



HAL
open science

Datation par résonance de spin électronique et Uranium-Thorium (ESR/U-Th) de dents d'herbivores de la grotte de l'Observatoire (Monaco) -Note préliminaire

Christophe Falguères, Olivier Tombret, Jean-Jacques Bahain

► To cite this version:

Christophe Falguères, Olivier Tombret, Jean-Jacques Bahain. Datation par résonance de spin électronique et Uranium-Thorium (ESR/U-Th) de dents d'herbivores de la grotte de l'Observatoire (Monaco) -Note préliminaire. Bulletin du Musée d'Anthropologie préhistorique de Monaco, 2020, 59. hal-02995522

HAL Id: hal-02995522

<https://cnrs.hal.science/hal-02995522>

Submitted on 13 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Datation par résonance de spin électronique et Uranium-Thorium (ESR/U-Th) de dents d'herbivores de la grotte de l'Observatoire (Monaco) - Note préliminaire

PAR

Christophe FALGUÈRES, Olivier TOMBRET et Jean-Jacques BAHAIN ¹

Résumé.- La collaboration entre le Muséum national d'histoire naturelle (MNHN) de Paris et le Musée d'Anthropologie Préhistorique (MAP) de Monaco date de nombreuses années. Le MAP a ainsi participé au développement du laboratoire de datation en Préhistoire et Géologie du Quaternaire du MNHN en fournissant dès le début des années 1980 divers échantillons de carbonates de la grotte du Prince. Ces derniers furent étudiés dans le cadre de la thèse de l'un d'entre nous (CF), la directrice du MAP de l'époque participant à son jury de thèse en 1986. Par la suite la collaboration s'est prolongée avec la datation de plusieurs spéléothèmes de la grotte d'Aldène dont les résultats ont été publiés dans le Bulletin du Musée d'Anthropologie Préhistorique de Monaco en 1991. La datation entreprise aujourd'hui sur des échantillons de la grotte de l'Observatoire renforce cette collaboration importante pour les deux établissements. L'étude porte sur la datation combinée par résonance de spin électronique et uranium-thorium (ESR/U-Th) de dents de bouquetins sélectionnées dans les collections du MAP dans le but de préciser l'âge des niveaux acheuléens de ce site préhistorique monégasque majeur. Bien que les analyses ne soient pas encore finalisées, le principe de la méthode de datation utilisée et le protocole analytique sont présentés, ainsi que les premiers résultats obtenus.

Mots-clefs- Grotte de l'Observatoire, Pléistocène moyen, Acheuléen, datation par résonance de spin électronique et uranium-thorium (ESR/U-Th), émail dentaire fossile

Titre en anglais. Combined Electron Spin Resonance and Uranium-series dating of herbivorous teeth at Grotte de l'Observatoire, Monaco.

Keywords- Observatoire Cave, Middle Pleistocene, Acheulean, ESR-US dating, Fossil enamel

Abstract- The collaboration between the National Museum of Natural History (MNHN) of Paris and the Museum of Prehistoric Anthropology (MAP) of Monaco goes back many years. The MAP has hence participated to the development of the MNHN's Prehistory and Quaternary Geology dating laboratory by supplying various samples of carbonates from the Prince's cave since the 1980s. These carbonates were analysed as part of the PhD thesis of one of us (CF), the MAP director participating in the thesis committee in 1986. Later on, the collaboration continued with the dating of several speleothems of the Aldène cave, analyses whose results were published in the Bulletin of the Museum of Prehistoric Anthropology of Monaco in 1991. The dating now undertaken on samples from the Observatoire cave reinforces this important collaboration for both institutions. This time, the study focuses on electron spin resonance and uranium-thorium (ESR/U-Th) dating of selected ibex teeth from the MAP collections with the aim of specifying the age of the Acheulean levels of this important prehistoric site of Monaco. Although the analyses are not yet finalized, the principle

¹ UMR 7194 « Histoire naturelle de l'Homme préhistorique » MNHN-CNRS-UPVD, Alliance Sorbonne Université, Département Homme et Environnement, Muséum national d'histoire naturelle, 1, rue René Panhard 75013Paris – christophe.falgueres@mnhn.fr, bahain@mnhn.fr, olivier.tombret@mnhn.fr

of the dating method used and the analytical protocol implemented are briefly presented, together with the preliminary results.

INTRODUCTION

Lorsqu'il fut nommé directeur de l'Institut de Paléontologie Humaine (IPH) de Paris en 1980, Henry de Lumley, Professeur au Muséum national d'histoire naturelle (MNHN), relança de façon dynamique la collaboration entre Monaco et Paris dans le domaine des recherches préhistoriques. L'Institut de Paléontologie Humaine, créé par son Altesse Albert Premier de Monaco était déjà un haut lieu de la Préhistoire dans le monde et le fait d'y implanter une unité mixte de recherche MNHN-CNRS a renforcé le développement de nouveaux projets de recherche, pour la plupart fondés sur les fouilles de sites préhistoriques et sur des collaborations internationales, en s'appuyant sur une importante politique de formation universitaire (DEA-Doctorat). Le Professeur de Lumley avait compris également très rapidement que la chronologie des événements préhistoriques apportait des informations très importantes sur la compréhension de l'évolution humaine. Dans le but de développer des méthodes géochronologiques permettant de dater des sites du Paléolithique inférieur et moyen, il fournit alors nombre d'échantillons à divers laboratoires spécialisés dans le monde et noua en particulier une collaboration importante et fructueuse avec le Centre des Faibles radioactivités (CFR) de Gif-sur-Yvette et précisément avec son directeur Jacques Labeyrie et avec Yuji Yokoyama, directeur de recherche au CNRS, qui venait de mettre au point une méthode de datation non destructive des restes humains fossiles fondée sur les séries de l'uranium et utilisant la mesure des rayonnements gamma émis par les radioéléments présents dans les fossiles. Les premiers échantillons de calcite de la Grotte du Prince et de la grotte de Colombo (Italie) furent ainsi datés au CFR par les séries de l'uranium par spectrométrie alpha dans le cadre de la thèse d'Etat de Guanjun Shen ([Shen, 1985](#)) conférant au fémur humain retrouvé sur ce gisement un cadre chronologique contemporain du Pléistocène moyen. Le professeur de Lumley eut par la suite l'idée de développer un laboratoire de datation au sein même de son unité développant des méthodes adaptées à la datation de sites relativement anciens et susceptibles de prendre le relais du Carbone 14. Un sujet de thèse portant sur le développement de ces nouvelles méthodes de datation démontra peu après l'implication à part entière que pouvaient apporter les méthodes de datation aux études préhistoriques ([Falguères, 1986](#)). Des échantillons de calcite provenant de la grotte du Prince ont été ainsi datés par résonance de spin électronique (ESR) permettant une bonne comparaison avec les âges précédents obtenus par U-Th et apportant une bonne crédibilité aux âges ESR. La directrice de l'époque du Musée d'Anthropologie Préhistorique (MAP) qui enseignait dans le DEA « Quaternaire et Préhistoire » participa par ailleurs au jury de cette thèse. Les premiers appareils de mesure par les séries de l'uranium furent ainsi installés à l'IPH en 1988. De nouveaux échantillons provenant des sites étudiés par les équipes du MAP furent alors datés dans le laboratoire de l'IPH, en particulier des spéléothèmes prélevés dans le site d'Aldène sur lequel un mémoire de DEA en palynologie était parallèlement en cours ([Ledru, 1987](#)). Dans le même temps, la vocation pluridisciplinaire du laboratoire de Préhistoire du MNHN impliquait le développement de recherches pluri-disciplinaires associant paléoanthropologie, paléontologie animale, étude des techno-complexes des outillages lithiques et géologie du Quaternaire. De nombreuses thèses et études, notamment géochronologiques, ont alors été réalisées selon cette approche caractéristique de notre laboratoire sur les remplissages karstiques de sites importants du sud de la France comme le Lazaret, le Vallonnet et la Caune de l'Arago. La datation des sites d'Aldène ([Falguères et al., 1991](#)), du Prince ([Shen, 1986](#)), mais aussi en Italie de Venosa ([Piperno et al., 1990](#) ; [Gagnepain, 1996](#)), permit de poursuivre

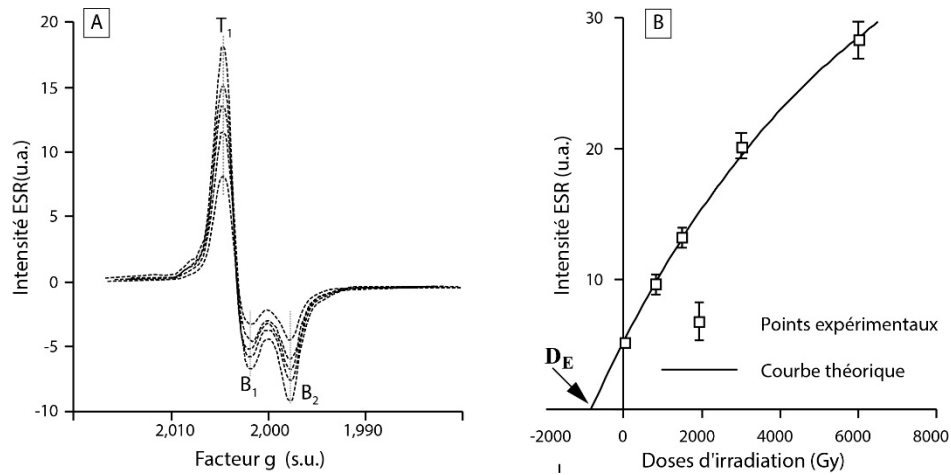
la collaboration avec le MAP qui était responsable des fouilles de ces sites. Une étudiante monégasque, Corinne Crovetto, vint alors à Paris faire un DEA puis débiter une thèse portant sur l'étude de l'industrie lithique du site d'Isernia la Pineta en Italie, avant de nous quitter prématurément dans un tragique accident le 5 octobre 1993. Cette collaboration entre MAP et MNHN a cependant continué et actuellement une collaboration avec une autre étudiante monégasque, Elena Rossoni-Notter aujourd'hui directrice du MAP, autour de l'étude de la Grotte de l'Observatoire est en cours afin de préciser le cadre chronologique des couches acheuléennes de ce site important par des datations par ESR/U-Th combinées sur dents d'herbivore.

LA DATATION PAR RESONANCE DE SPIN ELECTRONIQUE / URANIUM-THORIUM

La datation par résonance de spin électronique / uranium-thorium (ESR/U-Th) est une méthode qui utilise les échantillons comme des dosimètres naturels, c'est-à-dire que l'âge géologique du fossile peut être déterminé à partir de la dose totale de radiation qu'il a reçue depuis la mort de l'animal. Cette méthode permet de dater des échantillons dont l'âge est compris entre 2 Ma et environ 20 000 ans et elle est d'autant plus intéressante qu'elle s'adresse à divers types d'échantillons comme les carbonates, le quartz et l'émail fossile des dents de grands herbivores (Falguères et Bahain, 2002 ; Bahain et al., 2007).

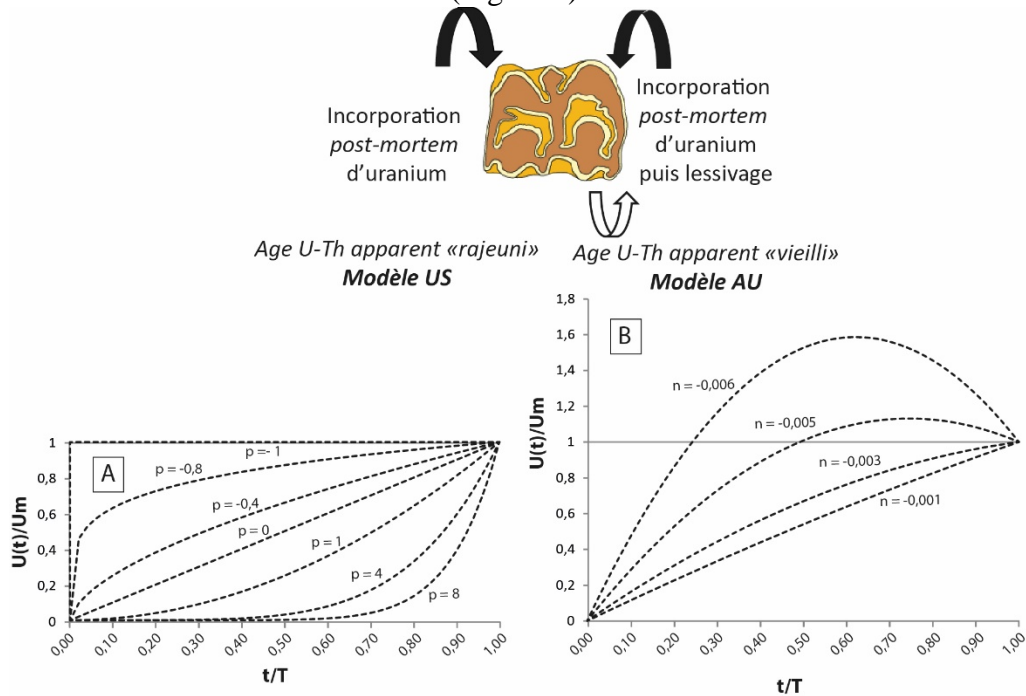
Lors de la fossilisation, l'uranium, soluble s'incorpore dans les différents tissus dentaires à partir des eaux de circulation. Par la suite, il se désintègre pour donner naissance successivement à d'autres éléments radioactifs, notamment au thorium (^{230}Th) et au radon (^{222}Rn). Sous l'effet de cette radioactivité naturelle, des électrons vont être libérés dans l'échantillon (ionisation) et une partie d'entre eux vont être piégés dans des défauts du système cristallin de l'émail dentaire. Le nombre total d'électrons piégés est alors proportionnel à la dose totale de radiation reçue par l'échantillon au cours du temps ou paléodose (en grays, Gy) et à la dose naturelle de radiation reçue par l'échantillon au cours d'une année ou dose annuelle (en $\mu\text{Gy}/\text{an}$), cette dernière variant au cours du temps en fonction de l'évolution de la teneur en radioéléments de l'échantillon et de son environnement.

Le calcul de l'âge ESR/U-Th d'un échantillon se décompose alors en deux parties : d'une part la détermination de la paléodose, d'autre part celle de la dose annuelle (Ikeya, 1993). Cette dernière est calculée à partir des teneurs en radioéléments de l'échantillon et de son environnement immédiat et de la position géographique du gisement étudié. Pour cela, chaque tissu est notamment analysé par les séries de l'uranium (Ivanovich et Harmon, 1992), par différentes méthodes (ici ICP-Q-MS et spectrométrie γ). La paléodose est pour sa part déterminée par la méthode dite « de l'addition ». Différentes aliquotes d'un même échantillon sont "vieillies" artificiellement par irradiation ; à chaque dose d'irradiation appliquée correspond une valeur particulière de l'intensité ESR du signal utilisé. Une courbe théorique de croissance de l'intensité ESR en fonction de la dose ajoutée est ainsi obtenue. L'extrapolation de cette courbe à une intensité nulle donne la valeur de la paléodose de l'échantillon considéré (Figure 1).



(Figure 1)

Pour dater un échantillon, il faut modéliser la cinétique d'incorporation de l'uranium dans les différents tissus dentaires et osseux au cours de la fossilisation car celle-ci impacte la dose annuelle qui varie donc au cours du temps. Un modèle combinant données U-Th et ESR a été proposé (*Uranium-Series, US*) (Grün et al., 1988), mais il ne peut être appliqué que si aucune perte d'uranium (lessivage) ne s'est produite après l'incorporation. Récemment, un nouveau modèle de calcul d'âge combinant U-Th et ESR, nommé modèle d'incorporation à vitesse croissante (*Accelerating Uptake, AU*), a été proposé (Shao et al., 2012). L'incorporation est alors décrite comme un processus accélérant au cours du temps et est définie par deux paramètres : le taux d'incorporation initial, f , et l'accélération de ce taux, a . Pour les calculs, un paramètre supplémentaire, $n = a/f$, permet de décrire l'évolution de la teneur en uranium dans le tissu considéré (Figure 2).



(Figure 2)

PROTOCOLE ANALYTIQUE

Le protocole expérimental suivi pour les analyses ESR/U-Th comprend différentes étapes. Au laboratoire, les lamelles d'émail sont extraites des dents, puis nettoyées au moyen d'une fraise de dentiste afin d'éliminer toute contamination par du sédiment, de la dentine ou du ciment. Ce nettoyage permet d'éliminer la contribution des rayons alpha α « externes » à l'échantillon à savoir qui ne viennent pas de l'émail. Il est indispensable ensuite de mesurer l'épaisseur de celui-ci avant, au cours et après la manipulation afin d'estimer l'atténuation des doses beta β tant interne, c'est-à-dire liée aux radioéléments propres à l'émail mais également ceux, issus des radioéléments du sédiment.

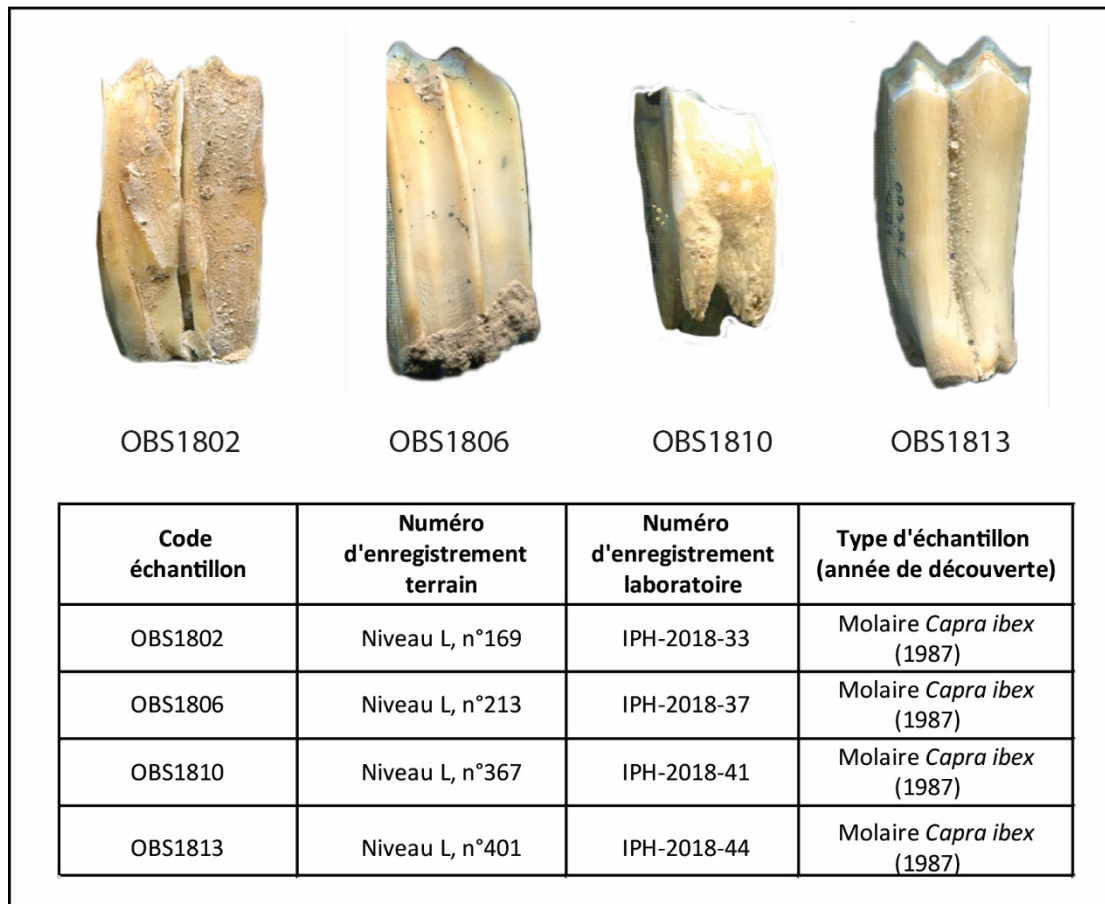
L'échantillon d'émail est ensuite broyé mécaniquement, puis tamisé. La fraction 100-200 μm récupérée lors de ce tamisage est séparée en différents aliquotes qui sont irradiées, sauf un correspondant à l'échantillon naturel, à l'aide d'une source gamma qui est en général du cobalt (^{60}Co). Les intensités ESR de ses aliquotes et de l'aliquote « naturelle » non irradiée artificiellement sont ensuite mesurées avec un spectromètre ESR et les paléodoses sont déterminées à partir des courbes de croissance intensités/doses ainsi obtenues (Figure 1B).

Les activités des différents radionucléides présents dans les tissus dentaires, émail, dentine, ciment, (essentiellement ^{238}U , ^{226}Ra et ^{222}Rn) sont mesurées par spectrométrie γ , puis ils sont analysés par ICP-Q-MS, ce qui permet d'obtenir les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$, indispensables au calcul des facteurs d'incorporation pour chacun d'entre eux. Cette double analyse permet également d'estimer, en croisant les données ICP-MS et gamma, les éventuelles fuites de radium et radon, éléments très mobiles dont les descendants sont d'importants émetteurs α , β , γ . Les activités des différents radionucléides contenus dans le sédiment entourant les échantillons sont également mesurées par spectrométrie γ , alors que la teneur en eau des sédiments est mesurée par séchage à l'étuve durant une semaine. Des mesures dosimétriques sont réalisées directement sur le site pour tenir compte de l'éventuelle hétérogénéité de l'environnement sédimentaire et de la configuration des couches contenant les échantillons datés.

Enfin les âges ESR/U-Th, les différentes contributions à la dose annuelle et les paramètres d'incorporation de l'uranium pour chaque tissu dentaire sont calculés, en utilisant les teneurs en radioéléments des sédiments associés grâce à des facteurs de conversion teneurs-doses.

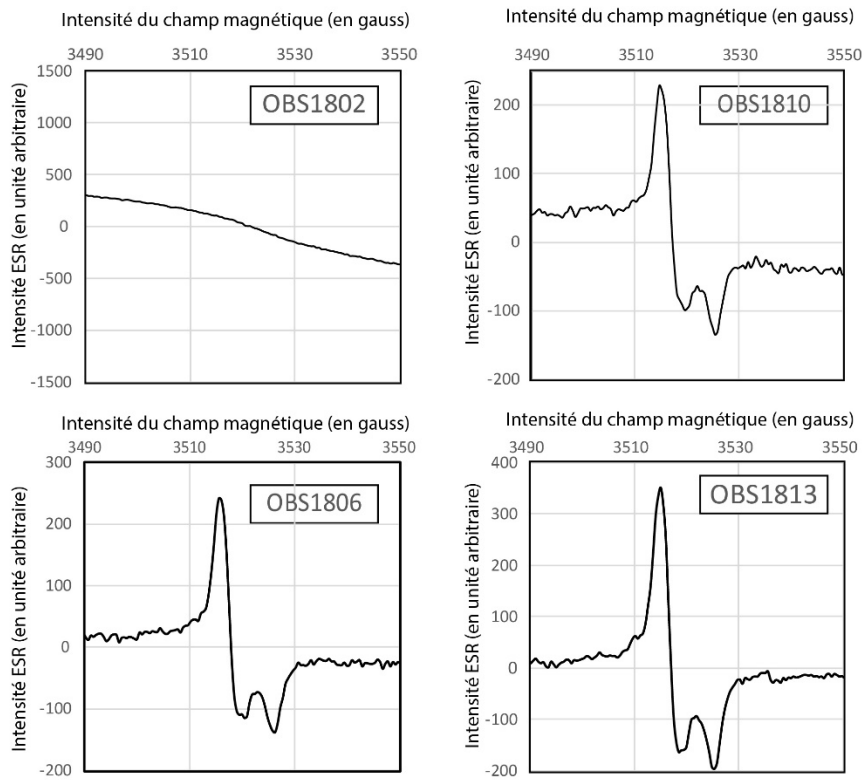
RECHERCHES EN COURS

Quatre dents de bouquetin de la grotte de l'Observatoire issues des collections du Musée d'Anthropologie Préhistorique de Monaco ont été sélectionnées pour être analysées par ESR/U-Th selon le protocole décrit précédemment (Figure 3).



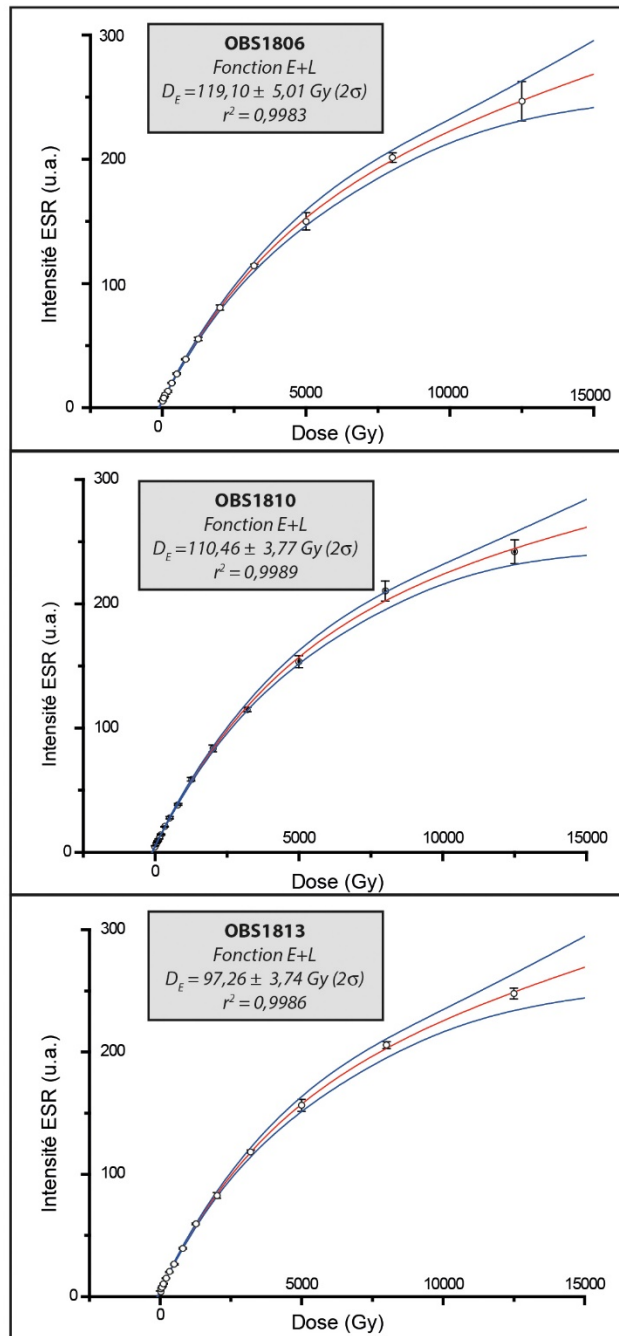
(Figure 3)

Les analyses ESR de l'émail des dents ont été réalisées et, si trois des échantillons présentent un signal ESR classique de l'hydroxyapatite (phosphate, constituant principal de l'émail dentaire), le spectre ESR du quatrième émail (OBS1802) est complètement atypique (Figure 4) et ne peut en première approximation pas être utilisé à des fins géochronologiques. Des analyses complémentaires spécifiques seront réalisées sur cet échantillon afin de déterminer la nature du signal ESR observé ou, si en tout état de cause, un signal beaucoup plus large ne se superpose pas au signal de datation. Dans le cas d'un signal postérieur, nous testerons la possibilité de l'utiliser pour estimer l'âge d'un événement qui contrairement aux trois autres dents ne sera alors par la formation de la dent mais qui sera postérieur à la mort de l'animal, ayant effacé le signal naturel de l'hydroxyapatite dentaire pour le remplacer par celui observé aujourd'hui dont nous ne connaissons pas encore les caractéristiques.



(Figure 4)

Pour les trois autres dents, l'application de la méthode de l'addition présentée plus haut a permis de déterminer la paléodose des échantillons (Figure 5). Celles-ci sont assez homogènes comprises entre 95 et 120 grays.



(Figure 5)

En parallèle, les analyses U-Th par Q-ICP-MS des différents tissus dentaires ont débuté et sont en cours de réalisation au Musée de l'Homme. Le tableau 1 montre les teneurs et les rapports isotopiques obtenus pour les dentines. La teneur en uranium est très homogène et varie entre 10,2 et 11,3 ppm. Une analyse de ciment a également été réalisée sur la dent OBS1810 et donne une valeur de 10,5 ppm d'uranium. De même, les rapports isotopiques sont extrêmement homogènes et sont compris entre 1,100 et 1,124 pour le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, et varient entre 0,456 et 0,530 pour le rapport d'âge $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Pour les échantillons d'émail, maintenant que les paléodoses ont été calculées, la prochaine étape consistera à les analyser par les séries de l'uranium qui sont destructives.

(Tableau 1)

Echantillon	Type	^{238}U (ppb)	^{232}Th (ppb)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Obs1802d	dentine	10182,5 ± 203,8	3,8 ± 0,1	1,100 ± 0,022	0,456 ± 0,010	0,501 ± 0,011	4137 ± 47
Obs1806d	dentine	10805,6 214,3	7,7 ± 0,3	1,124 ± 0,022	0,530 ± 0,011	0,595 ± 0,012	2547 ± 26
Obs1810d	dentine	11354,2 233,8	3,8 ± 0,1	1,123 ± 0,023	0,489 ± 0,010	0,549 ± 0,011	5066 ± 53
Obs1810c	cément	10519,1 217,2	35,5 ± 1,3	1,117 ± 0,023	0,529 ± 0,011	0,591 ± 0,012	536 ± 5

Il conviendra ensuite de déterminer le débit de dose auquel les échantillons ont été soumis annuellement. Pour cela, la teneur en radioéléments d'échantillons de sédiment provenant des couches dans lesquelles les dents ont été prélevées doit être déterminée et des mesures de dosimétrie *in situ* seront effectuées dans les couches ou à proximité immédiate du lieu de découverte de celles-ci. Il sera alors possible d'estimer l'âge de ces fossiles en combinant les données U-Th et les données ESR comme expliqué précédemment.

CONCLUSIONS

Dans le cadre de la collaboration établie entre le Musée d'Anthropologie Préhistorique de Monaco et le Muséum national d'histoire naturelle depuis de nombreuses années, une tentative de datation des niveaux acheuléens de la grotte de l'Observatoire, un site préhistorique majeur de la principauté, est en cours de réalisation. Les dents d'animaux analysées par ESR/U-Th dans ce contexte sont contemporaines des périodes d'occupation humaine et les âges obtenus apporteront de précieuses informations sur la chronologie de ce site et sur la temporalité de la présence humaine.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier madame Elena Rossoni-Notter et monsieur Olivier Notter qui ont su entretenir et relancer la collaboration entre nos deux institutions. Madame Suzanne Simone est à l'origine de cette collaboration, qu'elle en soit remerciée ainsi que monsieur Patrick Michel qui a été d'une aide précieuse dans l'explication des sites analysés comme Aldène. Nous avons une pensée reconnaissante et affectueuse pour notre Professeur monsieur Yuji Yokoyama et une pensée amicale pour Corinne Crovetto et Jean Gagnepain, trop vite disparus, qui furent des amis extraordinaires de gentillesse, d'intelligence et de fidélité.

BIBLIOGRAPHIE

Bahain J.J., Falguères C., Voinchet P., Duval M., Dolo J.M., Despriée J., Garcia T. Tissoux H. (2007). Electron Spin Resonance (ESR) dating of some European late Lower Pleistocene sites. *Quaternaire*, 18, 175-186.

Falguères C. (1986). Datations de sites acheuléens et moustériens du midi méditerranéen par la méthode de résonance de spin électronique, Thèse du Muséum national d'histoire naturelle, Paris, 173 pages, non publiée.

Falguères C., Ajaja O., Laurent M., Bahain J.J. (1991). Datation de la grotte d'Aldène (Cesseras, Hérault). Comparaison par les méthodes du déséquilibre des familles de l'uranium et de la résonance de spin électronique. *Bull. Musée d'Anthrop. Préhist. de Monaco*, 34, 17-27.

Falguères C., Bahain J.J. (2002). La datation par résonance paramagnétique électronique (RPE). In : *Géologie de la Préhistoire., Méthodes, techniques, applications*, J.-C. Miskovsky ed.,. Géopré, Seconde édition, 1273-1296.

Gagnepain J., 1996 : Etude magnétostratigraphique de sites du Pléistocène inférieur et moyen des Alpes-Maritimes et d'Italie : Grotte du Vallonnet, Marina Airport, Ca' Belvedere di Monte Poggiolo, Isernia la Pineta, Venosa Loreto. Thèse de Doctorat du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France, 3 vol., 968 p.

Grün R., Schwarcz H.P., Chadam J., (1988). ESR dating of tooth enamel: coupled correction for U-uptake and U-series disequilibrium. *Nuclear Tracks*, 14, 237-241.

Ikeya M. (1993). *New applications of Electron Spin Resonance: Dating, dosimetry and microscopy*. World Scientific, Singapore, 500 pages.

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

Ledru M.P. (1987). Mémoire de DEA, Muséum national d'histoire naturelle, Paris, non publié.

Piperno M., Mallegni F., Yokoyama Y. (1990). Découverte d'un fémur humain dans les niveaux acheuléens de Notarchirico (Venosa, Basilicata, Italie), *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie II*: 1097–1102.

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

Shen G. (1985). Datation des planchers stalagmitiques de sites acheuléens en Europe par les méthodes des déséquilibres des familles de l'uranium et contribution méthodologique. Thèse d'Etat Université Paris VI. 162 pages, non publiée.

Shen G. (1986). Research notes and applications reports U-series dating of the deposits from the Prince Cave, Northern Italy. *Archaeometry*, 28, 2, 179-184.