Métrologie du carbone 14 : l'état de l'art

Marc Fournier
IRSN/LMRE

Introduction

Le carbone14 est un radio-isotope d'émission Bêta pure, d'énergie maximum 156,4 keV, de période de 5730 ± 40 ans [1], d'origine naturelle [2]. La première application de la mesure a été la datation [3,4]. Pour exprimer la quantité de carbone14 d'un échantillon, différentes unités peuvent être utilisées. La détection de cette émission Bêta peut s'effectuer par un compteur proportionnel à gaz [5] ou par scintillation liquide [6]. L'abondance isotopique de cet élément peut être quantifiée par la spectrométrie de masse accélérée. L'utilisation du compteur proportionnel à gaz est limitée aux laboratoires disposant encore de personnel qualifié en électronique, ces instruments n'étant plus fabriqués pour la commercialisation depuis au moins 1984. L'utilisation de la scintillation liquide est la plus répandue, les fabricants proposant des gammes d'instruments suivies dans le temps.
Les installations de spectrométrie de masse accélérée sont rares, en raison des coûts d'installation et d'entretien.
Il n'existe pas d'échantillons de l'environnement certifiés pour leur teneur en carbone14. Il existe un matériau de référence (acide oxalique), distribué par le NIST.

I Les unités utilisées

L'expression usuelle de l'activité en carbone14 pour les études d'environnement est le **B**ec**q**uerel par **k**ilo**g**ramme de **C**arbone *(*Bq.kg^{-1} C).
Avant 1977, les données sont exprimées sous des formes propres à chaque auteur. Il est nécessaire de reprendre avec attention les notations utilisées et les principes de calcul (période, correction isotopique). Depuis 1977 [7], plusieurs notations définies peuvent être rencontrées dans la littérature.

I-1 Les notations sous forme d'âge

L'année 1950 est considérée comme l'année de référence pour les datations par le ^{14}C :

$$1950 \text{ AD} = 0 \text{ cal B.P.}$$

Le rapport isotopique $\delta^{13}C/^{12}C$ de référence est fixé à -25 $^{0}/_{00}$ dans l'échelle PDB (Pee Dee *Belemnita americana*) et l'activité de référence est fixée à A_0 = 13,56 dpm.g^{-1} carbone. Cette activité de 0,226 Bq.g^{-1} carbone ou 226 Bq.kg^{-1} carbone correspond aussi à « 100 % moderne ».
Pour comparer les âges des objets issus des différents compartiments (atmosphère, océans, sols, végétation,...), les activités sont corrigées en fonction de l'abondance isotopique en ^{13}C, par rapport à la référence, suivant la formule :

$$An = A\,(1 - (2\,(25 + \delta_{PDB}\ {}^{13}C/{}^{12}C\,)\,/\,1000\,))$$
$$t = 8033 \ln (A_0 / An)$$

où :

- An : activité normalisée, exprimée en **d**ésintégration **p**ar **m**inute
- A : activité mesurée, exprimée en **d**ésintégration **p**ar **m**inute
- A_0 : activité de référence, exprimée en **d**ésintégration **p**ar **m**inute (ou en Becquerel)
- t : temps écoulé, exprimé en **a**nnée (la période utilisée dans ce calcul est 5568±30 ans)

Si la notation est exprimée en années, du type 1500 ± 50 B.P., il s'agit de l'âge apparent obtenu après correction isotopique et la valeur $\delta_{PDB}\ {}^{13}C/{}^{12}C$ est associée systématiquement.
Si l'âge est exprimé par un résultat du type 1500 ± 50 cal B.P., il s'agit d'une interprétation de l'âge par rapport à 1950, par l'utilisation de courbes de calibration [8]. Cette forme de résultat ne permet pas de retrouver l'activité de l'échantillon.
Enfin l'activité peut être exprimée en « Pour mille » :
$d^{14}C = (A - A_0) / 1000$, sans correction isotopique
$D^{14}C = (An - A_0) / 1000$, avec correction isotopique.

I-2 Les notations pour les études géochimiques

Dans le cas des études géochimiques, cinq formes conventionnelles sont retenues :
« Absolu pour cent moderne »:

$$pM = (An / (A_0\ e^{?(y - 1950)})) \times 100 \text{ en } \%$$

« En $^0/_{00}$ » :

$$\delta^{14}C = ((A / (A_0\ e^{\lambda(y - 1950)})) - 1) \times 1000$$

$$\delta^{14}C = ((A\ e^{\lambda(1950 - p)}) / A_0) - 1) \times 1000$$

$$\Delta^{14}C = ((An / (A_0\ e^{\lambda(y - 1950)})) - 1) \times 1000$$

$$\Delta^{14}C = ((An\ e^{\lambda(1950 - p)}) / A_0) - 1) \times 1000$$

où : $\lambda = 1 / 8267$ ans^{-1} ; y est l'année de mesure, p est l'année de prélèvement.

II Mesurage du carbone14

II-1 Scintillation liquide

Par scintillation liquide, il est possible de mesurer le carbone 14 sous différentes formes chimiques : carbonates en suspension, formes dissoutes dans l'eau (comptage direct), carbamates (méthodes d'absorption), méthanol, benzène. Les meilleures limites de détection sont atteintes en utilisant la synthèse de benzène. Pour les études concernant l'environnement, les activités à mesurer se répartissent de quelques Bq.kg^{-1} C à 1500 Bq.kg^{-1} C ou plus. Le système naturel présente des valeurs de quelques Bq.kg^{-1} C à environ 250 Bq.kg^{-1} C. La méthode de mesure par le benzène permet de couvrir la totalité du domaine des études concernant l'environnement. Les méthodes par absorption permettent de mesurer les valeurs supérieures à 30 Bq.kg^{-1} C et de traiter un nombre d'échantillons important.

II-1-1 Méthode par synthèse de benzène

Les principes sont publiés et appliqués depuis 1961 [9,10,11,12,13]. Le mesurage par scintillation liquide du benzène formé à partir du carbone de l'échantillon est une méthode reconnue, adoptée par des laboratoires spécialisés ayant une grande exigence de précision. Un site Internet [14] consacré au carbone14 recense quelques-uns de ces laboratoires. La robustesse de cette méthode a été éprouvée au cours des comparaisons inter-laboratoires.

A) Transformation de l'échantillon
En routine, la teneur en carbone de la prise d'essai doit être comprise entre 1 g et 4 g, pour une prise d'essai d'environ 10 g. Le temps nécessaire entre le début de l'opération (combustion) et la récupération du benzène est de 24 heures.
Le carbone est extrait de l'échantillon sous la forme de gaz carbonique. Cette extraction est réalisée par une combustion en bombe (échantillons de teneur en carbone supérieure à 10 %) ou par attaque acide (carbonates). Les échantillons pauvres en carbone doivent subir une combustion sous oxygène pur, ce qui allonge la durée des opérations. Le gaz carbonique est réduit sur du lithium présent en excès, à une température d'au moins 650°C, en carbure de lithium. L'hydrolyse du carbure de lithium libère de l'acétylène, et de l'hydrogène généré par la présence de l'excès de lithium. L'hydrogène est évacué et l'acétylène est trimérisée en benzène avec un catalyseur.
Pour la combustion par bombe, la détente s'effectue de 8 bars au vide, avec condensation du gaz carbonique dans des pièges refroidis à l'azote liquide avec pompage de l'oxygène en excès par une pompe à vide à deux étages munie d'un fluide adapté.
Les traces de vapeur d'eau sont condensées dans des pièges refroidis par un mélange acétone/glace carbonique.
Pour la réduction en carbure de lithium, le transfert des gaz s'effectue par consommation du gaz carbonique au niveau du lithium au cours de la réaction de carburation.
Pour l'hydrolyse et la trimérisation, les transferts de gaz sont réalisés par des piégeages à l'azote liquide.
Les catalyseurs proposés sont à base d'oxyde de chrome [15] ou d'oxyde de vanadium [16]. Ce sont des catalyseurs régénérables.

B) Mesurage
Les flacons de benzène synthétisé sont conservés au congélateur jusqu'au comptage. Les benzènes issus des échantillons marins et de précipitations par carbonate de baryum sont susceptibles de contenir du radon. Par précaution, ils peuvent être conservés 6 à 8 semaines avant le comptage.

Les flacons de comptage sont sélectionnés : dans un groupe de comptage, ils présentent les mêmes caractéristiques de bruit de fond et de quenching.
Les propriétés chimiques et optiques du benzène permettent son utilisation comme solvant des agents scintillants [17].
Les opérations de remplissage du flacon de comptage ont lieu sur une balance au 1/10 ou au 1/100 mg : ajout des scintillants en poudre, transfert du benzène synthétisé, complément éventuel en benzène dépourvu d'activité en ^{14}C pour obtenir la même quantité de benzène dans les flacons d'un groupe de comptage.
Le « blanc» utilisé pour la mesure du mouvement propre est un benzène pour spectroscopie, dépourvu d'activité en ^{14}C. La limite de détection pour des comptages de 10 cycles de 100 minutes est de l'ordre de 1 $Bq.kg^{-1}$ C, pour une quantité de 3,5 g de benzène.

C) Expression des résultats
La mesure de benzène par scintillation liquide est une mesure d'activité dont le résultat s'exprime directement en $Bq.kg^{-1}$ C. La précision est typiquement de l'ordre de 2 à 3 %.
L'expression sous forme de $Bq.kg^{-1}$ échantillon nécessite la détermination de la teneur en carbone de l'échantillon sec ou frais.

II-1- 2 Méthode par absorption

Il est possible d'utiliser des méthodes manuelles d'extraction du carbone sous forme de gaz carbonique [18,19,20,21] ou des appareils de type « Oxidiser » [22]. Les absorbants utilisés pour l'absorption du gaz carbonique sont des amides quaternaires en solution dans des solvants. Pour le comptage, il est nécessaire d'ajouter un liquide scintillant.

A) Transformation de l'échantillon
La teneur en carbone de la prise d'essai est limité la capacité d'absorption. La prise d'essai est de l'ordre de 0,1 à 0,5 ml pour les liquides et de 0,25 à 0,75 g pour les solides organiques de l'environnement. Le temps nécessaire entre le début de l'opération (combustion) et la récupération du flacon préparé est de l'ordre de 10 minutes.
Les rendements d'absorption et de piégeage sont à déterminer en fonction de chaque matrice et de la quantité de prise d'essai.

B) Mesurage
Les absorbants utilisés pour l'absorption du gaz carbonique présentent des mélanges instables à moyen terme avec les scintillants. D'autre part, ces mélanges sont sujets à des phénomènes de chimiluminescence. Il est donc nécessaire de refroidir à l'obscurité les flacons avant le comptage, et réaliser le comptage sur des temps relativement courts (180 à 300 minutes).
Différentes méthodes peuvent être utilisées pour tracer la courbe d'efficacité de l'analyseur en fonction du phénomène d'affaiblissement lumineux ou quenching (document CETAMA GT31 en cours de rédaction).
Le « blanc» utilisé pour la mesure du mouvement propre est réalisé avec l'ensemble des réactifs utilisés. La limite de détection sur un analyseur de type « très bas bruit de fond » pour un comptage de 180 minutes et une prise d'essai de 0,5 g. est de l'ordre de 35 Bq.kg d'échantillon sec.

C) Expression des résultats
La mesure de carbamates par scintillation liquide est une mesure d'activité dont le résultat s'exprime directement en $Bq.kg^{-1}$ d'échantillon. La précision est de l'ordre de 10 % à 15 %. L'expression sous forme de $Bq.kg^{-1}$ C nécessite la détermination de la teneur en carbone de l'échantillon sec ou frais.

II-2 Spectrométrie de masse accélérée

L'application de la spectrométrie de masse accélérée à la mesure du carbone14 [23,24] permet d'utiliser des prises d'essai de petite masse [25]. Un laboratoire de SMA dédié à la mesure de faibles et très faibles activités a la nécessité d'éviter de mesurer des activités supérieures à « l'ambiant » (moins de 400 $Bq.kg^{-1}C$). Le contrôle d'une éventuelle pollution est systématique, mais les moyens à appliquer pour remédier à une éventuelle pollution sont lourds, et reportés en terme de frais sur le client.

II-2-1 Transformation de l'échantillon

A titre indicatif, la taille de la prise d'essai doit être suffisante pour contenir environ 10 à 100 mg de carbone.
Pour certaines installations, à titre exceptionnel, la quantité de carbone peut être de l'ordre de quelques dizaines de µg.
L'extraction du carbone de la prise d'essai sous forme de gaz carbonique est réalisée dans des systèmes sous vide (de préférence en vide secondaire). Le gaz carbonique est purifié, puis conditionné dans des récipients sous pression.
L'étape finale de "graphitisation" et de pastillage de la cible (entièrement automatisable) est de préférence confiée au laboratoire de SMA pour des raisons techniques impératives de reproductibilité des cibles. La "graphitisation" peut être réalisée par une réduction du gaz carbonique en présence de limaille de fer avec de l'hydrogène, à une température d'environ 850°C.

II-2-2 Mesurage

Différents types d'instruments sont utilisés, parfois également pour d'autres radio-isotopes [26].
La cible de graphite est soumise à une ionisation. Les ions sont injectés, puis accélérés, séparés et recueillis dans différents types de détecteurs.
Deux constructeurs commercialisent actuellement des machines dédiées à la mesure du carbone14.

II-2-3 Expression des résultats

Un résultat par SMA est une mesure d'abondance isotopique, sous la forme d'un rapport de masse. Le mesurage par SMA offre la plus grande précision possible actuellement : l'incertitude associée à l'activité est de l'ordre de 0,5 % à 1 %. Le résultat peut être fourni en $\Delta\ ^{0}/_{00}$ (avec une normalisation implicite par rapport à un rapport isotopique $\delta_{PDB}\ ^{13}C/^{12}C = -\ 25\ ^{0}/_{00}$ PDB) ou en âge BP (avec une normalisation implicite par rapport à un rapport isotopique $\delta_{PDB}\ ^{13}C/^{12}C = -\ 25\ ^{0}/_{00}$). L'expression sous la forme d'une activité en $Bq.kg^{-1}$ C est possible, en utilisant l'activité de référence en carbone14 (année 1950) et en connaissant le $\delta_{PDB}\ ^{13}C/^{12}C$ du graphite de la cible correspondant à l'échantillon. L'expression sous forme de $Bq.kg^{-1}$ échantillon nécessite la détermination de la teneur en carbone de l'échantillon sec ou frais.

III Les matériaux de référence

Il n'existe pas d'échantillons de l'environnement certifiés pour leur teneur en carbone14. Il existe un matériau de référence (acide oxalique SRM 4990-C), distribué par le NIST. Par ailleurs, il est possible de se procurer des solutions à teneur certifiée en carbone14.
Pour valider et contrôler les méthodes mises en oeuvre, les laboratoires utilisent les matrices distribuées par l'AIEA pour la comparaison inter-laboratoires carbone14 de 1990, celles des comparaisons inter-laboratoires TIRI de 1994 et FIRI de 1999.

III-1 Acide oxalique SRM 4990-C

L'utilisation de l'acide oxalique comme matériau de référence exige de disposer d'un matériel pour l'oxydation par voie humide, et de réaliser la mesure du $\delta_{PDB}\ ^{13}C/^{12}C$ du gaz carbonique obtenu en raison du fractionnement isotopique pouvant accompagner la réaction d'oxydation. Ce matériau n'est pas certifié en activité.
A la suite de comparaisons inter-laboratoire [27,28], il résulte que l'activité normalisée An pour un $\delta_{PDB}\ ^{13}C/^{12}C = -\ 25\ ^{0}/_{00}$ est de : 0,7459 x (14,27 $\pm$ 0,07) **dpm,** soit An = 10,64 $\pm$ 0,05 **dpm.**

III-2 Les matériaux des comparaisons inter-laboratoire

Ces matériaux sont essentiellement destinés aux laboratoires réalisant des datations [29,30,31]. Ils sont peu utilisables par des laboratoires destinés aux mesures dans l'environnement.

Conclusion

L'échantillon, et la prise d'essai qui en est faite, doit être représentatif de ce qui est mesuré. Les méthodes utilisant de grandes prises d'essai (plusieurs grammes) permettent une certaine homogénéisation. La méthode par absorption nécessite une homogénéisation de l'échantillon, à la fois pour une bonne combustion et pour une bonne représentativité (broyage à environ 100µ). La méthode par spectrométrie de masse accélérée permet de travailler sur des phases bien identifiées. La faiblesse de la prise d'essai peut conduire à une faible reproductibilité et /ou répétabilité, dès lors que l'échantillon présente des éléments d'activité en carbone14 différentes.
Une tentative de proposition de matériel d'activité certifiée n'a pas eu de suite [32]. Une comparaison CETAMA sur des matrices de l'environnement est en cours.

Références

[1] Godwin H, 1962, Half-life of radiocarbon, Nature, v.195, 984
[2] Libby W.F., 1946, Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation, Phys.Rev., v.69, 671-672
[3] Arnold J.R., Libby W.F., 1949, Age determinations by radiocarbon content : Checks with samples of known age, Science, v.110, 678-680
[4] Libby W.F., 1952, Radiocarbon dating, University of Chicago Press, 124pp
[5] Barker H., 1953, Radiocarbon dating ; large scale preparation of acetylene from organic material, Nature, v.172, 631-632
[6] Anonymous, 1961, Benzene synthesis aids C^{14} dating, Chem.Eng.News, v.39, 41, 48
[7] Stuiver M., Polach H.A., 1977, Discussion Reporting ^{14}C Data, Radiocarbon, v.19, 3, 355-363
[8] INTCAL98 : Calibration Issue, Radiocarbon, v 40, 3, 1998
[9] Tamers M.A., Stipp J.J., Collier J., 1961, High sensitivity detection of naturally occurring radiocarbon-i : chemistry of the counting sample, Geochim.Cosmochim.Acta, v.24, 266-276
[10] Noakes J.E., Isbell A.F., Stipp J.J., Hood D.W., 1962, Conversion of carbon dioxide to benzene for liquid scintillation counting, Am.Geophys.Union Trans., v.42, 2, 226
[11] Noakes J.E., Isbell A.F., Stipp J.J., Hood D.W., 1963, Benzene synthesis by low temperature catalysis for radiocarbon dating, Geochim.Cosmochim.Acta, v.27, 797-804
[12] Léger .C, Tamers M.A., 1963, The counting of naturally occurring radiocarbon in the form of benzene in a liquid scintillation counter, Int.Jour.Applied Radiation and Isotopes, v.14, 65-70
[13] Fontes J.-Ch., 1971, Un ensemble destiné à la mesure de l'activité du radiocarbone naturel par scintillation liquide, Rev.Géog.Phys.Géol.Dyn., (2), v.13, 67-86
[14] http://www.radiocarbon.org
[15] Becker-Heidmann P., Hiller A., Hofmann J., 1995, Influence of chromium endowment and surface area of silica-alumina catalysts and of reaction conditions on benzene synthesis, Radiocarbon, 1995, v. 37, 2, 717-725
[16] Enerson T.B., Haas H., Zarrabi K., Titus R.L., 1998, Comparison of vanadium oxide catalysts for synthesis of benzene : benzene purity, yields and reconditioning methods, Radiocarbon, v.40, 1, 167-175
[17] Anderson R., Cook G.T., 1991, Scintillation coktail optimisation for ^{14}C dating using the Packard 2000CA/LL and 2260XL, Radiocarbon, V.33, 1, 1-7
[18] Eichinger L., Rauert W., Salvamoser J., Wolf M., 1980, Large-volume liquid scintillation counting of carbon-14, Radiocarbon, v.22, 2, 417-427
[19] Aravena R., Drimmie R.R., Qureshi R.M., McNeely R., Fabris S., 1989, New possibilities for 14C measurements by liquid scintillation counting, Radiocarbon, v.31, 3, 387-392
[20] Information Report, 1995, Tree ring ^{14}C analysis in the vicinity of Darlington NGD, Ontario Hydro Nuclear, ESD-HPD-95-10
[21] Nair R.A., Sinha U.K., Joseph T.B., Rao S.M., 1995, Radiocarbon dating up to 37,000 years using CO_2 absorption technique, Nucl.Geophys., v.9, 3, 263-268
[22] Fournier M.., Henry A., Loyen J., 1999, Oxidiser et benzène : deux méthodes de mesurage du ^{14}C, Journées Techniques CETAM : Mesures et analyses dans les matrices environnementales et biologiques, 14-15 septembre INSTN/Cadarache, CD-ROM
[23] Purser K.H., et al., 1977, An attempt to detect stable N^- ions from a sputter ion source and some implications of the results for the design of tandems for ultra-sensitive carbon analysis, Rev.Phys.Appl., v 12,1487-1492
[24] Bennet C.L., et al., 1977, Radiocarbon dating with electrostatic accelerators : negative ions provide the key, Science, v 198,508-510

[25] Bennet C.L., et al., 1978, Radiocarbon dating with electrostatic accelerators : dating milligram samples, Science, v 201,345-347
[26] Gove H.E., 2000, Some comments on accelerator mass spectrometry, Radiocarbon, v. 42, 1, 127-135
[27] Stuiver M., 1980, Workshop on ^{14}C data reporting, Radiocarbon, v.22, 3, 964-966
[28] Stuiver M., 1983, International agreements and the use of the new oxalic acid standard, Radiocarbon, v.25, 2, 793-795
[29] Rozanski K., et al, 1992, The IAEA ^{14}C intercomparison exercise 1990, Radiocarbon, v. 34, 3, 506-519
[30] Gulliksen S, Scott M., 1995, Report of the TIRI workshop, Radiocarbon, v. 37, 2, 820-821
[31] FIRI : document provisoire, http://www.radiocarbon.org/Announcements/FIRI-results.html
[32] Polach H., 1989, ^{14}CARE, Radiocarbon, v 31, 3, 422-430