

## DATATION PAR LE RADIOCARBONE EN SCINTILLATION LIQUIDE

par L. DUPAIN-KLERKX et G. GERMAI

### RÉSUMÉ

L'article décrit la méthode utilisée pour la datation au radiocarbone des échantillons de bois et de charbon de bois. Le comptage est effectué par scintillation liquide, la substance incorporée au mélange scintillant est le borate de méthyle ; ce dernier est le produit final d'une série de transformations chimiques : combustion de l'échantillon à dater ; réduction de l'anhydride carbonique en méthanol ; estérification du méthanol en borate de méthyle.

On donne également plusieurs résultats de datations effectuées.

### INTRODUCTION

Le Laboratoire d'Application des Radioéléments que dirige le Professeur J. GOVAERTS à l'Université de Liège (Belgique) a entrepris depuis quelques années une étude sur la datation par le  $^{14}\text{C}$ .

La mesure de l'activité est faite par scintillation liquide. Des recherches préliminaires [1, 2] ont permis de choisir les scintillateurs et le diluant qui présentent les meilleurs rendements lumineux pour effectuer la mesure. Il en résulte que le mélange scintillant adopté est constitué par une solution de PBD (5 g/l) et POPOP (0,05 g/l) dans le xylène comprenant 48 % en volume de borate de méthyle. Nous pouvons ainsi introduire 1,8 g de carbone provenant de l'échantillon dans la cellule de comptage qui contient 12 ml de scintillateur. Les datations ne portent que sur du bois bien conservé, du charbon de bois ou même de la tourbe. Les cornes d'animaux, les coquillages, les os ou les matériaux inorganiques ont été exclus jusqu'à présent car il y a trop de risques de contamination par du carbone d'âge différent de celui de l'échantillon. De quelque nature qu'il soit, ce dernier doit contenir au départ un minimum de 6 g de carbone. Chaque datation nécessite trois mesures d'activité : celle de l'échantillon à dater, celle d'un échantillon récent et celle d'un échantillon exempt de  $^{14}\text{C}$ . Préalablement aux mesures radioactives, l'échantillon subit un traitement chimique destiné à le convertir en borate de méthyle. Le nombre et la nature des étapes qui constituent ce traitement ont été choisis de manière à éviter tout fractionnement isotopique et à conférer à la technique de datation un maximum de rapidité d'exécution. Cette méthode est actuellement au stade de la routine.

Présenté par J. Govaerts, le 27 février 1969.

## I. TRAITEMENT CHIMIQUE DES ÉCHANTILLONS

Ce traitement est résumé par les équations chimiques qui suivent :

a) Prétraitement

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| b) $\left. \begin{array}{l} \text{carbone de l'échantillon} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \\ \text{CO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{array} \right\}$  | } Combustion                        |
| c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH}$   | } Précipitation                     |
| d) $\left. \begin{array}{l} \text{BaCO}_3 + 2 \text{HClO}_4 \rightarrow \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \\ 4 \text{CO}_2 + 3 \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{LiAl}(\text{OCH}_3)_4 + \text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{LiAl}(\text{OCH}_3)_4 + 4 \text{ROH} \rightarrow \text{LiAl}(\text{OR})_4 + 4 \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{avec R} = \text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_2\text{H}_4 - \end{array} \right\}$ | } Synthèse du méthanol [3]          |
| e) $3 \text{CH}_3\text{OH} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_3\text{B} + \text{H}_3\text{BO}_3$  | } Synthèse du borate de méthyle [4] |

Le prétraitement de l'échantillon commence, dans la plupart des cas, par un tri à la pince afin de sélectionner les matériaux carbonés. Ceux-ci sont alors traités trois fois alternativement par des solutions de HCl et de NaOH à 2,5 % puis lavés à l'eau distillée et séchés à l'étuve afin d'éliminer le carbone minéral organique étranger à l'échantillon.

La combustion, effectuée dans un tube en quartz sous courant d'oxygène médical, est complétée en faisant passer l'anhydride carbonique sur de l'oxyde cuivrique chauffé à 700° C. Le CO<sub>2</sub> est ensuite purifié par passage dans une solution sulfurique de bichromate de potassium.

La solution de carbonate ammonique obtenue lors de la combustion précipite le BaCO<sub>3</sub> dans une solution de BaCl<sub>2</sub> conservée sous azote. Le précipité est filtré sous azote et séché à l'étuve à 80° C. L'eau distillée servant à la réalisation des solutions est dégazée par ébullition et conservée également sous azote.

L'hydrure de lithium-aluminium est mis en suspension dans le diéthylène glycol diéthyl éther lors de la synthèse du méthanol qui se fait sous azote sec pour éviter l'oxydation de l'hydrure. Le méthanol est séparé du mélange réactionnel par distillation lente.

La synthèse du borate de méthyle donne un azéotrope méthanol-borate de méthyle. La séparation de ce dernier se fait par dissolution sélective du chlorure de lithium dans le méthanol puis par décantation de cette solution. Le borate de méthyle est ensuite redistillé entre 67,5 et 68,5° C et conservé à l'abri de l'humidité pour le soustraire à l'hydrolyse.

Les précautions prises lors du traitement chimique de l'échantillon et décrites ci-dessus ont pour but d'empêcher toute introduction dans le diluant de carbone étranger à l'échantillon. Ceci aurait pour effet d'en fausser l'âge.

## II. MESURES DES ACTIVITÉS ET RÉSULTATS

Les premières mesures d'activité ont été faites au moyen d'un ensemble M.B.L.E. à deux photomultiplicateurs en coïncidence. Plus tard cet appareillage a été remplacé par une installation Nuclear Enterprises pourvue d'un seul photomultiplicateur. Cette dernière se trouve dans une cage de Faraday à l'intérieur d'un local thermostaté (18° C). Le photomultiplicateur et son blindage sont maintenus à une température constante de 9° C.

Les résultats obtenus jusqu'à présent sont les suivants :

1. *Datages effectués avec l'ensemble à deux P.M.*

Voie romaine (échantillon du musée Curtius)

âge  $(2148 \pm 275)$  ans  
soit 198 ans avant J.C.

Pont d'Ombret (échantillon du musée Curtius)

âge  $(1682 \pm 262)$  ans  
soit 268 ans après J.C.

Pieux du Pot d'Or

âge  $(677 \pm 227)$  ans  
soit 1273 ans après J.C.

Tourbe (M. Pissart, Service du Professeur Macar)

échantillon pauvre en carbone  
âge supérieur à 5000 ans

2. *Datages effectués avec l'ensemble à un P.M. transistorisé*

Bois supposé glaciaire des Vosges Lorraines (M. Seret, Service du Prof. Macar)

âge  $(1790 \pm 100)$  ans  
soit 160 ans après J.C.

Tombe Sanga n° 111 (Élisabethville) (Prof. Hiernaux U.L.B.)

âge  $(9140 \pm 320)$  ans  
soit 7190 ans avant J.C.

Via Transversisca (Musée des Hautes Fagnes, Verviers)

âge  $(1290 \pm 320)$  ans  
soit 660 ans après J.C.

Cava Grande (Etna, Sicile) : Sols de végétation intercalés dans les produits du volcanisme ancien de l'Etna (J. Klerkx, Service du Prof. Michot)

âge supérieur à 25.000 ans

Poutre provenant d'une villa romaine d'Herculanum

âge  $(10922 \pm 271)$  ans  
soit 8972 ans avant J.C.

Branchages d'un arbre situé en Féronstrée, au niveau du gravier de la Meuse

âge  $(6247 \pm 214)$  ans  
soit 4297 ans avant J.C.

Bois supposé glaciaire (nouvelle mesure du 1<sup>er</sup> échantillon)

âge  $(3827 \pm 147)$  ans  
soit 1877 ans avant J.C.

Villa gallo-romaine à Berneau-Visé (Spéléo Club de Liège)

âge  $(3080 \pm 215)$  ans  
soit 1130 ans avant J.C.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. DUQUESNE, J. GOVAERTS, G. GUÉBEN et J. V. PUTZEYS, *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 76, n° III (1962), 105.
- [2] M. CUYPERS, H. DUQUESNE, G. GERMAI, J. GOVAERTS, G. GUÉBEN et J. MICHIELS, *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 76, n° III (1962), 113.
- [3] F. C. DELANG et I. R. MAC AULAY. Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society, Série A, vol. I, n° 1 (1959).
- [4] H. I. SCHLESSINGER, H. C. BROWN, D. C. MAYFIELD et J. R. GILBREATH, *J.A.C.S.*, 75 (1953), 213.

*Université de Liège*  
*Laboratoire d'Application des Radioéléments*  
*9, Place du XX août, Liège*  
*Prof. J. Govaerts*