racemization of amino acids in bone. Nature. 245, 308-310, 1973.

[4] J. L. Bada, R. A. Schroeder, R. Protsch, R. Berger, Concordance of collagen based radiocarbon and aspartic-acid racemization ages. Proceeding of National Academy of Sciences. 71 (3), 914-917, 1974.

[5] J.L. Bada, P. M., Helfman, Amino acid racemization of fossil bones. World Archaeology. 7,360-175, 1975.

[6] P.M Helfman, J.L. Bada, Aspartic acid racemization in tooth enamel from living humans. Proceeding of National Academy of Sciences.72, 2891-2894, 1975.

[7] P.M Helfman, J.L. Bada, Aspartic acid racemization in dentine as a measure of ageing. Nature. 262, 279-281, 1976.

[8] J. L. Bada, Racemization of amino acids in fossil bones and teeth from the Olduvai Gorge, Tanzania, East Africa. Earth and Planetary Science Letters. 55, 292-293, 1981.

[9] J. L. Bada, R. Gillespie, A. Gowlett, R. E. M. Hedges, Accelerator mass spectrometer radiocarbon age of amino acid extracts from Californian paleoindian skeletons. Nature. 312, 442-444, 1984.

[10] J. L. Bada, Amino acid racemization dating of fossil bones. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 13, 241-268, 1985.

[11]J. L. Bada, Aspartic acid racemization ages of California paleoindian skeletons. American Antiquity. 50, 645-647, 1985.

[12] J. L. Bada, Racemization dating. Science. 248, 539-540, 1990.

[13] T. Torres, J. E. Ortiz, E. Fernandez, E. Arroyo-Pardo, R. Grün, A. Perez-Gonzalez, Aspartic acid racemization as a dating tool for dentine : a reality. Quaternary Geochronology. 22, 43-56, 2014.

[14] R. Amouroux, M. Dunand, M. Chastrette, Etude et applications de la racémisation des aminoacides. I. calcul de l'âge et de la température moyenne d'os fossiles de l'abri Fritsch (Indre). Bulletin de la Société Préhistorique Française. Tome 75, 7, 206-211, 1978.