Les méthodes de datation par les descendants de l'Uranium.

Claude Lalou, Chi-Trach Hoang

Abstract

The different methods of datation using the uranium series are described : $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, U/He sedimentation rates : $^{230}\text{Th}_{\text{exc}}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{exc}}$ et $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$. The different materials on which they can be applied are reviewed. Technical data are given.

Résumé

Les différentes méthodes de datation utilisant les déséquilibres dans la famille de l'uranium : $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, U/He sont décrites ainsi que les méthodes de mesure des vitesses de sédimentation : $^{230}\text{Th}_{\text{exc}}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{exc}}$ et $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$. Les différents matériaux sur lesquels on peut appliquer ces méthodes sont passés en revue. Les méthodes d'analyse sont décrites succinctement.

Citer ce document / Cite this document :

Lalou Claude, Hoang Chi-Trach. Les méthodes de datation par les descendants de l'Uranium.. In: Bulletin de l'Association française pour l'étude du quaternaire, vol. 16, n°1-2, 1979. pp. 3-14;

doi : <https://doi.org/10.3406/quate.1979.1341>

https://www.persee.fr/doc/quate_0004-5500_1979_num_16_1_1341

Fichier pdf généré le 06/11/2020

LES MÉTHODES DE DATATION PAR LES DESCENDANTS DE L'URANIUM

par Claude LALOU et Chi Trach HOANG *

RESUME

Les différentes méthodes de datation utilisant les déséquilibres dans la famille de l'uranium : $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, U/He sont décrites ainsi que les méthodes de mesure des vitesses de sédimentation : $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$, et $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$. Les différents matériaux sur lesquels on peut appliquer ces méthodes sont passés en revue. Les méthodes d'analyse sont décrites succinctement.

ABSTRACT

The different methods of datation using the uranium series are described : $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$, U/He as well as the methods of determining the sedimentation rates : $^{230}\text{Th}_{\text{ex}}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}_{\text{ex}}$ and $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$. The different materials on which they can be applied are reviewed. Technical data are given.

I. — INTRODUCTION.

Depuis la découverte de la radioactivité par Becquerel en 1896, ou plus exactement depuis que l'on a su que les éléments radioactifs se désintégraient régulièrement, on a pensé qu'ils pouvaient être utilisés comme chronomètres pour dater les événements géologiques.

Ces découvertes ont permis de franchir une étape importante dans la connaissance de l'évolution de la Terre, puisque, mettant une date sur tel ou tel événement trouvé localement, il devenait possible de le mettre en corrélation avec précision avec d'autres événements enregistrés en des lieux fort éloignés.

Dans le domaine qui nous concerne plus particulièrement, le quaternaire, les méthodes de datation ont certainement apporté une grande contribution car les alternances de climats chauds et froids qui caractérisent cette période, et qui conduisent à des variations du niveau des mers, ont une certaine cyclicité, dont l'ordre de grandeur de la pseudo-période est 100.000 ans. En l'absence de dates précises, cette cyclicité rend difficile

la distinction entre par exemple deux périodes de climat identique mais pouvant être éloignées dans le temps, ou deux niveaux de stationnement de la mer à altitude égale.

La première méthode utilisée par les "quaternaristes" pour dater ces événements climatiques fut la méthode du carbone 14 qui permettait de remonter dans le temps depuis l'actuel jusque d'abord aux environs de 30.000 ans, puis, grâce à des améliorations successives, jusque vers 45.000 ans, bien qu'avec moins de précision. Très récemment, Muller (1977) a proposé d'utiliser un cyclotron comme un spectromètre de masse très sensible et indique qu'avec une telle technique la limite de datation par le carbone 14 pourrait être repoussée à environ 100.000 ans et, autre avantage, n'aurait besoin que de très petits échantillons.

Cependant, la nécessité se faisait sentir de plus en plus d'une méthode permettant de remonter plus loin dans le temps puisque, avec les mesures classiques du carbone 14, on ne pouvait même pas couvrir un cycle climatique complet.

* Centre des Faibles Radioactivités, Laboratoire mixte CNRS - CEA, 91190 Gif sur Yvette - France.

Rappelons ici que la gamme de temps où un élément radioactif peut être utilisé pour les datations dépend essentiellement de sa période, cette période étant le temps nécessaire à ce que la moitié des atomes présents au temps zéro aient disparu ; l'expérience montre que, en général, les datations sont précises pour des événements ayant eu lieu pendant une période de temps de l'ordre de 5 à 6 périodes de l'élément considéré (sauf bien entendu dans le cas où l'on utilise l'accumulation d'un élément stable formé par un élément radioactif de très longue période). En effet, dans le cas simple de la décroissance d'un élément radioactif, au bout de 5 périodes, il ne reste qu'environ 3 % de l'activité initiale. On voit donc que l'activité initiale peut aussi être un facteur limitatif.

Le carbone 14 ayant une période de 5.570 ans, il était nécessaire de faire appel à un ou plusieurs éléments dont la période était voisine d'environ 50.000 ans.

Parmi les cosmonuclides, tels que le carbone 14, formés constamment par l'action du rayonnement cosmique sur les constituants de l'atmosphère : beryllium 10, sodium 22, aluminium 26, silicium 32, chlore 36, argon 39, aucun n'avait une période adaptée à la gamme de temps qui permettait de prendre le relai du carbone 14.

Les radionuclides primitifs : potassium 40, uranium 238, uranium 235 et thorium 232 avaient des périodes trop longues pour être utilisables directement. Le potassium 40, avec sa période de $1,3 \cdot 10^9$ ans donne de l'argon 40 stable, ce qui a permis de mettre au point la méthode bien connue du potassium-argon. Bien que de nombreux efforts aient été faits pour obtenir des dates pour des échantillons de plus en plus jeunes, cette méthode, appliquée essentiellement au domaine volcanique, ne sera en général pas applicable à la datation de phénomènes sédimentaires, les minéraux potassiques néoformés étant rares.

En ce qui concerne les trois autres radionuclides primitifs, ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , bien qu'ils aient été formés lors de la nucléosynthèse originelle, il y a 4,5 milliards d'années, ils existent toujours en raison de leurs très longues périodes (respectivement $4,49 \cdot 10^9$ ans, $7,13 \cdot 10^8$ ans et $1,39 \cdot 10^{10}$ ans). Par exemple, il reste actuellement sur Terre environ la moitié de l'uranium 238 formé lors de la constitution de la Terre.

Mais les périodes de ces éléments sont beaucoup trop grandes pour qu'ils puissent être utilisés directement à la datation du quaternaire. Cependant, ils sont tous trois chefs de file de séries radioactives. Ces séries radioactives sont données figure 1. On voit que

	SERIE U 238					SERIE Th 232					SERIE U 235				
Np															
U	U-238 $4,49 \times 10^9$ a		U-234 $2,48 \times 10^5$ a								U-235 $7,13 \times 10^8$ a				
Pa		Pa-234 1,18 m										Pa-231 $3,25 \times 10^4$ a			
Th	Th-234 24,1 j		Th-230 $7,5 \times 10^4$ a			Th-232 $1,39 \times 10^{10}$ a		Th-228 1,90 a			Th-231 25,6 h		Th-227 18,6 j		
Ac							Ac-228 6,13 h					Ac-227 22,0 a			
Ra			Ra-226 1622 a			Ra-226 6,7 a		Ra-224 3,64 j					Ra-223 11,1 j		
Fr															
Rn			Rn-222 3,825 j					Rn-220 54,5 s					Rn-219 3,92 s		
At															
Po			Po-218 3,05 m		Po-214 $1,6 \times 10^{-4}$ s		Po-210 138,4 j		Po-216 0,158 s		Po-212 66 % $3,0 \times 10^{-7}$ s		Po-215 $1,83 \times 10^{-4}$ s		
Bi				Bi-214 19,7 m		Bi-210 50 j			Bi-212 60,5 m					Bi-211 2,16 m	
Pb			Pb-214 26,8 m		Pb-210 21,4 a		Pb-206 Pb stable (isotope)		Pb-212 10,6 h		Pb-208 Pb stable (isotope)		Pb-211 36,1 m		Pb-207 Pb stable (isotope)
Tl									Tl-208 3,1 m					Tl-207 4,79 m	

Fig. 1 – Familles radioactives de ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U .

tous les éléments de filiation ont des périodes beaucoup plus courtes que l'élément père et que, par conséquent, tous ces éléments devraient être en équilibre radioactif, équilibre que l'on appelle séculaire, et que seul le taux d'accumulation des trois éléments stables qui mettent fin à ces séries, devraient pouvoir être utilisés à des fins de datation, mais, là encore, pour dater des événements très anciens.

Heureusement, les divers processus naturels, érosion, transport, sédimentation, agissent de façon différente sur les différents éléments qui, de par leurs caractéristiques chimiques différentes ont des propriétés géochimiques différentes. C'est ainsi que, par exemple, l'élément uranium et l'élément thorium n'auront pas le même comportement au cours des phénomènes naturels d'érosion, de mise en solution et de précipitation. Il s'ensuivra des ruptures dans les familles qui conduiront à des déséquilibres radioactifs. Si l'on connaît l'origine de ces déséquilibres, on pourra mesurer le temps écoulé entre l'époque actuelle et l'époque à laquelle s'est produit le déséquilibre.

Si l'on regarde attentivement les deux familles de l'uranium, on voit que la décroissance de ces deux uranium donne naissance à des thorium, des protactinium et des radium.

Comme nous l'avons noté plus haut, les éléments qui pourraient être intéressants pour prendre le relai du carbone 14 seraient ceux qui auraient des périodes voisines de 50.000 ans ; on constate alors que, dans la famille de l'uranium 238, le thorium 230 (ou ionium) a une période de 75.200 ans, et, dans la famille de l'uranium 235, le protactinium 231 a une période de 34.300 ans. Ils sont donc tous deux bien appropriés pour dater des événements allant de 20.000 à 300.000 ans, à condition que l'on connaisse bien les conditions dans lesquelles les déséquilibres ont pu se créer.

C'est dans le milieu océanique que les grands événements climatiques du quaternaire ont laissé les traces les plus importantes : enregistrements continus dans les colonnes sédimentaires sous forme de différentes associations de fossiles (foraminifères, coccolithes, diatomées, etc. . .) variant en fonction du climat, ou enregistrements discontinus : édifications de plages à différentes altitudes, témoins des divers stationnements de la mer. C'est donc à la géochimie marine de l'uranium et du thorium. (le protactinium ayant un comportement très voisin de celui du thorium) que nous allons nous intéresser.

II. — COMPORTEMENT DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE MILIEU MARIN

Mis à part les cosmonuclides qui arrivent directement à la surface des océans, tous les autres éléments, y compris l'uranium et le thorium, arrivent à l'océan par

l'intermédiaire des eaux fluviales qui drainent les produits de l'érosion chimique et mécanique.

Dans les eaux des fleuves, qui ont un pH acide, l'uranium et le thorium sont tous deux en solution. Par contre, l'eau de mer a un pH basique (8,2) et est très riche en ions bicarbonates dissous. Dans ces conditions, l'uranium qui arrive sous forme de UO_2^{2+} se complexe très rapidement sous forme $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, complexe soluble dans les eaux océaniques. Par contre, le thorium, arrivant sous forme Th^{4+} , à fort potentiel ionique, s'adsorbe sur les particules en suspension et précipite très rapidement. Ceci conduit à une séparation très nette au niveau des chefs de famille : alors que dans l'eau de mer il existe de l'uranium en solution (environ 3 $\mu\text{g/l}$), le thorium 232 n'existe pratiquement pas ($< 0,7 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/l}$) en solution.

L'uranium en solution, donne régulièrement naissance au thorium 230. celui-ci étant un thorium, précipite dès sa formation, mais, contrairement au thorium 232 qui précipite dès l'arrivée du fleuve en milieu océanique, il précipite dans toute la masse d'eau. Il arrive donc au fond de l'océan un flux constant de thorium 230, séparé de son père l'uranium, et qui, par conséquent va décroître avec sa période de 75.200 ans. Nous verrons plus loin comment cette propriété est utilisée en géochronologie.

Dans la famille de l'uranium 235, on trouve le protactinium 231. Le protactinium ayant des propriétés chimiques voisines de celles du thorium, le même schéma peut s'appliquer : au fur et à mesure que l'uranium 235 donne naissance au protactinium 231, celui-ci s'adsorbe sur les particules et précipite en un flux constant.

Une autre conséquence importante en géochronologie de cette séparation géochimique est que les minéraux qui se forment dans le milieu marin, par exemple les carbonates formant les coquilles des mollusques ou les squelettes des coraux se forment dans un milieu qui ne contient de l'uranium et pas de thorium. En raison des affinités chimiques entre l'uranium et le calcium, ils retiennent de l'uranium dans leur réseau cristallin. Une fois le réseau cristallin fermé, le thorium 230 et le protactinium 231 seront formés aux dépens de l'uranium 238 et de l'uranium 235, et leur activité par rapport à l'activité de leur père tendra vers l'équilibre au fur et à mesure que le temps passera. Tant que l'équilibre ne sera pas atteint, on pourra savoir depuis combien de temps le cristal a été séparé du milieu marin.

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré que tous les isotopes de l'uranium se comportaient de la même façon (ce qui est vrai pour l'uranium 238 et l'uranium 235, tous deux pères de famille) et que, par conséquent l'uranium 234, qui est le père direct du thorium 230, était à l'équilibre radioactif avec son arrière grand père l'uranium 238.

En général, les phénomènes naturels ne conduisent pas à des fractionnements isotopiques dépassant quel-

que ‰ (sauf dans le cas du deutérium), ce qui n'aurait pas d'importance dans le cas des datations ; mais, en fait, l'uranium 234 est présent, dans l'eau océanique, avec un excès d'activité de 15 % par rapport à son père l'uranium 238. Ceci est dû au fait que, pour passer de l'uranium 238 à l'uranium 234, on a émission d'une particule α pour transformer l'uranium 238 en thorium 234, puis de deux rayons β pour transformer le thorium 234 en uranium 234 par l'intermédiaire du protactinium 234.

A partir de ce schéma, deux explications ont été données pour obtenir un enrichissement en uranium 234 lors des phénomènes d'érosion : Cherdynstev et al (1961) et Dooley et al. (1966) ont considéré que l'uranium 234 devait se trouver légèrement hors de sa position normale dans le réseau cristallin des minéraux des roches à la suite de l'émission α de l'uranium 238 ; en effet, le thorium 234 est un noyau de recul, ce recul le fait sortir de sa position stable dans le réseau. En raison de sa très courte période et de la très courte période du protactinium 234 qui fait suite, l'uranium 234 serait formé dans une position metastable dans le réseau, position dont il serait sorti plus facilement par les eaux de drainage que l'uranium 238 qui lui est en position stable. Pour Kigoshi (1971) le lessivage préférentiel se fait au niveau du thorium 234 qui est entraîné plus facilement dans les eaux, et donc, l'uranium 234 se formerait directement dans les eaux. Pour Rosholt et al. (1963) et pour Dooley et al. (1966), la raison serait que l'uranium 234 serait dans l'état de valence + 6, plus soluble que l'uranium 238 dont l'état de valence est + 4.

L'ensemble des phénomènes géochimiques ayant pour milieu l'hydrosphère est schématisé figure 2.

III. — PRINCIPES GENERAUX DE DATATION PAR LES DESEQUILIBRES RADIOACTIFS DE LA FAMILLE DE L'URANIUM

A) Les formations carbonatées

1. Datation des coraux par $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ et $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$.

Prenons par exemple un corail formant son squelette de carbonate de calcium actuellement dans la mer, et négligeons pour l'instant le déséquilibre entre l'uranium 234 et l'uranium 238. Dans les cristaux d'aragonite formant ce squelette, l'uranium de l'eau de mer qui est associé aux ions bicarbonates sous forme du complexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ est introduit dans le réseau cristallin. Par contre, aucun thorium ni protactinium, par conséquent pas de thorium 230 ni de protactinium 231, ne sont introduits dans ce cristal. Pour un corail d'âge "zéro" lors de l'analyse, on doit trouver une certaine activité due à l'uranium et aucune activité due au thorium ou au protactinium. Une fois le squelette formé, du thorium 230 et du protactinium 231 se formeront aux dépens des uranium et les rapports d'activité $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ et $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ seront uniquement fonction du temps suivant les relations :

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

et :

$$\frac{^{231}\text{Pa}}{^{235}\text{U}} = 1 - \exp(-\lambda_{^{231}\text{Pa}} t) \quad (2)$$

Fig. 2 — Schéma du comportement géochimique de l'uranium et du thorium dans le milieu continental et le milieu océanique.

Fig. 3 – Courbe donnant l'évolution des rapports $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ et $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ en fonction du temps pour des échantillons ne contenant ni ^{230}Th ni ^{231}Pa à l'origine.

Le rapport d'activité $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ sera égal à 0,5 lorsqu'une période du thorium 230 se sera écoulée (75.200 ans) ; 0,75 après deux périodes (150.400 ans) etc. . . Il en sera de même pour le rapport d'activité $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ qui obéit à la même loi, mais avec la période du protactinium (34.300 ans).

Sur la figure 3, les courbes donnant l'évolution de ces deux rapports au cours du temps sont indiquées.

Comme les périodes des fils sont très courtes par rapport à celles des éléments pères, on peut négliger la décroissance en fonction du temps de l'uranium 238 et de l'uranium 235.

La méthode $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ a été utilisée pour la première fois sur les coraux par Potraz et al. (1955) et par Barnes et al. (1956) et la méthode $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ par Sackett (1958).

2. Datation des coraux par le rapport $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

Après la découverte de Cherdynstev et al. (1955) que l'uranium 234 était rarement en équilibre avec son père l'uranium 238, Thurber (1962) a mesuré un excès d'uranium 234 dans des coraux et des oolites actuels, puis dans l'eau de mer (Thurber 1963) il est alors apparu que la méthode précédente était trop simplifiée. Même si l'on utilise le rapport $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ qui donnera un âge plus proche de la réalité que l'âge $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$, on ne peut plus négliger la décroissance de l'uranium 234 dont la période (248.000 ans) est du même ordre de grandeur que les âges que l'on peut mesurer par cette méthode. Dès que l'uranium est fixé dans le cristal de carbonate, l'uranium 234 en excès, décroît pour atteindre l'équilibre avec l'uranium 238 en environ 1.000.000 d'années suivant l'équation :

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1 + [(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0 - 1] \exp(-\lambda_4 t) \quad (3)$$

où :

$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_0$ est le rapport d'activité initial

λ_4 est la constante radioactive de l'uranium 234.

L'équation (1) que nous avons utilisée précédemment est alors remplacée par l'équation (4) :

$$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U} = (^{238}\text{U}/^{234}\text{U}) [1 - \exp(-\lambda_0 t)] + [1 - (^{238}\text{U}/^{234}\text{U})] [\lambda_0/(\lambda_0 - \lambda_4)] [1 - \exp(\lambda_4 - \lambda_0) t.]$$

où :

λ_0 = constante radioactive du thorium 230

λ_4 = constante radioactive de l'uranium 234

Les rapports d'activités sont les rapports mesurés dans l'échantillon.

3. Datation des coraux par le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Thurber (1962) après avoir mis en évidence la plus forte activité de l'uranium 234 dans les coraux actuels ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.15$), a montré que pour des coraux Miocènes ce rapport était redevenu égal à 1. Il a donc proposé d'utiliser la méthode $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ comme méthode de datation en utilisant l'équation (3). Par ailleurs, Koide et Goldberg (1965) ont montré que la composition isotopique de l'uranium était constante dans tous les océans, dans la limite des erreurs expérimentales. Il est donc concevable, théoriquement d'utiliser cette décroissance de l'excès d'uranium 234 pour dater les coraux, en faisant l'hypothèse que le rapport au moment de la cristallisation était 1,15. Cette méthode aurait l'avantage que, utilisant un radionuclide de période 248.000 ans, elle pourrait permettre de couvrir presque la totalité du quaternaire. Cependant le rapport d'origine n'est pas connu avec suffisamment de précision

pour conduire à de bonnes datations en utilisant uniquement ce rapport.

Un grand nombre de travaux sur la mesure de ce rapport ont été effectués, nous ne nous étendrons pas ici sur ce sujet, car il sort du sujet de cet article ; le lecteur intéressé pourra se rapporter au livre de Cherdyntsev (1971) sur l'uranium 234.

4. Datation des coraux par la méthode uranium/hélium

Cette méthode a été proposée, dès 1965, par Fanale et Schaeffer. elle est fondée sur le fait que, dans chaque famille radioactive de l'uranium 238 et de l'uranium 235 l'émission de particules alpha donne naissance, par capture de deux électrons, à des atomes d'hélium. Dans la famille de l'uranium 238, 8 particules alpha sont émises, dans la famille de l'uranium 235, 7 particules alpha sont émises (cf. fig. 1) Nous ne nous intéressons pas ici aux particules alpha émises par le thorium 232 (6) puisque les coraux n'en contiennent pas.

Donc théoriquement, cette méthode qui consiste à mesurer la quantité d'un élément stable accumulé au dépens d'un élément radioactif à très longue période devrait permettre de dater les coraux quelque soit leur âge. Malheureusement l'hélium est un gaz et il ne semble pas, en général, que les cristaux de carbonate aient une structure cristalline suffisamment stable pour assurer une rétention totale de l'hélium. Cependant, il faut noter qu'en faisant de nombreuses vérifications sur cette rétention d'hélium, Bender (1973) a réussi à dater un certain nombre de coraux précédemment datés par d'autres méthodes et à établir certains critères permettant d'appliquer la méthode. Toutefois, nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur cette méthode qui, bien qu'elle soit peut être une méthode d'avenir, reste pour l'instant très difficile à mettre en oeuvre.

5. Extension des méthodes de datation aux coquillages marins.

Les coraux ayant une extension géographique limitée, il était tout naturel d'envisager d'étendre la méthode de datation aux coquilles de mollusques beaucoup plus largement représentées. Cependant, dès les premiers essais, une caractéristique curieuse est apparue : alors que les coquilles actuelles contiennent moins de 0,5 ppm (parties par million ou $\mu\text{g/g}$) d'uranium, les coquilles fossiles en contiennent beaucoup plus (Broecker, 1963 ; Blanchard et al. 1967). Il y a donc incorporation d'uranium par le coquillage après sa mort. Si cette incorporation intervient très peu de temps après la mort de l'animal, elle peut n'avoir pas d'influence sur la datation, mais si elle est continue, la datation sera impossible. A partir d'une compilation de toutes les données disponibles en 1971 et de leurs mesures sur des coquillages d'âges connus et différents, Kaufman et al. (1971) après une étude critique concluent que, en général, il semble que si l'essentiel de l'absorption de l'uranium par les co-

quilles se fait dans les 10.000 premières années après leur mort, il y a tout de même des cas où l'on note une augmentation d'uranium au cours du temps. Par ailleurs, les coquilles, en général, présentent un rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ supérieur à celui de l'eau de mer. Ne pouvant trop nous étendre sur ces problèmes, nous renvoyons le lecteur intéressé à l'article très documenté de Kaufman et al (1971), et nous discuterons des limites d'application de la méthode et des méthodes de correction proposées au paragraphe C du présent article.

6. Extension des datations aux carbonates continentaux.

a) Les stalagmites

La datation des stalagmites peut présenter un intérêt dans les études du quaternaire, spécialement dans les études de paléoclimatologie : études des périodes de concrétionnement et surtout, lorsque les datations sont complétées par des mesures de composition isotopique de l'oxygène, études des variations de température.

Les premiers essais de datation de concrétions de cavernes sont dus à Rosholt et Antal (1962) qui concluent à l'impossibilité d'application de la méthode. Cependant, Cherdyntsev et al. (1965) puis Duplessy et al. (1970, 1971) ont montré que si l'on utilise de bons échantillons très purs et bien cristallisés, la mesure du rapport $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ donne une bonne succession d'âges tout au long des concrétions. Cependant, dans ce cas, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ne peut être utilisé car trop variable au cours du temps. Par contre, pour Thompson et al. (1975), des concrétions provenant de Virginie montrent des âges identiques qu'ils soient mesurés par ^{230}Th ^{234}U ou par $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Une bonne étude critique de la méthode est donnée par Harmon et al. (1975).

b) Les coquilles continentales

Des essais de datation par la méthode $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ ont été faits, sur des coquilles lacustres précédemment datées par le ^{14}C de façon à établir la valeur de la méthode (Kaufman et Broecker, 1965). Les auteurs arrivent à la conclusion que ces datations sont possibles moyennant un certain nombre de vérifications, mais que, en aucun cas, elle ne doivent être faites sur des échantillons isolés.

c) Les travertins et les concrétionnements.

Des essais de datation ont été faits avec quelques succès sur des dépôts calcaires inorganiques par Kaufman (1971) et par Ku (1975) qui considèrent que l'absence de matière organique est probablement le facteur qui permet l'application de la méthode. Cependant, Nguyen et al. (1973) ont daté des travertins d'origine thermique, donc purement minérale, et des travertins où l'influence biologique était prépondérante et, dans les deux cas, ont trouvé des âges cohérents avec les observations pétrographiques et stratigraphiques. Ils ont par ailleurs noté des rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ très élevés.

B) La mesure des vitesses de sédimentation

En dehors des datations proprement dites, nous avons vu dans l'introduction que pour replacer des phénomènes observés dans les carottes sédimentaires il était important de pouvoir dater ces carottes, soit par des mesures de vitesse de sédimentation, soit par des datations précises.

Les teneurs en uranium des organismes calcaires, les foraminifères, contenus dans ces carottes (lorsque celles-ci sont prélevées au-dessus de la profondeur de compensation) sont trop faibles pour que l'on puisse penser appliquer la mesure du rapport $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1. Mesure de la vitesse de sédimentation par l'excès de ^{230}Th

Les premiers essais de mesure des descendants de l'uranium pour mesurer les vitesses de sédimentation sont dus à Piggot et Urry (1939, 1942) mais ce sont Isaac et Picciotto (1953) qui ont mis au point la méthode dite de la décroissance de l'excès de ^{230}Th .

Nous avons vu dans le paragraphe II, qu'une pluie constante de thorium 230 atteignait le fond des océans. Ce thorium 230 étant séparé de son père l'uranium va ensuite décroître en suivant sa période de 75.200 ans.

Si l'on se place dans le cas le plus simple, d'une carotte prise au-dessous de la profondeur de compensation, donc ne contenant que des argiles, et en un point où la sédimentation argileuse est régulière, en comparant l'activité du ^{230}Th de 1 gramme de sédiment pris à différente profondeur, on peut déduire le temps depuis lequel le sédiment, à chaque profondeur, a été déposé. Si par exemple l'activité de 1 gramme de sédiment (ou activité spécifique) en surface est N désintégration par minute (d.p.m.) et si l'échantillon prélevé à 75 cm de profondeur présente une activité spécifique égale à $N/2$, on saura que 75.200 ans se sont écoulés entre les deux dépôts et donc que la vitesse de sédimentation est 1 cm/1000 ans.

Cette méthode n'est valable que si le flux de ^{230}Th est constant et si le taux de sédimentation est constant. Comme elle ne permet de remonter que jusque vers 300.000 ans, on a de bonnes raisons de penser que, durant cette période, la teneur en uranium de l'océan, dont dépend le flux de ^{230}Th est restée constante. Pour la seconde variable, la quantité de sédiments apportée par unité de temps, ceci est moins certain. Picciotto et Wilgain (1954) ont proposé d'utiliser le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en considérant que :

1) les deux isotopes avaient le même comportement dans l'océan.

2) que sur l'espace de temps étudié, on pouvait considérer que le thorium 232 n'avait pas décré, donc que les variations d'activité spécifique du ^{232}Th étaient l'indice de variation du taux d'accumulation des sé-

diments dont on s'affranchirait en utilisant ce rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

Cependant, il a été montré par la suite, qu'en fait, le thorium 232 dans les carottes sédimentaires n'avait pas du tout la même origine que le thorium 230 puisqu'il n'était pas formé à partir d'un "père" en solution dans la masse d'eau, mais provenait des argiles elles-mêmes. En fait, l'utilisation de ce rapport revient à normaliser l'excès de ^{230}Th à la fraction argileuse des sédiments, et donc à s'affranchir de la sédimentation d'origine biogénique qui, certainement est celle qui subit le plus de variations, car directement corrélée aux variations climatiques. C'est pourquoi, l'utilisation du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est meilleure que la simple mesure de l'excès de ^{230}Th .

2. Mesure de la vitesse de sédimentation par l'excès de ^{231}Pa

Cette méthode est identique à la précédente, puisqu'on a un flux théoriquement constant de protactinium 231, cependant, la période du protactinium 231 étant moitié de celle du thorium 230, et la chimie du protactinium beaucoup plus difficile que celle du thorium, elle est peu utilisée. N'ayant pas d'isotope de longue période comme témoin de la sédimentation argileuse, il est nécessaire de faire la correction de la teneur en carbonates.

Lorsque les deux méthodes ont été employées sur les mêmes carottes, elles ont, en général, donné des résultats concordants (Ku, 1966 ; Ku et al. 1972)

3. Mesure d'âge des sédiments par la méthode $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$

Cette méthode a été préconisée par Sackett (1960) et par Rosholt et al. (1961)

Etant donné que le rapport entre l'uranium 238 (qui donne naissance au thorium 230) et l'uranium 235 (qui donne naissance au protactinium 231) est constant sur la gamme de temps que nous étudions, il en résulte que le rapport $^{231}\text{Pa}_{\text{exc.}}/^{230}\text{Th}_{\text{exc.}}$ au moment du dépôt a une valeur constante théorique de 0,091*. Ils décroissent ensuite chacun avec leur période, comme la période du protactinium 231 est plus courte que celle du thorium 230, ce rapport doit diminuer avec la profondeur dans la carotte. La composante de ces deux périodes donne une pseudo période de 62.000 ans pour cette décroissance. A chaque valeur du rapport $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ correspond un âge défini par l'équation :

$$\begin{aligned} (^{231}\text{Pa}_{\text{exc.}}/^{230}\text{Th}_{\text{exc.}})_{\text{mesuré}} = \\ (^{231}\text{Pa}_{\text{exc.}}/^{230}\text{Th}_{\text{exc.}})_0 \exp. (\lambda_0 - \lambda_1) t \quad (5) \end{aligned}$$

* En prenant un rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1,15$.

où :

λ_0 et λ_1 sont respectivement les constantes radioactives du thorium 230 et du protactinium 231, $(^{231}\text{Pa}_{\text{exc}}/^{230}\text{Th}_{\text{exc}})_{\text{mesuré}}$ est le rapport mesuré dans l'échantillon et $(^{231}\text{Pa}_{\text{exc}}/^{230}\text{Th}_{\text{exc}})_0$, le rapport d'origine = 0,091.

Cependant, l'expérience montre que, contrairement à ce que l'on pensait, il est probable que le protactinium et le thorium n'ont pas exactement le même comportement chimique dans l'océan, ce qui fait que le rapport initial 0,091 est rarement obtenu pour des sédiments actuels (Ku, 1966 ; Ku et al. 1972).

C) Les limitations des méthodes.

Les datations sur les coraux semblent être fiables dans tous les cas où l'on ne met pas en évidence de phénomènes de recristallisation. Sur les coraux qui cristallisent en aragonite, les recristallisations sont aisément détectables puisque l'aragonite se transforme en calcite. On a pu montrer que lors de la transformation de l'aragonite en calcite, les coraux perdaient une part importante de leur uranium : d'une teneur moyenne de 3 ppm, ils passent à 0,5 ppm. (Lalou et al. 1966).

La plupart des mollusques formant leur coquille en calcite ou en mélange de calcite et d'aragonite, cette vérification n'est guère possible.

Un autre indice de système ouvert est la présence de thorium 232. En effet, les fossiles que l'on retrouve maintenant dans les milieux continentaux ont été soumis à l'action des eaux de ruissellement qui contiennent du thorium 232. En même temps que ce thorium 232, il est possible, et même probable que du thorium 230 exogène ait pénétré dans l'échantillon.

Un modèle de correction dit "de système ouvert" a été proposé par Rosholt (1967) et par Szabo et Rosholt (1969) cependant il n'est pas toujours applicable et les dates que l'on obtient, après correction, sont toujours sujettes à caution surtout lorsqu'elles ont été obtenues sur des individus isolés.

Lorsque l'on a affaire à de tels individus isolés, la meilleure méthode est d'obtenir des dates $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ et $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ concordantes, cependant, ceci limite l'emploi de la méthode car nous avons vu que la méthode $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ ne va guère au-delà de 150.000 ans, ce qui permet néanmoins de dater le précédent interglaciaire.

De toutes façons, il est bien évident, que toute datation, même qualifiée "d'absolue" doit être discutée en fonction du contexte stratigraphique et que ne pourront être retenues comme certaines que les datations qui restent en accord avec la logique stratigraphique.

IV – LES TECHNIQUES DE MESURE

A) Les méthodes $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$.

1. Caractéristiques des éléments à mesurer

Les radionuclides ^{238}U , ^{234}U , et ^{230}Th sont tous des émetteurs α d'énergies comprises entre 4 et 5 MeV :

Nuclide	Energie des α émis en Mev (Lederer et al. 1967)	
^{238}U	4,20 (75 %)	4,15 (25 %)
^{234}U	4,77 (72 %)	4,72 (28 %)
^{230}Th	4,68 (76 %)	4,62 (24 %)

Cette gamme d'énergie se prête très bien à la spectrométrie α par chambre à grille ou par détecteurs semi-conducteurs au silicium à barrière de surface.

2. Spectrométrie α

Dans une chambre à grille, la géométrie de comptage est généralement 2π , ce qui donne un rendement de comptage de l'ordre de 50 %. Les meilleures chambres à grille ont un bruit de fond (taux de comptage en l'absence de toute source radioactive) de 2 à 4 coups par heure dans la gamme d'énergie de 4 à 6 MeV. Pour des échantillons de faible activité nécessitant une durée de mesure de l'ordre de 3 à 4 jours ce bruit de fond ne peut pas être négligé. Par contre, les détecteurs à semi-conducteur présentent dans cette même gamme d'énergie un bruit de fond pratiquement négligeable. Cependant, pour obtenir une meilleure géométrie de détection, on est obligé de mettre la source radioactive le plus près possible de la diode, ce qui fait qu'elles sont très souvent contaminées par les noyaux de recul dus à la désintégration α de certains nuclides tels que l'uranium 232 et le thorium 228 utilisés comme traceurs (cf. § 3). Les énergies des α émis par ces radionuclides sont :

Nuclide	Energie des α émis en Mev	
^{232}U	5,32 (68 %)	5,27 (32 %)
^{228}Th	5,43 (71 %)	5,34 (28 %)
^{224}Ra	5,68 (94 %)	5,45 (6 %)

Ces nuclides sont liés par la filiation radioactive :

Ainsi, le thorium 228, noyau de recul de l'uranium 232 émet des α de 5,34 MeV, dans la même région d'énergie que les α de 5,32 MeV de l'uranium 232. Il en est de même pour le noyau de recul ^{224}Ra vis à vis de son père le ^{228}Th .

Dans la pratique, pour éviter le mélange de deux sources différentes de bruit de fond, on utilise des

diodes différentes pour mesurer les préparations de thorium et d'uranium.

Un autre avantage des détecteurs semi-conducteurs est leur meilleure résolution par rapport à celle de la chambre à grille. Cette résolution varie avec la distance de la source au détecteur, mais le facteur qui détériore le plus la résolution des pics alpha est la qualité de la source. En effet, les particules alpha ont un faible parcours dans la matière, par exemple, dans l'air, les α de 4 à 5 MeV ont un parcours de 2,5 à 3,52 cm. Ceci implique que la source à mesurer soit aussi mince et uniforme que possible pour minimiser la dégradation en énergie des particules α .

Par ailleurs, les détecteurs de 300 mm² de surface active que l'on utilise généralement ont une résolution de 25 keV pour le pic α de 5,477 MeV de l'américium 241. Cette résolution ne permet pas de séparer nettement les pics α d'énergie très voisines comme dans le cas de l'uranium 234 et du thorium 230 ou de l'uranium 232 et du thorium 228 (Figure 4). Il est donc indispensable de séparer l'uranium du thorium et de les purifier au maximum par traitement chimique afin d'obtenir des sources minces.

Fig. 4 - Spectres α des isotopes de l'uranium et du thorium. Sur cette figure on a indiqué en traits pleins le spectre obtenu, après purification pour le thorium, en tireté le spectre obtenu pour l'uranium mettant ainsi en évidence les interférences entre les énergies qui nécessitent la séparation chimique des isotopes de l'uranium et du thorium pour les datations.

3. Traitement chimique des échantillons.

Le traitement chimique consiste à dissoudre complètement l'échantillon et à en extraire séparément les isotopes de l'uranium et du thorium.

Au cours de ces opérations, il y a évidemment perte de matière, afin de connaître le rendement chimique des opérations on introduit des traceurs radioactifs isotopes des éléments que l'on veut mesurer. Les traceurs utilisés sont l'uranium 232 et le thorium 228. Les activités de ces traceurs doivent être connues avec une grande précision. En général, il est conseillé d'utiliser un mélange de ^{232}U et ^{228}Th à l'équilibre radioactif (le thorium 228 étant le descendant de l'uranium 232, si l'on a un traceur préparé depuis suffisamment longtemps, cet équilibre est réalisé naturellement et se conserve).

Au début de la mise en solution de l'échantillon, une quantité connue de traceurs est ajoutée à la solution. Les matières organiques sont détruites par l'addition d'un mélange d'acide nitrique et d'acide perchlorique en chauffant la solution. Les résidus solides sont attaqués par l'acide fluorhydrique.

La séparation de l'uranium et du thorium s'effectue par passages sur des résines échangeuses d'ions et leur purification finale par extraction par solvant. Enfin, les solutions d'uranium et de thorium très pures sont déposées par évaporation sur des disques d'acier inoxydable. Les sources ainsi préparées sont prêtes à être mesurées.

4. Détermination des rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$

Il est préférable de mesurer les sources juste après leur dépôt afin de minimiser l'influence de la recroissance, au cours du temps, de l'activité des descendants directs des traceurs. En effet, ces descendants : ^{228}Th pour ^{232}U et ^{224}Ra pour ^{228}Th , comme cela a été signalé précédemment, émettent des α d'énergies voisines de celles des α de leur père, ce qui rend compliqué les calculs de l'activité déposée (A_d) des traceurs. Or cette activité (A_{dT}) ainsi que l'activité absolue du traceur (A_{aT}) doivent être connues avec une grande précision car l'activité absolue d'un isotope X (A_{aX}) est liée à celle du traceur par la relation :

$$A_{ax} = \frac{A_{dX}}{A_{dT}} \times A_{aT}.$$

La précision de mesure des rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dépend ainsi en grande partie de celle de l'activité absolue des traceurs.

Dans le but d'évaluer les limites pratiques de la méthode de datation $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, une calibration interlaboratoires a été organisée par Harmon (Department of Geology, Michigan State University, East Lansing, Michigan) et Ku (Department of Geological Sciences, University of Southern California, Los Angeles, Cali-

fornia). Environ une dizaine de laboratoires, dont le Centre des Faibles Radioactivités, ont participé à ce programme.

Les résultats préliminaires de cette comparaison ont été présentés au symposium "Rate of Climatic change" organisé par la Société Géologique d'Amérique à Denver, U.S.A novembre 1976 (Harmon et Ku, 1976). D'après les résultats il apparaît que les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ peuvent être mesurés avec un bon accord par tous les laboratoires ; par contre, la mesure du rapport $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ n'est pas aussi bonne.

Ces indications suggèrent que le principal problème est celui des calibrations de traceurs, de la résolution des spectres α et/ou des corrections des queues des pics α dues à la dégradation d'énergie par autoabsorption dans les sources. Une des recommandations faites au cours de ce symposium a été d'établir une solution standard de traceurs $^{232}\text{U} - ^{228}\text{Th}$ et une poudre standard de carbonates servant de référence pour les laboratoires utilisant les méthodes de datation par les séries de l'uranium.

B) La méthode $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$.

Dans la pratique, compte tenu de la faible abondance de l'uranium 235 dans la nature et de la constance du rapport d'activité $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, égal à 0,046 dans l'uranium naturel, on utilise la mesure de l'activité de l'uranium 238 d'où l'on déduit celle de l'uranium 235. On utilise donc le même échantillon que celui utilisé pour la mesure du rapport $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, mais, en plus des traceurs ^{232}U et ^{228}Th , on ajoute un traceur pour le protactinium.

Il n'existe pas de protactinium émetteur alpha susceptible d'être utilisé comme traceur et l'on est obligé d'utiliser le protactinium 233, émetteur β .

Le protactinium est séparé au cours des différents passages sur les résines et purifié. Deux complications rendent cette méthode difficile à appliquer :

1. Le protactinium s'adsorbe très facilement sur les parois des récipients servant aux purifications. Ceci peut être amélioré en utilisant exclusivement des récipients en téflon et en polyéthylène. Par ailleurs les rendements d'extraction sont très variables, même si l'on utilise exactement la même méthode, il est donc nécessaire, au cours des diverses phases du traitement chimique de vérifier, au moins grossièrement l'extraction du protactinium. Ceci peut se faire directement dans les récipients de chimie, par la mesure en spectrométrie gamma, du protactinium 233 qui émet un rayon gamma de 310 keV.

2. Le protactinium 233 n'étant pas émetteur alpha n'apparaît pas sur le spectre alpha du protactinium, une comparaison directe n'est donc pas possible, cette comparaison directe permettait dans le cas des spectres d'uranium et de thorium d'avoir à la fois le rendement chimique et le rendement de comptage, rendement

de comptage qui varie avec la géométrie des sources dans l'emploi des semi-conducteurs. On est alors obligé de mesurer le rendement chimique par un comptage β de la source déposée, puis de mesurer ensuite le protactinium 231 dans un compteur dont on connaît précisément le rendement de comptage. Ceci peut être effectué, soit par spectrométrie à l'aide d'une chambre à grille dont le rendement de comptage est 50 %, soit dans un compteur proportionnel à gaz qui compte toutes les particules alpha émises par la source, mais dans ce cas, il n'est pas possible de distinguer une pollution éventuelle par un émetteur alpha d'une énergie différente de celle du protactinium.

C) Les mesures de vitesses de sédimentation.

Pour l'étude des vitesses de sédimentation, les mêmes méthodes chimiques et de comptage peuvent être utilisées, cependant, dans de nombreux cas, est préférable de ne pas détruire l'échantillon, puisque c'est l'étude par d'autres techniques des différents composants du sédiment qui donnent les informations recherchées. Ce n'est que très rarement que la mesure de la vitesse de sédimentation est effectuée pour elle-même. Par ailleurs, comme nous venons de le voir, cette chimie est longue et délicate et souvent il est préférable d'avoir de très nombreuses mesures, peut être un peu moins précises, que de n'avoir que quelques niveaux mesurés avec grande précision.

C'est pourquoi Osmond et Pollard (1967) puis Yokoyama et al (1968) ont proposé d'appliquer la spectrométrie gamma non destructive à la mesure des vitesses de sédimentation. En effet, les rayons gamma sont des rayons pénétrants qui peuvent être mesurés sans séparation chimique des éléments. Ils ont des énergies bien définies qui font que, par spectrométrie gamma on peut mesurer quantitativement les émetteurs gamma contenus dans une source épaisse.

Dans la famille de l'uranium 238, le thorium 230, par l'intermédiaire d'éléments à relativement courte période émetteurs alpha, donne le bismuth 214 émetteur gamma (Figure 1). Si l'on fait l'hypothèse que toute la chaîne radioactive est à l'équilibre à partir du thorium 230, la mesure de la décroissance du bismuth 214 en fonction de la profondeur dans la carotte doit refléter celle de l'excès de thorium 230. Pour mesurer le thorium 232 et établir le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, on utilise aussi un émetteur gamma de la famille du thorium 232, le thallium 208. Le rapport peut donc être calculé, sans aucune chimie, directement à partir d'un spectre gamma.

Récemment, Reyss et al (1977) ont proposé d'utiliser au lieu d'un spectromètre gamma simple, un spectromètre $\gamma\gamma$ en coïncidence qui a pour effet d'augmenter la précision des mesures, essentiellement en diminuant le bruit de fond de l'installation.

REFERENCES

- Barnes J.W., Lang E.J., Potratz H.A., 1956 — Ratio of ionium to uranium in coral limestone. *Science* 124 : 175-176.
- Bender M.L., 1973 — Helium-uranium dating of corals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37 : 1229-1247.
- Blanchard R.L., Cheng M.H., Potratz H.A., 1967 — Uranium and thorium series disequilibria in recent and fossil marine molluscan shells. *J. Geophys. Res.* 72 : 4745-4757.
- Broecker W.S., 1963 — A preliminary evaluation of uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. *J. Geophys. Res.* 68 : 2817-2834.
- Cherdyntsev V.V., 1971 — Uranium 234 Traduction du Russe par Israel Program for scientific translations, Jerusalem, Israel.
- Cherdyntsev V.V., Chalov P.I., Khitrik M.E., 1955 — On isotopic composition of radioelements in natural objects and problems of geochronology (en russe) *Trudy III Sessii Komissi Oprend, Absol. Vozrasta Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moscou*, 175-233.
- Cherdyntsev V.V., Kazachevskii I.V., Kuz'mina E.A., 1965 — Dating of pleistocene carbonate formations by thorium isotopes. *Geochem. Int.* 794-801.
- Cherdyntsev V.V., Orlov D.P., Isabaev E.A., Ivanov V.I., 1961 — Isotopic composition of uranium in minerals. *Geochemistry*, 10 : 927-936.
- Dooley J.R., Granger H.C., Rosholt J.N., 1966 — Uranium 234 fractionation in the sandstone type uranium deposits of the Ambrosia lake district, New Mexico. *Econ. Geol.* 61 : 1362-1382.
- Duplessy J.C., Labeyrie J., Lalou C., Nguyen H.V., 1970 — Continental climatic variations between 130.000 and 90.000 years BP. *Nature* 226 : 631-632.
- Duplessy J.C., Labeyrie J., Lalou C., Nguyen H.V., 1971 — La mesure des variations climatiques continentales. Application à la période comprise entre 130.000 et 90.000 ans BP. *Quaternary Res.* 1 : 162-174.
- Fanale F.P., Schaeffer O.A., 1965 — The helium-uranium method for dating marine carbonates. *Science* 149 : 312-317.
- Harmon R.S., Ku T.L., 1976 — The absolute limits of the $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating method : preliminary results of the geochronological Interlaboratory comparison project. *Annual Meet. of the Geol. Soc. Amer.* Abstracts. 8, n° 6 : 903.
- Harmon R.S., Thompson P., Schwarcz H.P., Ford D.C., 1975 — Uranium-series dating of speleothems. *The NSS Bulletin*, 37 (2) : 21-33.
- Isaac N., Picciotto E., 1953 — Ionium determination in deep sea sediments. *Nature*, 171 : 742-743.
- Kaufman A., 1971 — U-series dating of Dead sea basin carbonates. *Geochem. Cosmochim. Acta* 35 : 1269-1281.
- Kaufman A., Broecker W.S., 1965 — Comparison of Th^{230} and C^{14} ages for carbonate materials from Lake Lahontan and Bonneville. *J. Geophys. Res.* 70 : 4039-4054.
- Kaufman A., Broecker W.S., Ku T.L., Thurber D.L., 1971 — The status of U-series methods of mollusk dating. *Geochem. Cosmochim. Acta* 35 : 1155-1183.
- Kigoski K., 1971 — Alpha-recoil thorium 234 dissolution into water and the uranium 234/uranium 238 disequilibrium in nature. *Science* 173 : 47-48.
- Koide M., Goldberg E.D., 1965 — $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in sea water. In : *Progress in Oceano-graphy*, vol. III. M. Sears Ed.
- Ku T.L. 1966 — Uranium series disequilibrium in deep-sea sediments. *Ph.D ; thesis Columbia University New-York*. 157 pp.
- Ku T.L., 1975 — $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ dating of Desert Caliche. *Geol. Soc. Amer. Penrose Conf. Mammoth lakes, Calif.*
- Ku T.L., Bischoff J.L., Boersma A., 1972 — Age studies of Mid Atlantic ridge sediments near 42°N and 20°N . *Deep Sea Res.* 19 : 233-247.
- Lalou C., Labeyrie J., Delibrias G., 1966 — Datation des calcaires coralliens de l'atoll de Mururoa (Archipel des Tuamotu) de l'époque actuelle jusqu'à -500.000 ans. *C.R. Acad. Sc. Paris*. 263 : 1646-1649.
- Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I., 1967 — Table of isotopes. Sixth Ed. *John Wiley and sons. New York*.
- Muller R.A., 1977 — Radioisotope dating with a cyclotron. *Science*, 196, n° 4289, 489-494.
- Nguyen H.V., Lang J., Elbez G., Lalou C., Lucas G., 1973 — Existence d'un déséquilibre élevé entre les isotopes de l'uranium. Influence sur la datation des travertins de Bamian (Afghanistan central) par la méthode $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. *C.R. Acad. Paris* 276 : 2233-2236.
- Osmond J.K., Pollard L.D., 1967 — Sedimentation rate determination in deepsea cores by gamma-ray spectrometry. *Earth. Planet, Sc. Lett.* 3 : 476-480.
- Picciotto E., Wilgain S., 1954 — Thorium determination in deep sea sediments. *Nature*, 173 : 632-633.
- Piggot C.S., Urry W.D., 1939 — The radium content of an ocean bottom core. *J. Wash. Acad. Sc.*, 29 : 405-415.

- Piggot C.S., Urry W.D., 1942 – Time relations in ocean sediments. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 53 : 1187-1210.
- Potratz H.A., Barnes J.W., Lang E.J., 1955 – A radiochemical procedure for thorium and its application to the determination of ionium in coral limestone. *Los Alamos Sci. Lab. Publ. LA-1845*. 19 pp.
- Reyss J.L., Yokoyama Y., Duplessy J.C., 1977 – A rapide determination of oceanic sedimentation rates by non-destructive gamma-gamma coincidence spectrometry. (*Submitted to Deep Sea Res.*).
- Rosholt J.N., 1967 – Open system model for uranium series dating of pleistocene samples. In : *Radioactive dating and methods of low level counting*, 299-311.
- Rosholt J.N., Antal P.A., 1962 – Evaluation of the $\text{Pa}^{231}/\text{U} - \text{Th}^{230}/\text{U}$ method for dating Pleistocene carbonate rocks. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 209 : E 108-E 111.
- Rosholt J.N., Emiliani C., Geiss J., Koczy F.F., Wangersky P.J., 1961 – Absolute dating of deep-sea cores bu the $\text{Pa}^{231}/\text{Th}^{230}$ method. *J. Geol.*, 69 : 162-185.
- Rosholt J.N., Shields W.R., Garner E.L., 1963 – Isotopic fractionation of uranium in sandstone. *Science*. 139 : 224-226.
- Sacket W.M., 1958 – Ionium-uranium ratios in marine deposited calcium carbonates and related materials. *Ph. D. Thesis, Washington University, St Louis*, 106 p.
- Sackett W.M., 1960 – The protactinium-231 content of ocean water and sediments. *Science*. 132 : 1761-1762.
- Szabo B.J., Rosholt J.N., 1969 – Uranium series dating of Pleistocene molluscan shells from Southern California – an open system model. *J. Geophys. Res.* 74 : 3253-3260.
- Thompson P., Ford D.C., Schwarcz H.P., 1975 – $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ ratios in limestone cave seepage waters and speleothem from west Virginia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39 : 661-669.
- Thurber D.L., 1962 – Anomalous $\text{U}^{234}/\text{U}^{238}$ in nature. *J. Geophys. Res.* 67 : 4518-4520.
- Thurber D.L., 1963 – Natural variation in the ratio $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and investigation of the potential of ^{234}U for pleistocene chronology. *Ph. D. Thesis University of Columbia*.
- Yokoyama Y., Tobailem J., Grjebine T., Labeyrie J., 1968 – Détermination de la vitesse de sédimentation océanique par une méthode non destructive de spectrométrie gamma. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32 : 347-352.