This document was produced
by scanning the original publication.

Ce document est le produit d'une
numérisation par balayage
de la publication originale.

Geological Survey of Canada
Commission géologique du Canada

ÉTUDE 84-24

LE LABORATOIRE DE DATATION AU RADIOCARBONE DE LA COMMISSION GÉOLOGIQUE DU CANADA

J.A. Lowdon

Canada

1986

Commission géologique du Canada
Étude 84-24

LE LABORATOIRE DE DATATION AU RADIOCARBONE DE LA COMMISSION GÉOLOGIQUE DU CANADA

J.A. Lowdon

1986

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1986

En vente au Canada par l'entremise de nos

agents libraires agrées et autres librairies

ou par la poste au

Centre d'édition du gouvernement du Canada
Approvisionnements et Services Canada
Ottawa, Canada K1A 0S9

et aussi aux:

Bureaux de la Commission géologique du Canada,

601, rue Booth,
Ottawa, K1A 0E8

3303-33rd Street N.W.,
Calgary (Alberta) T2L 2A7

Un exemplaire en consignation de la présente publication est également disponible dans les bibliothèques publiques à travers le Canada.

N° de catalogue M44-84/24F Canada: $4.00
ISBN 0-660-91772-6 Hors Canada: $4.80

Prix sujet à changement sans avis préalable

This publication also available in english

TABLE DES MATIÈRES

1 Résumé/Abstract

1 Introduction

2 Crédits

3 Historique du Laboratoire de datation au radiocarbone

3 Appareillage
3 Compteurs d'échantillons*
5 Bouclier du compteur
5 Appareillage électronique
10 Système de préparation et de purification des échantillons
14 Systèmes de remplissage du compteur

14 Préparation et mesure de l'échantillon
14 Caractérisation et traitement des échantillons
14 État exigé des échantillons
16 Préparation et purification du CO_2
16 Comptage de l'échantillon
17 Fond de gaz et activité étalon contemporaine (moderne)

17 Détermination de l'âge et erreur attribuée

19 Fractionnement isotopique

20 Conclusion

20 Références bibliographiques

Appendice

21 1. Liste des publications du Laboratoire de datation au radiocarbone, Commission géologique du Canada, 1962-1983.

Tableaux

11 1. Comparaison des résultats obtenus au moyen de différentes techniques de préparation d'échantillons d'os
14 2. Poids requis des échantillons à dater
17 3. Comparaison des résultats obtenus au moyen de différentes techniques de préparation
18 4. Comparaison des âges obtenus à différentes pressions dans le compteur de 5 litres

Illustrations

4 1. Coupe de l'extrémité de service du compteur de 2 litres
4 2. Coupe du compteur de 5 litres
6 3. Coupe du bouclier du compteur de radiocarbone
7 4. Vue de l'intérieur du "château"
8 5. Schéma électronique
9 6. Appareillage électronique
10 7. Enregistreur à bande Esterline-Angus
12 8. Système de préparation et de purification du gaz carbonique
13 9. Partie du système de purification du gaz
14 10. Systèmes de remplissage des compteurs

* Dans le texte, toutes les mesures sont exprimées en unités métriques suivant le système SI. Seules les dimensions des compteurs sont données en unités impériales, parce que ces appareils sont faits de matériaux qui sont encore vendus, offerts ou disponibles en mesures impériales.

LE LABORATOIRE DE DATATION AU RADIOCARBONE DE LA COMMISSION GÉOLOGIQUE DU CANADA

Résumé

Le Laboratoire de datation de la Commission géologique du Canada a commencé à faire des détermination au ^{14}C en 1961, au moyen d'un compteur proportionnel en cuivre de 2 litres rempli de CO_2. Ce compteur est habituellement maintenu à une pression de 2 atmosphères, sa limite maximale de datation étant d'approximativement 40 000 années au moyen du critère 4 σ.

Le Laboratoire a fait l'acquisition d'un compteur de 5 litres en 1964. La pression courante est de 1 atmosphère. On peut confirmer des âges atteignant à peu près 40 000 ans. Lorsque cette pression est portée à 4 atmosphères, il est possible de dater des échantillons de 54 000 ans.

Les matières organiques à dater sont brûlées au moyen d'un jet d'oxygène pur. Le CO_2 ainsi libéré est épuré en le faisant passer dans une série de produits chimiques et de circuits. La matière inorganique, par contre, est dissoute dans de l'acide phosphorique.

À la fin de 1983, le Laboratoire comptait à son actif 3 700 datations de divers types d'échantillons. De plus, depuis 1963, la Commission géologique a publié vingt-trois listes de dates.

Le Laboratoire effectue ainsi des datations par le ^{14}C d'échantillons dont on connaît déjà l'âge afin de confirmer la précision de la méthode et d'en apprendre plus sur la répartition et la migration dans le nature du ^{14}C naturel et synthétique.

Abstract

The Radiocarbon Dating Laboratory of the Geological Survey of Canada began routine ^{14}C age determinations in 1961 using a 2 litre copper, proportional counter and CO_2 as the counting gas. This counter is operated routinely at a pressure of 2 atmospheres where the maximum dating limit is approximately 40 000 years using the 4 σ criterion.

In 1964 a 5 litre counter was put into operation. Routinely this counter is operated at a pressure of 1 atmosphere where its dating limit is approximately 40 000 years. When operated at 4 atmospheres its age limit increases to about 54 000 years.

Organic samples are burned in a stream of oxygen and the CO_2 released is purified on passage through a series of chemicals and traps. Inorganic samples are dissolved in phosphoric acid.

Up to the end of 1983 more than 3700 age determinations have been carried out on various types of sample material. Since 1963 twenty-three Geological Survey of Canada Date Lists have been published.

The Laboratory also carries out a program of ^{14}C determinations of samples of known age for the purpose of assessing the accuracy of the method and learning more about the natural and man-made ^{14}C distribution and circulation in nature.

INTRODUCTION

La méthode de datation par le radiocarbone a été mise au point par W.F. Libby (1955) à l'Université de Chicago, à la fin des années 40.

Le mot "radiocarbone" s'emploie à propos de l'isotope radioactif naturel du carbone, le ^{14}C, qui possède un nombre de masse de 14 et une période radioactive de 5 730 ans (Godwin, 1962). Le ^{14}C naturel est produit uniquement par la réaction indirecte des rayons cosmiques provenant de l'espace extra-atmosphérique avec les couches supérieures de l'atmosphère terrestre, au-dessus d'environ 10 000 m d'altitude. Les rayons cosmiques, constitués essentiellement de protons et voyageant à de très grandes vitesses, pénètrent dans l'atmosphère et entrent en collision avec les noyaux des atomes qui constituent les gaz atmosphériques, provoquant ainsi la libération de neutrons. Le radiocarbone résulte de l'interaction de ces neutrons (h) et de l'azote de la haute atmosphère, suivant une réaction que l'on peut exprimer ainsi:

$$^{14}N + n \rightarrow {}^{14}C + {}^{1}H$$

Les atomes de ^{14}C auxquels cette réaction donne naissance s'oxydent en gaz carbonique radioactif ($^{14}CO_2$) au contact de l'oxygène atmosphérique; ce $^{14}CO_2$ se mélange avec le CO_2 ordinaire de l'atmosphère et participe alors au cycle normal du CO_2. Les plantes absorbent le CO_2 de l'air par le méca-

nisme de la photosynthèse, les animaux ingèrent ces végétaux, tandis que toute la vie marine est constamment alimentée en ^{14}C à la faveur des échanges entre l'atmosphère et les océans et autres étendues d'eau, les matières organiques en décomposition renvoient le CO_2 dans l'atmosphère, et le cycle recommence perpétuellement. Dès lors, tous les organismes vivants reflètent la concentration en ^{14}C du médium d'où ils tirent leur carbone. Quand un organisme meurt, il cesse d'assimiler du carbone, mais le ^{14}C déjà incorporé poursuit sa désintégration à un rythme fixe déterminé uniquement par sa constante de désintégration. La quantité de ^{14}C présent dans un spécimen peut être mesurée en laboratoire; en rapprochant cette valeur de la concentration en ^{14}C du spécimen vivant et en tenant compte de la constante de désintégration, il est possible de calculer le temps écoulé depuis la mort de l'organisme (âge donné par le radiocarbone). Pour établir la concentration en ^{14}C à l'âge zéro (c'est-à-dire avant la mort de l'organisme), on mesure la concentration naturelle d'un organisme vivant (ce qu'on appelle l'"étalon organique") et on suppose que l'organisme inconnu avait la même concentration en ^{14}C lorsqu'il était en vie.

La méthode de datation par le radiocarbone est donc fondée essentiellement sur la présomption de l'existence, depuis des milliers d'années, d'un taux constant de production et de distribution du ^{14}C dans les divers réservoirs de carbone échangeable (atmosphère, océans et autres étendues d'eau, organismes vivants ou matières organiques en décomposition) de la Terre. Si cette hypothèse est exacte, il existe actuellement un parfait équilibre entre le taux de désintégration des atomes de radiocarbone et le taux d'assimilation de nouveaux atomes de radiocarbone par toutes les matières qui interviennent dans le cycle de la vie. Par exemple, un arbre, ou n'importe quel autre organisme vivant, se trouve dans un état d'équilibre entre le rayonnement cosmique et le taux naturel de désintégration du radiocarbone tant qu'il demeure en vie. Certains perfectionnements apportés aux techniques de mesure par le radiocarbone ces dernières années ont démontré que l'hypothèse du taux de distribution et de production constant du ^{14}C n'était pas toujours vérifiée; cependant, les écarts ne sont pas suffisamment importants pour que nous puissions mettre en doute la valeur de cette méthode de datation.

Il existe deux phénomènes dus à l'action humaine qui influent sur la concentration naturelle du ^{14}C et qui méritent que l'on s'y attarde. Le premier est l'"effet Suess" (ainsi désigné d'après le nom du celui qui l'a découvert), également appelé "effet industriel". Il s'agit en fait de la dilution de la concentration du ^{14}C dans l'atmosphère sous l'effet de la production de quantités considérables de CO_2 "mort" (sans ^{14}C) consécutive à la combustion des combustibles fossiles (charbons et hydrocarbures) depuis le début de l'ère industrielle. On a calculé que l'activité du gaz carbonique de l'atmosphère a diminué d'environ 2 % à 3 % entre 1850 et 1950. Et cette dilution ce poursuit toujours. L'effet industriel fait paraître les spécimens morts au cours de cette période un peu plus vieux qu'ils ne le sont en réalité.

Le second phénomène provoqué par l'Homme résulte de l'essai des armes nucléaires. Lorsque des bombes nucléaires explosent dans les couches supérieures de l'atmosphère, les neutrons libérés produisent des atomes de radiocarbone qui s'introduisent alors dans le réservoir de carbone dynamique sous forme de $^{14}CO_2$. Au plus fort des essais nucléaires, en 1963-1964, on a pu observer dans l'hémisphère Nord des concentrations de ^{14}C supérieures d'environ 90 % à la normale (Lowdon et Dyck, 1974). En 1983, la concentration ne dépassait plus que d'environ 30 % les niveaux mesurés avant les essais et, depuis, elle a continué de baisser.

En résumé, la méthode de datation par le radiocarbone repose sur le fait que le ^{14}C est radioactif et, par conséquent, se désintègre. En se désintégrant, ^{14}C redevient ^{14}N avec émission d'une particule bêta (électron). Le taux de désintégration du ^{14}C est exprimé en termes de période radioactive, soit le temps qu'il faut à une matière pour perdre la moitié de sa radioactivité. Libby (1955) a estimé la période du radiocarbone à 5 568 ± 30 ans. Des déterminations plus récentes l'ont augmentée à 5 730 ± 40 ans. Cependant, pour plus de commodité, et par convention aussi, les auteurs retiennent la valeur de 5 568 ans dans leurs communications et leurs publications, sauf indication contraire.

Depuis les travaux de Libby, plus de 100 laboratoires de datation au radiocarbone ont vu le jour à travers le monde. Au début, on comptait les particules émises par du carbone solide et pur. De nos jours, tous les laboratoires convertissent leurs échantillons à dater sous forme gazeuse (gaz carbonique, méthane, acétylène ou éthane) ou liquide (benzène). Le comptage du gaz carbonique est encore la méthode la plus largement utilisée dans les laboratoires de datation au radiocarbone; il est suivi de près par le comptage du benzène par scintillation liquide.

Crédits

Le Laboratoire de datation au radiocarbone a été fondé par W. Dyck en 1959. Celui-ci l'a dirigé jusqu'en avril 1965, où j'ai alors pris la relève. Actuellement, le personnel du Laboratoire comprend aussi I.M. Robertson, arrivé en 1964, et Mme A.M. Telka, qui a commencé en 1980. M. J.E. Tremblay a travaillé au Laboratoire entre 1976 et 1980 en qualité de technicien, et Mme S. Chartrand y a occupé un poste de 1968 à 1976. M. D. Hodgkin a trouvé chez nous un emploi d'été à l'époque où il était encore aux études, pour être ensuite embauché à temps plein de 1967 à 1970. Plusieurs autres étudiants s'y sont d'ailleurs succédés durant la période estivale. J'aimerais adresser mes sincères remerciements à tous ces gens, pour l'aide consciencieuse qu'ils m'ont apportée au fil des ans. J'exprime également ma gratitude à feu A.G. Meilleur (chef, Section des services techniques, Division des laboratoires centraux et des services administratifs) et à ses adjoints, non seulement pour avoir contribué à la fabrication de tous les compteurs en usage au Laboratoire, mais aussi pour avoir rendu possible, grâce à leurs idées, le perfectionnement de ces appareils.

Le Laboratoire a publié jusqu'à présent vingt-trois listes de dates mesurées par le radiocarbone. À ce propos, je suis reconnaissant à Mlle G.V. Minning, Mme G. Mahony, M. R.J. Richardson et Mme J.A. Snider de l'aide qu'ils ont apportée à l'établissement de ces listes.

Finalement, l'auteur témoigne sa reconnaissance à W. Blake, Jr. (chef, Section de la paléoécologie et de la géochronologie), non seulement pour l'examen critique auquel il a soumis le manuscrit, mais aussi pour tout l'encouragement et l'appui qu'il a nous manifestés pendant toutes ces années.

HISTORIQUE DU LABORATOIRE DE DATATION AU RADIOCARBONE

C'est vers la fin de 1959 que le Laboratoire de datation au radiocarbone a vraiment commencer ses activités au sein de la Commission géologique du Canada. Dès le début de 1961, des datations de routine ont été faites au moyen d'un compteur proportionnel en cuivre de 2 litres utilisant le CO_2 comme gaz de comptage. En 1964, le Laboratoire a mis en service un compteur de 5 litres qui, sous une pression de quatre atmosphères, repousse la limite d'âge à 54 000 ans, comparativement à 40 000 ans pour le compteur de 2 litres-employé sous deux atmosphères et le compteur de 5 litres sous une atmosphère. Puis, en juin 1970, on a fabriqué et mis en service un appareil de 1 litre; cependant, ses mesures étant entachées d'une erreur considérable, on ne l'a jamais utilisé de façon régulière.

Jusqu'à la fin de 1983, plus de 3 700 déterminations ont été exécutées sur divers types d'échantillons. Depuis 1963, la Commission géologique à fait paraître vingt-trois listes de dates mesurées au radiocarbone. Les onze premières ont été d'abord publiées dans la revue *Radiocarbon*, puis reprises dans des rapports de la CGC. Les autres ont paru uniquement sous forme de rapports de la CGC.

Le Laboratoire poursuit également, en permanence, un programme de datation au radiocarbone d'échantillons d'âge connu, cela pour vérifier la précision de sa méthode et approfondir ses connaissances sur la distribution et la circulation naturelles et artificielles du ^{14}C dans la nature.

En 1969, il fut décidé que, pour tous les échantillons d'âge ^{14}C inférieur à 5 000 ans, on calculerait le rapport $^{13}C/^{12}C$, afin d'évaluer et, éventuellement, de corriger les effets du fractionnement des isotopes du carbone. Cette limite de 5 000 avait été fixéearbitrairement. Depuis 1971, toutefois, le rapport $^{13}C/^{12}C$ est déterminé selon les besoins, indépendamment de l'âge de l'échantillon.

Le présent document est en fait une mise à jour d'un rapport publié par Dyck (1967), qui fait état des changements importants survenus dans les méthodes et les appareils du Laboratoire depuis 1966.

APPAREILLAGE

Compteurs d'échantillons

Étant donné que le radiocarbone se présente dans la nature en concentrations très faibles (abondance dans l'atmosphère d'environ 10^{-10} %), on a besoin, pour le détecter, de techniques de mesure extrêmement sensibles. Cependant, il est également essentiel que la méthode choisie soit aussi simple, fiable et fidèle que possible. Le procédé le plus simple consiste à utiliser l'échantillon à l'état gazeux, comme sous forme de gaz carbonique; l'échantillon à mesurer est ainsi intégré dans la phase gazeuse du détecteur. Il est alors préférable d'employer un compteur de type proportionnel, dans lequel le gaz est maintenu à une pression aussi forte que possible.

Essentiellement, un compteur est constitué d'un cylindre (généralement en cuivre), scellé sous vide aux deux extrémités et traversé en son centre par un fil collecteur, qui fait office d'anode. En termes simples, quand on applique une différence de potentiel déterminée à l'anode, le gaz présent dans le compteur s'ionise et les produits de la désintégration du carbone radioactif (particules bêta) sont recueillis sur l'anode, amplifiés électroniquement et mesurés.

À la Commission géologique du Canada, le Laboratoire de datation au radiocarbone possède trois compteurs proportionnels en cuivre de 1, 2 et 5 litres respectivement. Le compteur de 2 litres fonctionne régulièrement sous une pression de deux atmosphères, et les deux autres, sous une atmosphère. À l'occasion, on utilise le compteur de 5 litres sous une forte pression (quatre atmosphères), ce qui permet de porter l'âge limite utile à environ 54 000 ans, comparativement à 40 000 ans pour le compteur de 2 litres sous deux atmosphères et le compteur de 5 litres sous une atmosphère, et à 25 000 ans pour le compteur de 1 litre sous une atmosphère.

Compteur de 2 litres

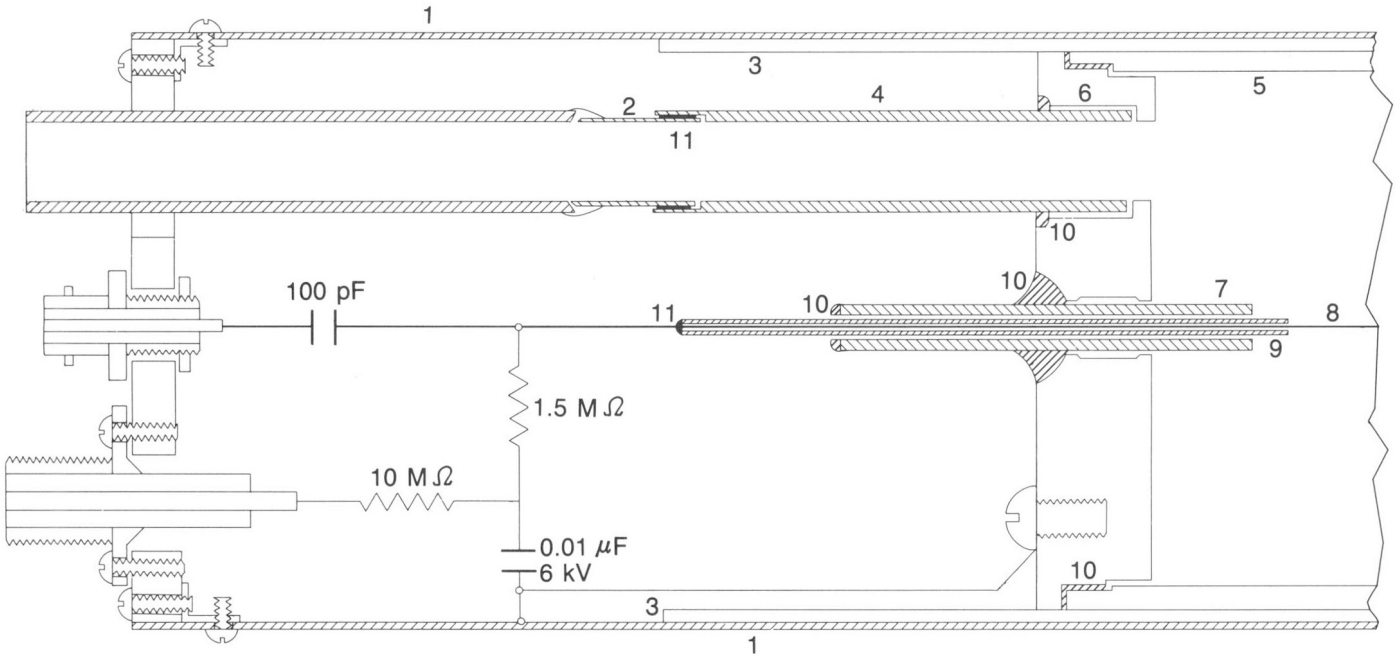
En 24 ans d'existence, le Laboratoire a utilisé trois compteurs de 2 litres de modèle identique. Le premier, mis en service en 1961, a fonctionné régulièrement jusqu'au printemps de 1971, lorsque, pour des raisons encore mystérieuses, il est tombé en panne; on ne s'en est plus servi depuis. Un deuxième compteur de 2 litres lui a succédé en août 1971. Il a été endommagé en décembre 1974 par la forte humidité engendrée par des problèmes de climatisation au Laboratoire de datation. En avril 1975, on en a mis en service un troisième exemplaire qui fonctionne régulièrement depuis.

On peut voir, à la figure 1, une coupe de l'extrémité de service du compteur de 2 litres. On a nettoyé la paroi intérieure en en réduisant l'épaisseur de 30 millièmes de pouce à la machine et en la rinçant à l'eau distillée et à l'acétone avant de l'assembler. L'assemblage doit s'effectuer le plus tôt possible après l'usinage, pour éviter de trop exposer les surfaces aux particules radioactives en suspension dans l'air. Les plaques terminales en cuivre et les isolateurs de quartz ont été fixés en place au moyen d'une colle "Araldite" (adhésif Walden W-103). Grâce à la couche de teflon de 1/16 po qui isole le tube cathodique du bouclier en acier inoxydable de 1/32 po, la cathode peut fonctionner en toute sécurité à des potentiels autres que celui du sol.

Le compteur de 2 litres fonctionne régulièrement sous une pression de deux atmosphères; l'âge limite est alors d'environ 40 000 ans si l'on utilise le critère de 4 sigmas.

Compteur de 5 litres

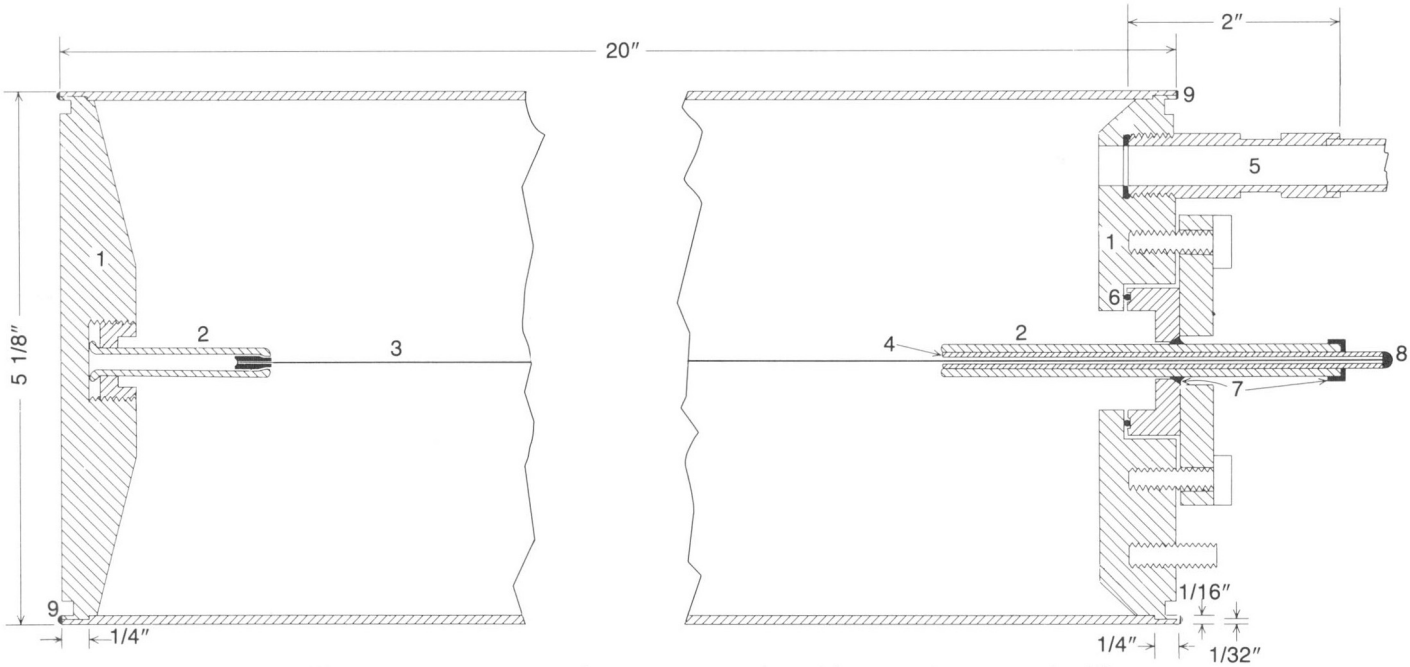
Après force essais et modifications, le Laboratoire a mis en service, en 1964, un compteur de 5 litres, conçu pour fonctionner sous des pressions pouvant atteindre 5 atmosphères. Cet appareil est encore couramment utilisé aujourd'hui. La



1. *Bouclier en acier inoxydable de 1/32″*
2. *1/2″ de kovar*
3. *1/16″ de teflon*
4. *Adaptation en laiton*
5. *Diamètre extérieur d'un tube en cuivre de 1/8″ d'épaisseur et 20″ de longueur*
6. *Plaque terminale de 3/4″*
7. *Quartz de 7 mm par 2 1/4″*
8. *Anode en acier inoxydable de 0.002″*
9. *Diamètre extérieur en cuivre de 1/8″*
10. *Colle époxy*
11. *Soudure tendre*

CGC

Figure 1. Coupe de l'extrémité de service du compteur de 2 litres.



1. *Plaque terminale en cuivre*
2. *Insolateur en quartz*
3. *Anode en acier inoxydable de 0.002″*
4. *Anode-guide en cuivre*
5. *Conduite des gaz*
6. *Joint d'étanchéité en vieux plomb*
7. *Araldite*
8. *Soudure tendre*
9. *Soudure*

CGC

Figure 2. Coupe du compteur de 5 litres.

figure 2 nous le montre en coupe. Il a été construit dans un tube de cuivre de 5⅛ po de diamètre et de ⅛ po d'épaisseur, dont la longueur hors tout atteint 20 po. Les méthodes et précautions utilisées dans le cas du compteur de 2 litres sont également suivies pour le nettoyage et l'assemblage de l'appareil de 5 litres. Cependant, ce montage présente deux différences importantes par rapport au précédent. Premièrement, les plaques terminales du compteur de 5 litres ont été soudées, et non collées, ce qui fait qu'il y a moins de colle époxyde exposée à la chambre de comptage et ce qui assure aux extrémités une solidité suffisante pour supporter des pressions de l'ordre de quatre atmosphères. Deuxièmement, le joint d'étanchéité de l'isolateur frontal est fait de plomb datant du 16e siècle, qui a une faible teneur en plomb radioactif. En temps normal, ce compteur est employé à une pression d'une seule atmosphère, et sa capacité est alors limitée à environ 40 000 ans (pour 4 sigmas). Mais on s'en sert parfois sous quatre atmosphères, pour reculer l'âge limite à près de 54 000 ans.

Compteur de 1 litre

Le Laboratoire a aussi fabriqué et mis en service, en 1970, un compteur de 1 litre caractérisé par un bruit de fond (mouvement propre) acceptable. Cet appareil est identique, par la conception et l'assemblage, au compteur de 2 litres décrit plus haut. On l'a construit dans un tube de cuivre de 2⅛ po de diamètre extérieur, de ⅛ po d'épaisseur et de 18¼ po de longueur. On ne l'a jamais utilisé régulièrement parce qu'il est limité à 25 000 ans à une atmosphère et que ses mesures sont entachées d'une erreur trop élevée.

Les caractéristiques de fonctionnement les plus significatives de ces trois compteurs ont déjà été publiées et n'ont pas changé notablement au fil des années (Dyck, 1967; Lowdon et ses collaborateurs, 1971).

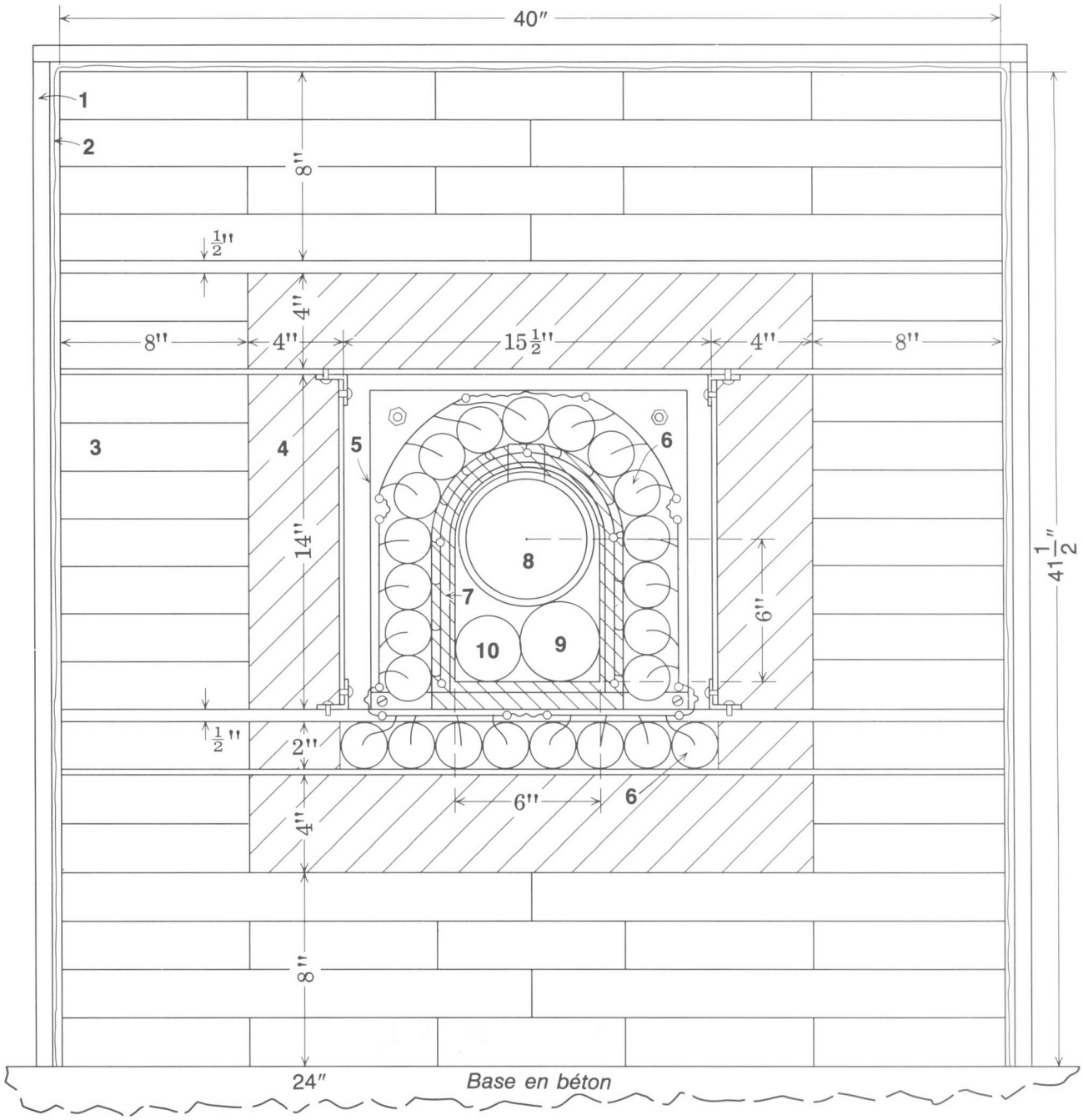
Bouclier du compteur

L'instrument détecteur (compteur) doit être construit de façon à tenir le plus large écart possible entre le taux de comptage d'un échantillon et le taux de comptage du bruit de fond. Tous les laboratoires de datation au ^{14}C ont un bruit de fond ou mouvement propre, attribuable aux neutrons produits par les rayonnements cosmiques et gamma que dégagent les murs de brique, les planchers de béton, etc. Or, il est nécessaire de réduire autant que possible ce bruit de fond en construisant un bouclier autour du compteur. Le Laboratoire de datation de la Commission géologique du Canada est situé dans le sous-sol d'un édifice de huit étages, bénéficiant de la protection naturelle assurée par la structure contre les rayons cosmiques. La pièce est climatisée, et un épurateur électrostatique prévient l'accumulation de radioactivité de longue période. La figure 3 présente une vue en coupe d'un bouclier constitué de huit pouces de fonte, 4 po de paraffine, 23 tubes de protection contre les rayons cosmiques et 1 po de mercure. Le bouclier a environ 60 po de longueur. Pour empêcher l'accumulation de poussières à l'intérieur sous l'action des courants de convection thermique, l'ensemble est enveloppé dans une feuille de polyéthylène et couvert d'un contreplaqué. L'accès à l'intérieur s'effectue par des ouvertures pratiquées à l'avant de cette structure, partie que l'on désigne sous le nom de "château" (figures 3 et 4).

Les couches de fonte qui revêtent les briques protègent le compteur contre les rayons gamma provenant des murs de brique et des planchers de béton. La couche de paraffine, placée à l'intérieur du fer, sert à ralentir et à absorber les neutrons produits par les rayons cosmiques dans l'atmosphère, l'édifice et le bouclier. À l'intérieur de l'enceinte délimitée par l'ensemble fonte-paraffine, il reste suffisamment d'espace pour loger 4 préamplificateurs, un réservoir de mercure en acier inoxydable, un anneau de 23 tubes de protection contre les rayons cosmiques (anneau de protection) et 3 compteurs de 5 litres, 2 litres et 1 litre respectivement (figure 4). Le réservoir de mercure est fait d'acier inoxydable de 30 millièmes de pouce d'épaisseur; il contient une couche de mercure de 1 po d'épaisseur sur 36 po de longueur qui assure une protection supplémentaire contre le rayonnement cosmique. L'anneau de protection est disposé de la façon indiquée dans les figures 3 et 4. Il fait partie de ce que l'on appelle le circuit d'anti-coïncidence, qui sert à éliminer tout rayonnement cosmique qui réussit à traverser les couches externes du bouclier. En effet, lorsqu'un rayon cosmique franchit ce premier obstacle, il active un tube de l'anneau de protection en même temps que le compteur, et c'est alors que le circuit d'anti-coïncidence entre en jeu pour supprimer automatiquement l'impulsion parasite de l'enregistrement.

Appareillage électronique

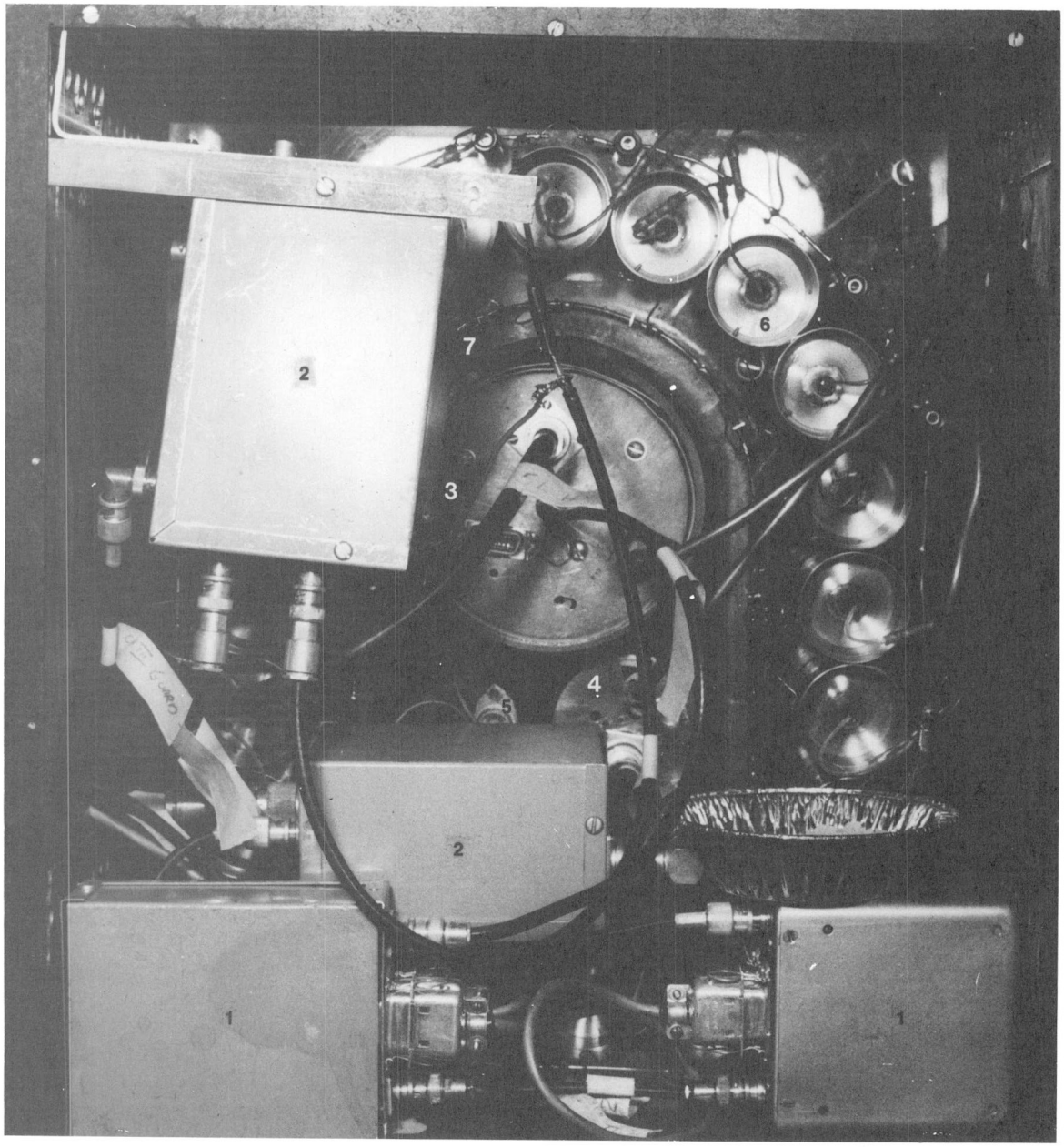
L'appareillage électronique comprend essentiellement les instruments suivants: compteur transistorisé Sharp pour particules bêta de faible énergie, diverses échelles de Canberra de comptage, alimentations haute tension Fluke et enregistreur d'événements Esterline-Angus à 10 plumes traçantes. Ce dernier enregistre continuellement les signaux de sortie des diverses échelles de comptage. Les figures 5 et 6 montrent l'appareillage électronique de base. La figure 4 indique la position des préamplificateurs et des discriminateurs à l'intérieur du "château". La figure 7, pour sa part, montre un enregistrement type de taux de comptage. Certains signaux de sortie du démultiplicateur de décade alimentent des circuits de type univibrateur qui activent les mécanismes de traçage à relais de l'appareil enregistreur. Les plumes tracent des crêtes sur une bande qui se déplace à une vitesse connue et constante. Chaque crête représente 10^n comptes, où $n = 1$, 2, 3, etc., soit les 1er, 2e, 3e, etc., signaux de sortie du démultiplicateur de décade que l'on choisit, selon le taux de comptage du canal considéré. Ainsi, les larges fluctuations des taux de comptage, les pannes d'électricité et les défaillances électroniques peuvent être détectées plus rapidement. L'enregistreur est particulièrement utile pour déterminer la fiabilité (variation statistique) des comptes de weekend, éliminant du même coup la nécessité de reprendre le comptage des échantillons mesurés au cours du weekend. Les comptes enregistrés par les plumes 1 à 7 (de gauche à droite dans les figures 6 et 7) sont respectivement les taux de comptage de l'anneau de protection, du compteur de 2 litres sans et avec le bruit de fond, du compteur de 2 litres alpha, du compteur de 5 litres sans et avec le bruit de fond et du compteur de 2 litres alpha.



1. *Contreplaqué de 3/4″*
2. *Feuille de polyéthylène*
3. *Fonte*
4. *Paraffine*
5. *Support en plastique*
6. *Tube de protection*
7. *Réservoir de mercure en acier inoxydable, 1″ par 36″*
8. *Compteur de 5 litres*
9. *Compteur de 2 litres*
10. *Compteur de 1 litre*

CGC

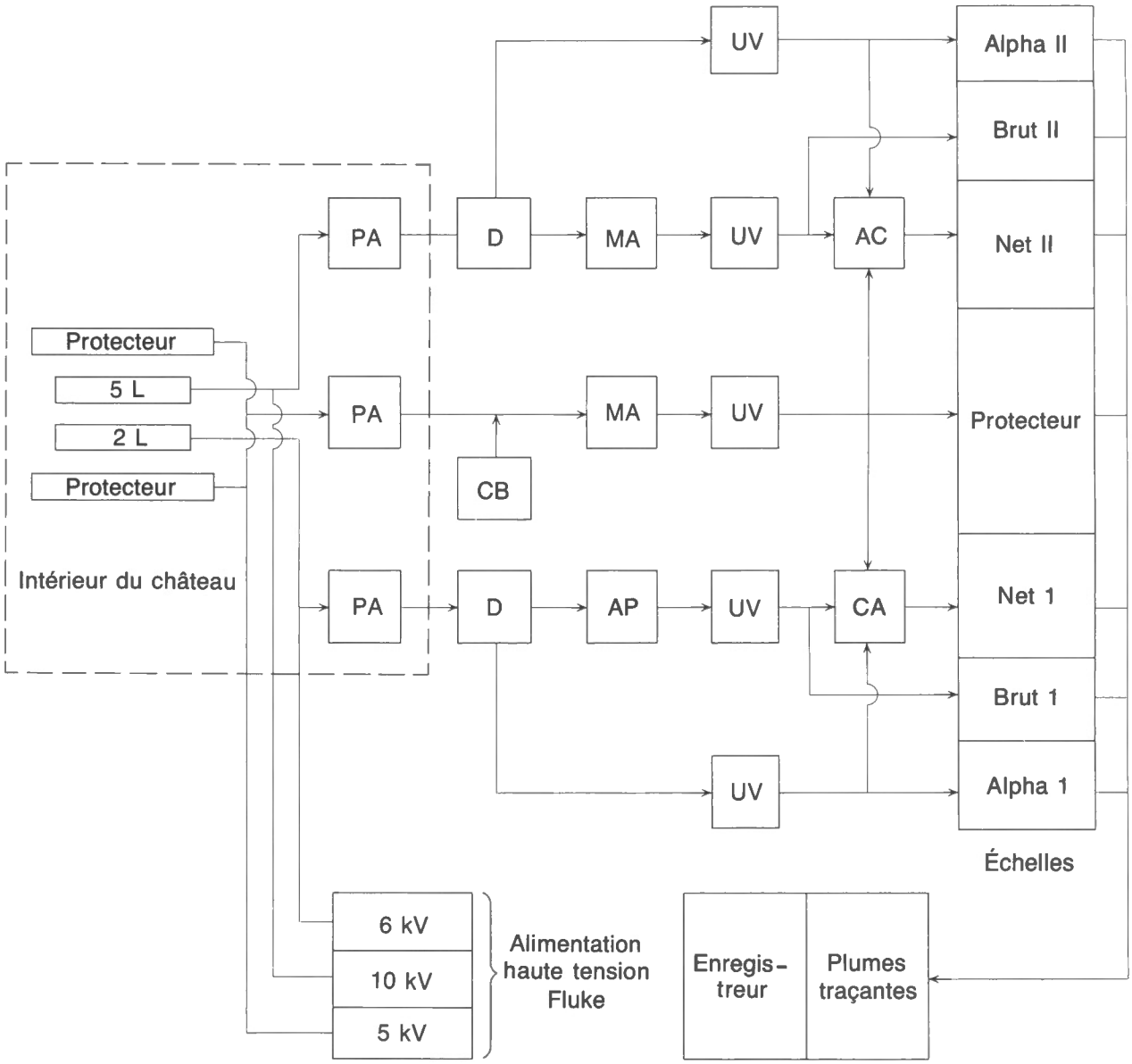
Figure 3. Coupe du bouclier du compteur de radiocarbone.



1. *Préamplificateurs*
2. *Discriminateurs*
3. *Compteur de 5 litres*
4. *Compteur de 2 litres*
5. *Compteur de 1 litres*
6. *Tube de protection*
7. *Bouclier de mercure*

CGC

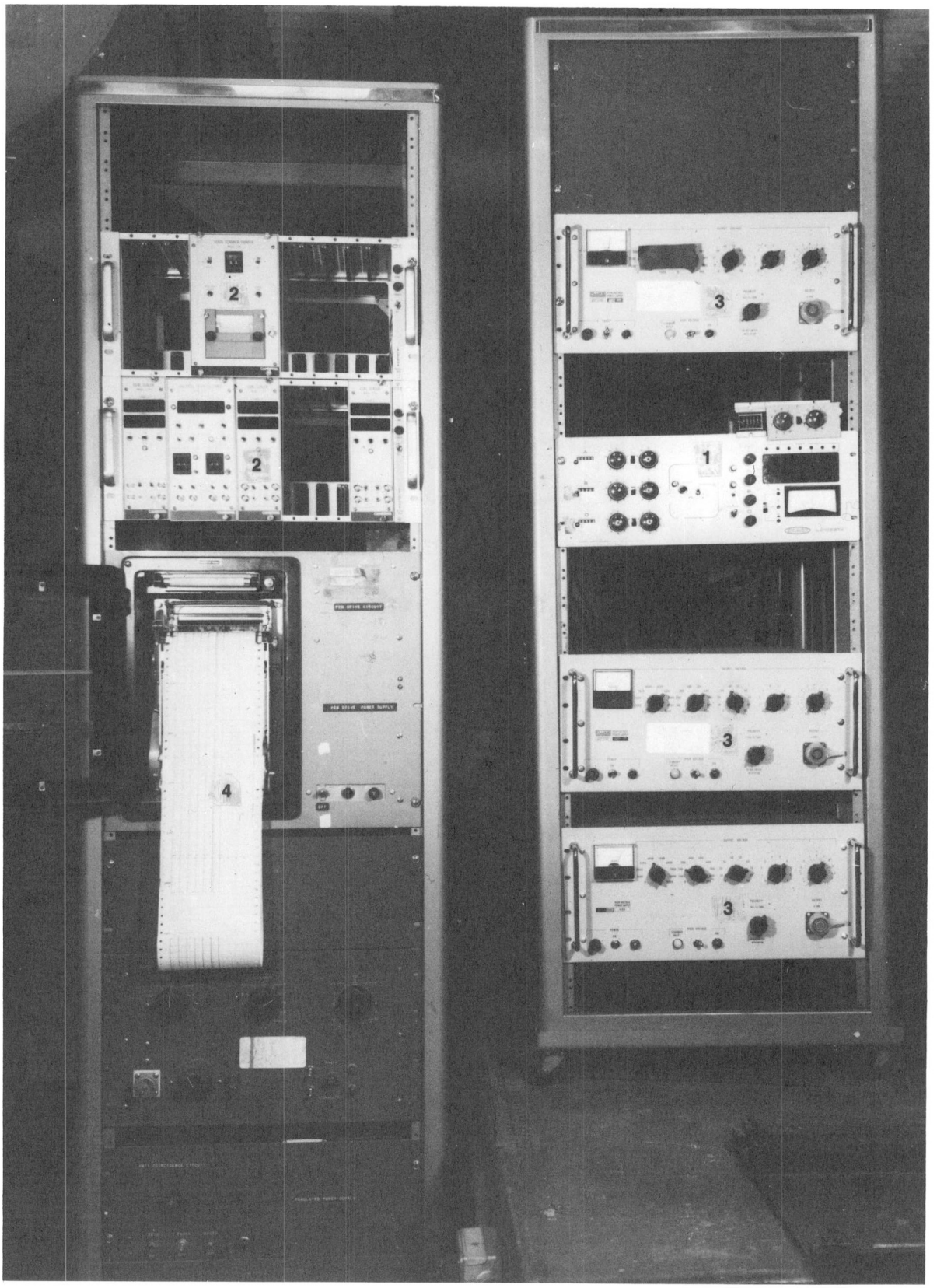
Figure 4. Vue de l'intérieur du "château".



Protecteur *23 tubes de protection*
5L *Compteur de 5 litres*
2L *Compteur de 2 litres*
PA *Préamplificateur*
D *Discriminateur*
AP *Amplificateur principal*
CB *Capteur de bruit*
UV *Univibrateur*
CA *Circuit d'anti-coïncidence*

CGC

Figure 5. Schéma électronique.



1. *Compteur Sharp*
2. *Échelles Canberra*
3. *Alimentation haute tension Fluke*
4. *Enregistreur Esterline-Augus*

CGC

Figure 6. Appareillage électronique.

Système de préparation et de purification des échantillons

La méthode utilisée à l'origine en laboratoire pour préparer et purifier le CO_2 formé à partir des échantillons organiques a été décrite en détails par Dyck (1967). Elle n'a été modifiée que légèrement au fil des années (Lowdon et Blake, 1968, 1970; Lowdon et ses collaborateurs, 1969). Cependant, la préparation et la purification du gaz carbonique issu des échantillons d'os a toujours posé des problèmes. Tantôt, c'est le tube de combustion en quartz qui explosait, peut-être à cause de la formation de phosgène. Tantôt, on ne parvenait pas à purifier le gaz suffisamment pour obtenir des taux de comptage acceptables. L'excès d'impuretés était probablement attribuable, pour une bonne partie, à la présence de composés de l'azote, que l'on ne parvenait pas à supprimer dans le système de purification original. En 1971, on a tenté de mettre au point une technique de préparation et de purification distincte pour les échantillons d'os. Les principes de cette méthode ($SrCO_3$) ont déjà été exposés (Lowdon et ses collaborateurs, 1971). Si cette nouvelle technique semblait remplir toutes les conditions exigées, notamment la

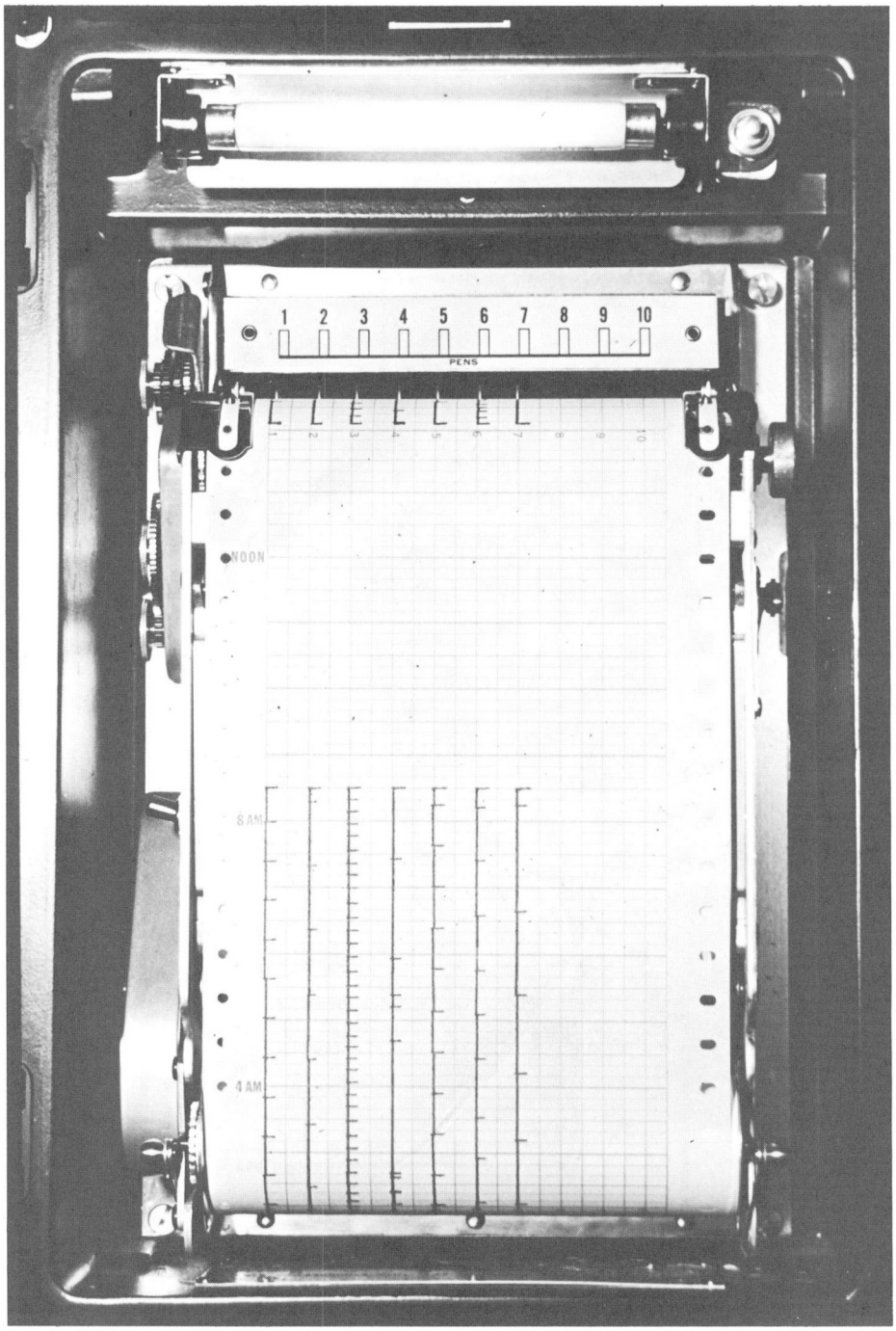


Figure 7. Enregistreur à bande Esterline-Angus.

Tableau 1. Comparaison des résultats obtenus au moyen de différentes techniques de préparation d'échantillons d'os.

N° de l'échantillon	Technique de préparation*	Âge non corrigé (BP)	$\delta^{13}C$ (‰)	Âge corrigé (BP)
GSC-1219	Ancienne	2 260 ± 130	−21.2	2 320 ± 130
GSC-1219-2	Nouvelle	2 210 ± 130	−21.2	2 270 ± 130
GSC-1220	Ancienne	31 900 ± 630	−18.7	32 000 ± 630
GSC-1220-2	Nouvelle	31 600 ± 690	−19.8	31 700 ± 630

* "Ancienne" s'entend ici de la technique de préparation qui était en usage dans le Laboratoire avant octobre 1976. "Nouvelle" désigne la technique au $SrCO_3$ en usage actuellement et décrite dans le présent rapport.

reproductibilité acceptable des résultats et l'absence de fractionnement des isotopes du carbone (tableau 1), on ne l'a pas employée de façon régulière pour mesurer les échantillons d'os, surtout à cause du temps nécessaire à la paréparation du gaz à compter. En 1976, un nouvel effort concerté a été fait pour tâcher de résoudre ce problème. Ces travaux ont débouché sur la mise au point d'une nouvelle méthode de préparation et de purification du gaz que l'on utilise maintenant sur tous les échantillons organiques et qui se trouve décrite ci-dessous (Lowdon et ses collaborateurs, 1977).

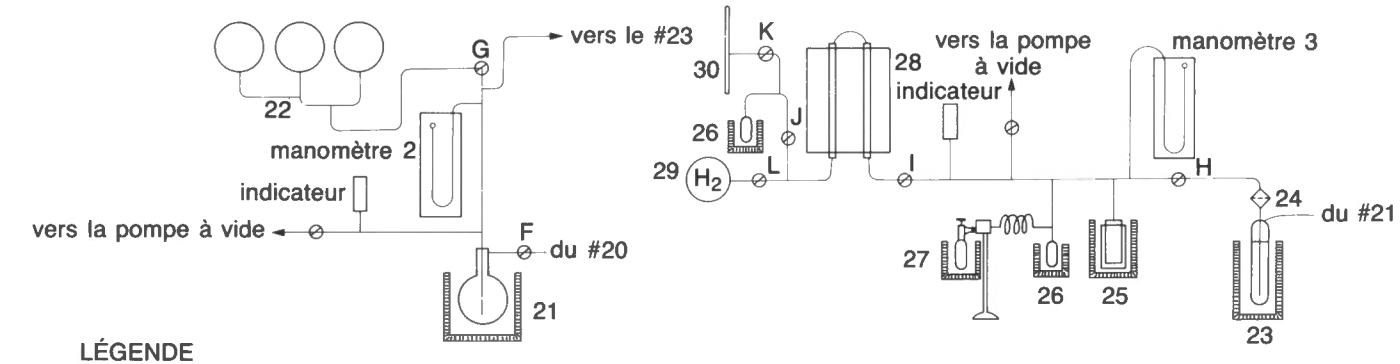
La figure 8 montre le schéma de fonctionnement de ce nouveau système. Même si la légende en décrit assez bien la plupart des éléments, quelques éclaircissements s'imposent. Dans le "système de combustion organique" (figure 8), on emploie de la "Drierite" et de l'"Ascarite" dans le séparateur 2 pour supprimer toute trace d'eau et de CO_2 qui pourrait se trouver dans le cylindre d'oxygène commercial. Le séparateur 3, qui contient de l'acide sulfurique, élimine l'eau qui reste et sert également à indiquer approximativement le débit d'oxygène. Le flacon vide de 2 000 ml a pour but d'empêcher que de l'acide ne pénètre dans le tube de combustion (4). Celui-ci est fait de quartz clair (dimensions approximatives: 32 mm de diamètre extérieur, 2 mm d'épaisseur et 120 cm de longueur); il est muni, à chaque extrémité, d'obturateurs en caoutchouc amovibles et de réflecteurs thermiques en céramique. Pour alimenter le tube de combustion, on utilise un tube en acier inoxydable d'environ 29 mm de diamètre extérieur et de 30 cm de longueur, coupé en deux dans le sens de la longueur: c'est la nacelle (5). Le séparateur 8 sert à supprimer l'eau qui se forme au cours de la combustion de l'échantillon. La laine de verre contenue dans la bouteille d'absorption (9) enlève toute particule d'oxyde de cuivre entraînée à l'extérieur de la chambre de combustion par le courant de gaz. Les halogénures présents dans le gaz précipitent en présence du nitrate d'argent qui se trouve dans le tube de barbotage (10), et les composés du soufre et de l'azote non brûlés sont oxydés par l'acide chromique contenu dans les barboteurs 11 et 12. Le séparateur 13, que nous appellerons "colonne de barbotage", a 800 mm de hauteur et 31 mm de diamètre intérieur. Ce tube en verre fritté assure une bonne dispersion du gaz qui remonte la colonne de barbotage. Tous les séparateurs qui se trouvent entre 1 et 13 dans la figure 8 sont reliés par des tubes de caoutchouc de haute qualité. Cette partie du système fonctionne donc à une pression égale ou légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Les séparateurs 19 (glace sèche), 20 (Drierite), 23 (filaments d'oxyde de cuivre refroidis par glace sèche) et 28 (chambre de combustion renfermant des filaments de cuivre et de la laine d'argent portée à 420C) servent à supprimer toute trace d'eau qui pourrait rester. La laine d'argent élimine en plus tous les halogénures présents. Le séparateur 21, flacon de 2 litres à fond rond, a une grande surface utile, qui en fait un collecteur efficace de CO_2 aux températures de l'azote liquide. Au besoin, on supprime également le radon, suivant le principe de la distillation fractionnée décrite par de Vries (1957). Le séparateur de radon (25) est constitué de deux tubes de cuivre concentriques, formant entre eux un anneau d'air de 4 mm, le tube intérieur (41 mm de diamètre extérieur) faisant partie du système sous vide. Le tube extérieur, de 49 mm de diamètre intérieur, est gardé à la température de l'azote liquide au cours de l'élimination du radon, et l'anneau d'air de 4 mm fournit le gradient de température nécessaire au tube intérieur. Les éléments des systèmes de captage/stockage, de réaction inorganique et de purification (figure 8) sont reliés par des tubes de pyrex pourvus de robinets d'arrêt de vide qui permettent à l'ensemble de fonctionner également à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. La section du système qui se trouve entre les positions 15 et 24 est évacuée uniquement au moyen d'une pompe à vide auxiliaire, qui produit un vide d'environ 10^{-3} mm de Hg. Dans la dernière section du système de purification (figures 8 et 9), l'évacuation s'effectue à la fois au moyen d'une pompe à vide auxiliaire et d'une pompe à diffusion de mercure. Un vide de 10^{-6} mm de Hg peut être réalisé dans cette partie du système, mais un vide de 10^{-4} mm produit des résultats satisfaisants.

Tous les échantillons gazeux sont maintenant stockés dans des cylindres métalliques de Hoke (27), dont un, dans le coin inférieur droit de la figure 9, est refroidi par de l'azote liquide. L'expérience démontre que le CO_2 peut être conservé dans ces cylindres, sans "se salir", pendant des périodes qui peuvent aller jusqu'à 6 mois. Indirectement, l'emploi de cylindres métalliques pour le stockage et le transport du gaz a ceci d'avantageux qu'il élimine presque entièrement le risque d'un accident en laboratoire, contrairement aux contenants en verre.

SYSTÈME DE CAPTAGE/STOCKAGE DU BIOXYDE DE CARBONE

21. *FLACON COLLECTEUR de 2 litres à azote liquide*
22. *FLACONS DE JAUGEAGE ET DE STOCKAGE (3 de 5 litres)*
23. *SÉPARATEUR à oxide de cuivre et glace sèche*
24. *FILTRE à verre fritté*
25. *FLACON DE FRACTIONNEMENT (cuivre) - azote liquide*
26. *FLACON COLLECTEUR (80 ml)-azote liquide*
27. *CYLINDRE, acier inoxydable (175 et 300 ml)*
28. *TUBE en U en quartz à filaments de cuivre et laine d'argent (420°C)*
29. *CYLINDRE à HYDROGÈNE*
30. *"BREAKOFFSKI" (13C)*

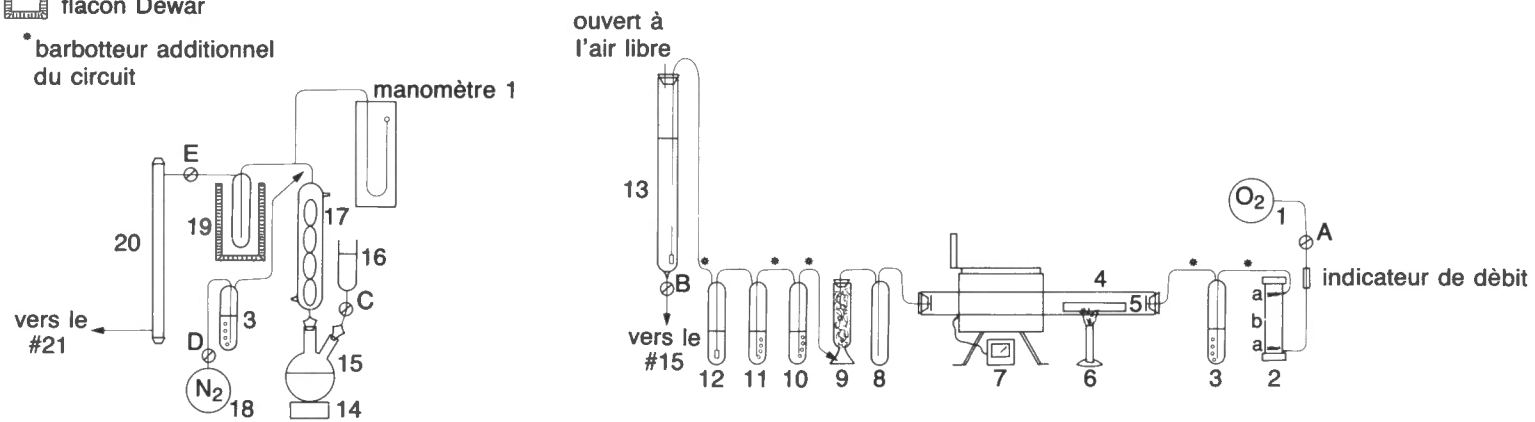


LÉGENDE

robinet

flacon Dewar

barbotteur additionnel du circuit



SYSTÈME DE RÉACTION INORGANIQUE

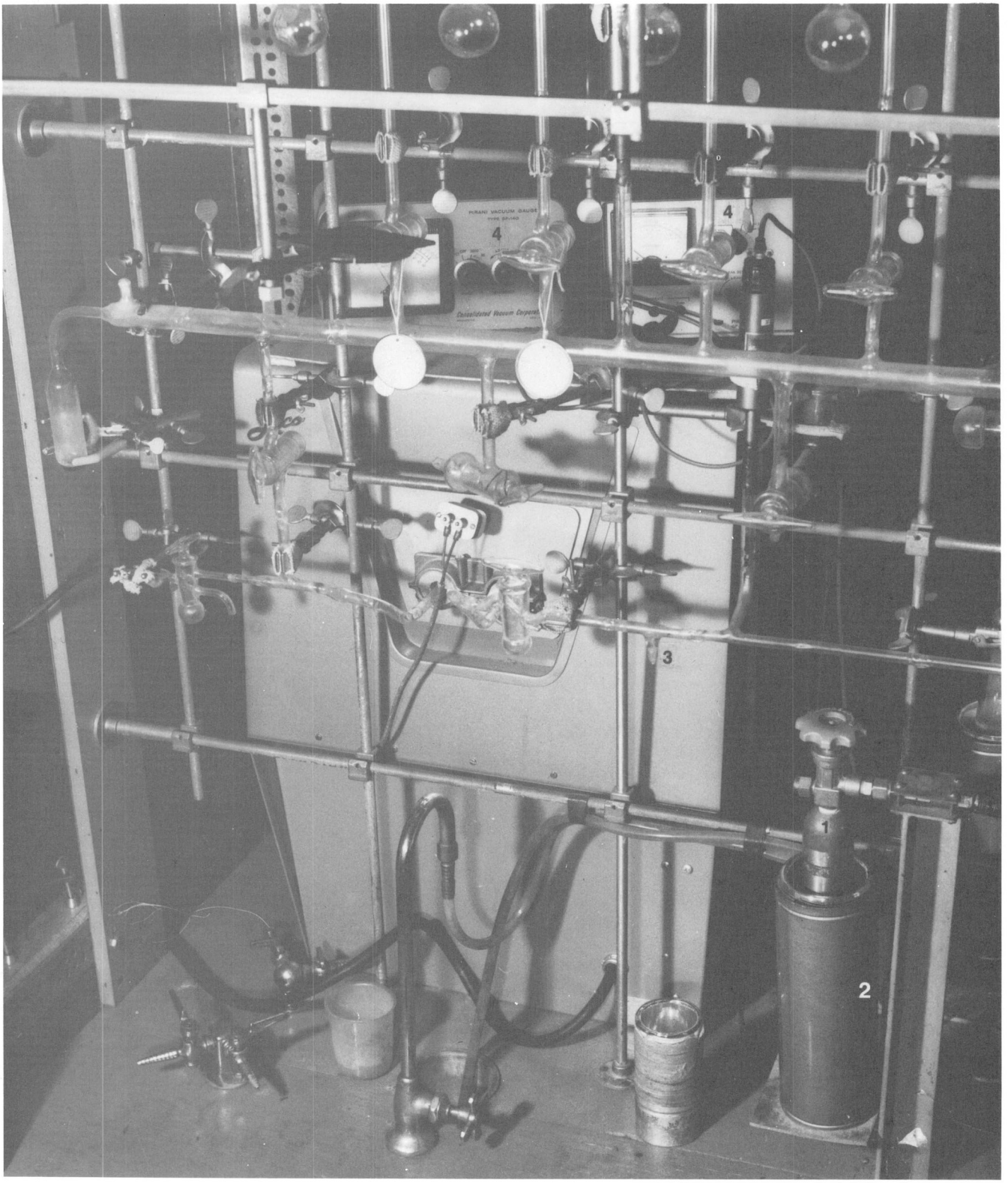
14. *Agitateur magnétique*
15. *FLACON de 2 litres*
16. *BURETTE avec acide phosphorique*
17. *CONDENSATEUR*
18. *Tube à AZOTE*
19. *SÉPARATEUR à glace sèche*
20. *COLONNE DE DESSICATION à DRIERITE*

SYSTÈME DE COMBUSTION ORGANIQUE

1. *Cylindre d'OXYGÈNE*
2. *BOUTEILLE D'ABSORTION (a) Drierite (b) Ascarite*
3. *SÉPARATION à acide sulfurique*
4. *TUBE DE COMBUSTION EN QUARTZ*
5. *NACELLE*
6. *BRÛLEUR*
7. *CHAMBRE DE COMBUSTION (oxide de cuivre porté à 650°C)*
8. *SÉPARATEUR pour eau*
9. *BOUTEILLE D'ABSORTION à laine de verre*
10. *BARBOTEUR à nitrate d'argent*
11. *BARBOTEUR à acide chromique*
12. *BARBOTEUR à acide chromique et verre fritté*
13. *COLONNE DE BARBOTAGE à hydroxide de potassium et verre fritté*

CGC

Figure 8. Système de préparation et de purification du gaz carbonique.



1. *Cylindre de stockage d'échantillons*
2. *Contenant d'azote liquide*
3. *Chambre de combustion de purification d'échantillon*
4. *Indicateur du vide*

CGC

Figure 9. Partie du système de purification du gaz.

Systèmes de remplissage du compteur

La figure 10 nous montre en partie les sytèmes de remplissage des compteurs de 2 litres et de 5 litres. Les compteurs, reliés en permanence aux dispositifs de remplissage, se trouvent à droite dans la figure. On obtient des vides de 10^{-6} mm de Hg en employant une grosse pompe à diffusion de mercure secondée par une pompe à vide auxiliaire. Les deux dispositifs de remplissage sont reliés au même système de pompage. En temps normal, le compteur de 2 litres est rempli à une pression de 150 cm et à 26°C, et le compteur de 5 litres sous 75 cm et à 26°C. Les caractéristiques des taux de comptage dépendent de la température. Cependant, on compense les variations de la température de la pièce en jouant sur la pression. Les pressions de remplissage sont mesurées à l'aide de manomètres de Bourdon (figure 10).

PRÉPARATION ET MESURE DE L'ÉCHANTILLON

Caractérisation et traitement de l'échantillon

En théorie, toute matière organique ou inorganique qui contient du carbone radioactif et dont l'âge se situe en deça de 50 000 ans peut être datée par le radiocarbone. Le plus souvent, toutefois, les déterminations sont exécutées sur du bois, du charbon de bois, de la tourbe, des sédiments lacustres, des os, des sols et des coquilles.

Tous les échantillons sont soumis à une série d'opérations de routine, mais longues: étiquetage, enregistrement, examen physique, suppression des corps étrangers, tels que radicules dans les charbons de bois et silt dans les coquilles, et séchage des échantilons qui ne sont pas traités dès leur arrivée au laboratoire. Le procédé d'épuration (traitement) employé dépend du type d'échantillon à dater. Le traitement a pour but d'enlever de l'échantillon les substances carbonifères qui NE FAISAIENT PAS PARTIE de l'échantillon au moment où le carbone a été retiré du réservoir de carbone dynamique (c'est-à-dire jusqu'à la mort de l'organisme) et incorporé dans le matériau à l'étude. Nous pouvons citer en exemple de ce genre de contamination les acides humiques présents dans le bois et la tourbe, les radicules d'origine récente dans la tourbe, le charbon de bois et les sédiments lacustres, et le carbonate inorganique dans les échantillons organiques. Nous décrivons ci-dessous le traitement ordinairement appliqué à différents types de substances. Ce traitement, dit standard, peut varier selon la composition de l'échantillon.

Les échantillons de bois sont généralement grattés et réduits en éclats. Ceux-ci sont traités pendant 30 minutes dans une solution basique chaude (1 % de NaOH) pour suppression des acides humiques, puis pendant 30 minutes dans un acide chaud (2 N HCl) pour élimination des carbonates, et finalement rincés dans de l'eau distillée chaude. L'échantillon traité est ensuite séché dans un four à 105°C. Les échantillons bien préservés de charbon de bois, de tourbe et de sédiments lacustres à structure fibreuse sont traités de la même façon que le bois; certains, toutefois, sont assez solubles dans une solution basique chaude et, dans ces cas-là, on utilise une base froide en réduisant le temps de passage à 5 minutes, ou alors on s'abstient de tout traitement alcalin. Les échantillons de sols, quant à eux, ne sont jamais soumis à un traitement basique.

Les échantillons d'os sont réduits à la plus petite taille possible, de préférence en poudre, puis traités à l'acide (3 N HCl) jusqu'à l'élimination complète de la fraction carbonate. Certains os ne réagissent pas à cet acide, probablement à cause de leur densité; dans un tel cas, il faut employer un acide plus concentré (6 N HCl). Après que l'effervescence a cessé, le résidu est lavé en profondeur à l'eau distillée, plongé dans une solution basique (0,1 N NaOH) pendant 30 à 60 minutes, lavé à nouveau à l'eau distillée, puis séché. Si la fraction organique (collagène) de l'os est soluble dans une base, on saute l'étape du traitement en solution alcaline.

Quant aux coquilles, on les lave à l'eau pour les libérer de leurs corps étrangers comme le sable et, si elles sont suffisamment grosses, on les nettoie à l'aide d'une brosse à poils rigides. Ensuite, on enlève une mince couche extérieure de la coquille au moyen d'un acide hydrochlorique dilué, pour enrayer toute contamination possible de la surface. La quantité de matière ainsi enlevée dépend beaucoup de la taille de l'échantillon mais, en temps normal, on cherche à réduire l'épaisseur de la coquille de 20 %.

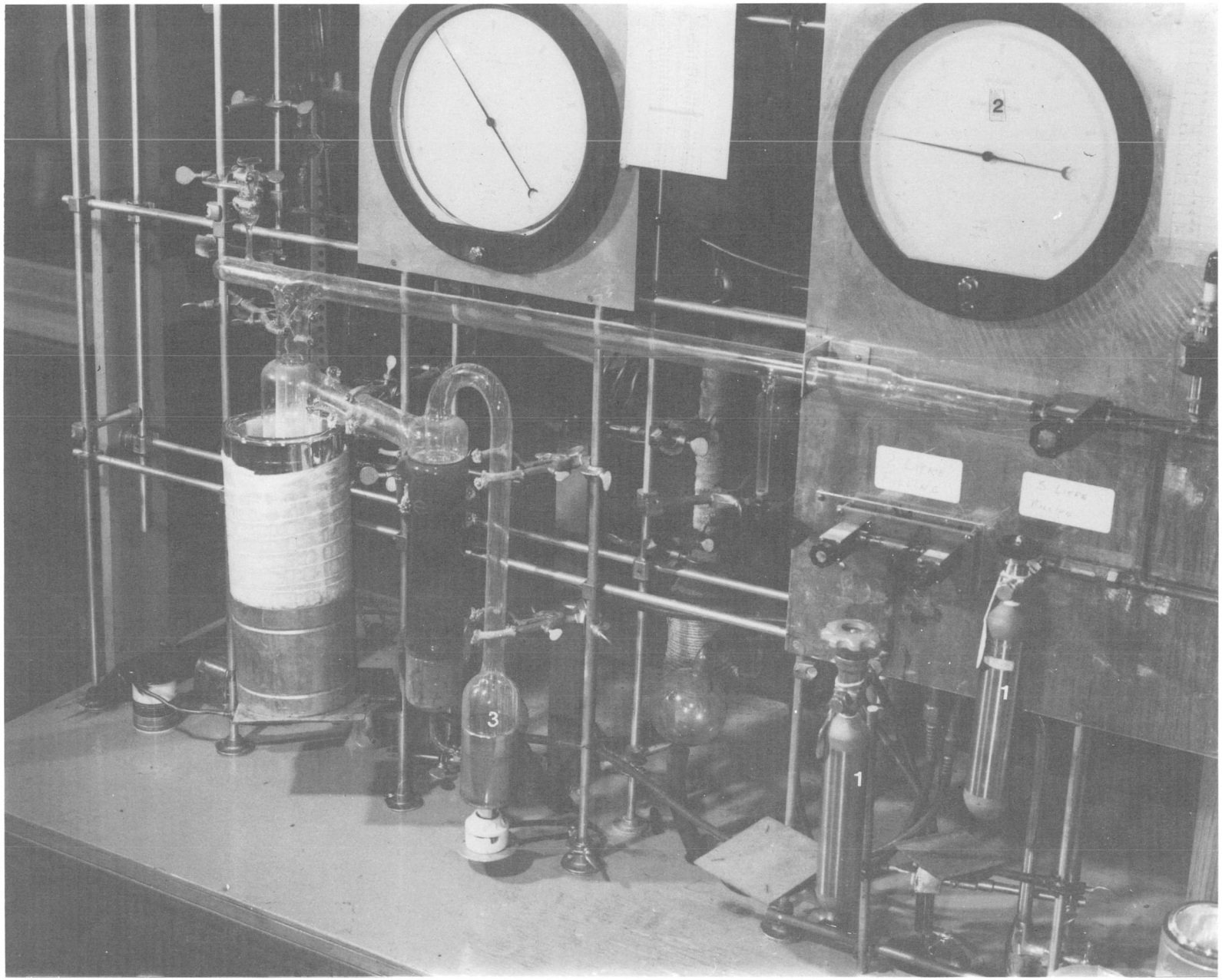
État exigé des échantillons

Il est important de recueillir et d'apporter au laboratoire une quantité d'échantillon suffisante pour être en mesure d'en déterminer l'âge dans des conditions optimales (c'est-à-dire sans avoir à mélanger l'échantillon gazeux avec du gaz "mort" pour le compter). La quantité d'échantillon *sec* dont on a besoin varie d'un type de matière organique à un autre, selon la concentration de charbon de chacun, l'état de l'échantillon, les conditions auxquelles l'échantillon était soumis dans la nature, ainsi que le traitement que l'échantillon doit subir en laboratoire avant le comptage proprement dit. Le tableau 2 indique la quantité minimale d'échantillon sec à rassembler pour faire fonctionner le compteur de 2 litres sous deux atmosphères et le compteur de 5 litres sous une atmosphère.

En ce qui concerne les tourbes et les sédiments lacustres, vous remarquerez que les quantités d'échantillon demandées couvrent un intervalle assez large; cela s'explique par la variabilité naturelle des échantillons soumis à l'analyse. En outre, il est difficile de calculer avec précision la quantité d'os nécessaire. En général, la concentration du collagène dans un os fossile diminue en fonction du temps, de sorte que la quantité d'échantillon à rassembler est d'autant plus grande que l'os est plus ancien. De plus, les os fossiles ayant séjourné dans un environnement humide avant d'être recueillis renferment moins de collagène que les spécimens enfouis en milieu

Tableau 2. Poids requis des échantillons à dater

	Quantité minimale d'échantillon sec (g)	
Type d'échantillon	Compteur 2 litres (2 atm.)	Compteur 5 litres (1 atm.)
Bois	6	10
Charbon de bois	6	10
Tourbe	10-25	25-50
Sédiment lacustre	10-25	25-50
Coquille	30	50
Os	500-1000	1000-1500



1. *Cylindres de stockage d'échantillons* 2. *Manomètre de Bourdon* 3. *Pompe à diffusion de mercure* 4. *vers les compteurs*

CGC

Figure 10. Systèmes de remplissage des compteurs.

aride. Signalons néanmoins que, chaque fois que l'on prélève des échantillons, de quelque type que ce soit, en vue d'une datation par le radiocarbone, il faut s'efforcer d'en recueillir autant que possible et de toujours en ramasser au moins deux fois plus que le minimum requis. Cette précaution permettra de refaire une détermination d'âge sur un même échantillon, en cas de besoin.

Préparation et purification du CO_2

Échantillons organiques

Le circuit de préparation et de purification du gaz carbonique est illustré sous forme schématique dans la figure 8. Nous en avons déjà décrit les éléments dans la section intitulée *Système de préparation et de purification des échantillons*. Nous allons maintenant exposer les principes de la méthode utilisée pour préparer le CO_2. (Les chiffres entre parenthèses renvoient à la légende de la figure 8). Dans le cas des échantillons organiques (bois, tourbe, os, etc.), un échantillon traité de poids connu est placé dans une nacelle en acier inoxydable (5) et poussé dans le tube de combustion en quartz (4). Après avoir introduit les obturateurs en caoutchouc et les réflecteurs thermiques en céramique dans les extrémités du tube, on fait circuler de l'oxygène dans le circuit (2 à 13) pendant une vingtaine de minutes pour expulser l'air qui s'y trouve de même que tout le CO_2 laissé par l'échantillon précédent. On maintient le débit du gaz à la valeur désirée en réglant convenablement l'indicateur de débit qui se trouve en aval du cylindre d'oxygène. La colonne de barbotage (13) est ensuite remplie d'hydroxyde de potassium (6 N) jusqu'à la ligne de 400 ml. Il a déjà été établi que ce volume et cette concentration d'hydroxyde de potassium suffisent amplement à absorber tout le CO_2 correspondant aux poids d'échantillons nécessaires pour remplir les compteurs de 2 litres et de 5 litres aux pressions de fonctionnement régulières. Pour être certain de supprimer tout le carbonate présent dans la solution d'hydroxyde de potassium, on y ajoute du chlorure de strontium ($SrCl_2.6H_2O$) à raison de 5 g/l de solution. Tout le carbonate de strontium qui se forme précipite et se dépose sur un filtre. Au moyen d'un brûleur (6), on allume l'échantillon. Le CO_2 produit par la combustion passe au-dessus d'un fil d'oxyde de cuivre chaud (porté à 650°C) dans la chambre du tube de combustion, qui complète la combustion, pour ensuite bouillonner dans la colonne (13) où il donne naissance à du carbonate dans la solution. Une fois la combustion complète, l'oxygène circule dans le circuit pendant encore 10 minutes. La solution hydroxyde-carbonate qui en résulte est transvidée dans un flacon de 2 000 ml (15). Avant d'y mettre la solution, cependant, il faut expulser l'air qui s'y trouve au moyen d'azote sec (18). Par la suite, on actionne la pompe à vide pour évacuer les raccords en verre qui se trouvent entre le flacon (15) et le robinet d'arrêt H, ce qui comprend les trois flacons de 5 litres (22). Quand on a obtenu un vide convenable, on ferme le robinet d'arrêt G. Le séparateur 21 est refroidi au moyen d'azote liquide. Maitenant, on ajoute lentement de l'acide phosphorique à la solution hydroxyde-carbonate par le robinet C, et le CO_2 ainsi produit est recueilli dans le flacon collecteur (21). Une fois la réaction terminée, on ferme les robinets E et F, on ouvre G, on retire l'azote liquide du flacon collecteur et on laisse le CO_2 se détendre dans les trois flacons de 5 litres (22). On mesure ensuite la production de gaz en lisant la pression sur le manomètre à mercure. Après évacuation de la section située entre les robinets H et K au moyen d'une pompe à diffusion et à vide, on ferme le robinet d'arrêt I et le robinet de vide, on ouvre le robinet H, puis on transvase le CO_2 dans un cylindre d'acier (27) refroidi par azote liquide. On retire le cylindre et on l'entrepose jusqu'à ce que l'on en ait besoin. Une ou deux journées avant le comptage, on procède à une purification finale du gaz; on remet le cylindre en place dans le circuit, on vide tous les tubes entre les robinets H et K et on fait circuler le gaz dans la chambre contenant les filaments de cuivre et la laine d'argent portée à 420°C (28). Entre deux préparations d'échantillons successives, on régénère les filaments de cuivre chaud en faisant circuler au-dessus de l'hydrogène pur à l'état gazeux (29).

Comme nous l'avons déjà indiqué, cette méthode de préparation et de purification du CO_2 à partir d'échantillons organiques est employée au Laboratoire depuis octobre 1976. Elle fait économiser beaucoup de temps, puisque le nombre de passages à réaliser dans la chambre de cuivre-argent (28) pour obtenir des taux de comptage optimaux se trouve considérablement réduit. Néanmoins, avant de l'adopter de façon régulière, il a fallu lui soumettre un ensemble d'échantillons qui avaient été préparés à l'aide de la méthode précédente. Le tableau 3 montre une comparaison des résultats obtenus. Dans tous les cas, les âges concordent à l'intérieur de la marge d'erreur expérimentale. Comme nous l'indiquons dans la note au bas du tableau 3, les déterminations par le ^{13}C ont été exécutées soit par la Commission géologique du Canada, soit par l'Université de Waterloo, à la même époque. Au moment de comparer les résultats des deux laboratoires, on s'est immédiatement rendu compte que, dans tous les cas, les valeurs mesurés à Waterloo étaient plus négatives. Au début, on pensait que cet écart était dû à un fractionnement isotopique qui se produisait en cours de préparation; or, il se trouve que les résultats des déterminations au ^{13}C faites au moyen des deux méthodes dans le cadre de l'expérience 1097 de la CGC concordaient, parce que les deux séries de datations avaient eu lieu à Waterloo. Le mystère a finalement été résolu quand on a découvert (R.J. Drimnie, Université de Waterloo, communication personnelle, 1977) que les deux laboratoires en question employaient des méthodes légèrement différentes pour calculer les rapports isotopiques du carbone.

Échantillons inorganiques

Les échantillons constitués essentiellement de carbonate (par ex. coquilles et marne) sont déposés directement dans le flacon de 2 000 ml (15) contenant environ 1 litre d'eau distillée. Après l'évacuation du système, le CO_2 des coquilles est libéré par addition d'acide phosphorique concentré. La suite des opérations est identique à la méthode exposée ci-dessus dans le cas des échantillons organiques.

Comptage de l'échantillon

La concentration du ^{14}C est mesurée dans un des compteurs proportionnels que nous avons décrits au début de ce rapport. L'expérience démontre que, du moins en théorie, la séquence

Tableau 3. Comparaison des résultats obtenus au moyen de différentes techniques de préparation d'échantillons d'os.

Nº de l'échantillon	Substance	Technique de préparation*	Âge non corrigé (BP)	$\delta^{13}C$** (‰)	Âge corrigé (BP)
GSC-1097	Bois	Ancienne	8 670 ± 70	−24.6(WAT)	8 680 ± 70
-1097-2		Nouvelle	8 730 ± 80	−24.6(WAT)	8 730 ± 80
GSC-1496-B	Os de baleine	Ancienne	9 080 ± 80	−15.9(GSC)	9 320 ± 80
-1496-C		Ancienne	9 260 ± 90	−15.4(GSC)	9 410 ± 90
-1496-3		Nouvelle	9 200 ± 80	−16.6(WAT)	9 340 ± 80
GSC-1498	Os de baleine	Ancienne	7 110 ± 80	−15.2(GSC)	7 260 ± 80
-1498-3		Nouvelle	7 110 ± 80	−16.4(WAT)	7 240 ± 80
GSC-1748	Os de baleine	Ancienne	8 940 ± 90	−16.8(GSC)	9 070 ± 90
-1748-2		Nouvelle	8 820 ± 90	−17.1(WAT)	8 940 ± 90
GSC-1760	Défense éléphant	Ancienne	21 800 ± 320	−20.5(GSC)	21 900 ± 320
-1760-2		Nouvelle	21 600 ± 230	−21.1(WAT)	21 600 ± 230
GSC-1813	Tourbe	Ancienne	4 940 ± 60	−23.1(GSC)	4 970 ± 60
-1813-2		Nouvelle	4 900 ± 60	−24.6(WAT)	4 900 ± 60

* "Ancienne" s'applique ici à la technique de préparation qui était d'usage courant avant octobre 1976, tandis que "Nouvelle" désigne la technique utilisée depuis lors.

** Les déterminations au $\delta^{13}C$ ont été exécutées par deux laboratoires différents. "CGC" désigne la Section de la géochronologie, de la Commission géologique du Canada. "WAT" désigne le département des sciences de la Terre de l'Université de Waterloo, à Waterloo (Ontario).

de comptage suivante produit des taux de comptage satisfaisants: bruit de fond, échantillon inconnu, échantillon inconnu, étalon, échantillon inconnu, échantillon inconnu, bruit de fond, et ainsi de suite. Cependant, si un compte de bruit de fond ou d'étalon tombe un jour de weekend, on modifie l'ordre des opérations et on compte plutôt un échantillon inconnu. Ainsi, le mouvement propre et l'étalon sont comptés approximativement tous les 10 jours, ce qui donne, chaque mois, trois comptes d'étalon et quatre comptes de bruit de fond (un même compte de bruit de fond étant utilisé deux fois, à la fin d'un mois et au début du mois suivant).

Un comptage dure approximativement 1 200 minutes en semaine (compte d'une journée) et 4 200 minutes le weekend (compte de 3 jours). L'échantillon inconnu est compté une seule fois si le comptage a lieu le weekend, deux fois si le comptage dure une seule journée, et plus souvent si l'analyse statistique des taux de comptage met en évidence des fluctuations plus larges que les variations admises comme aléatoires. Si un échantillon inconnu reçoit deux comptes d'une journée, le second comptage a lieu, dans la mesure du possible, environ deux semaines après le premier.

Le compteur de 2 litres est rempli à une pression d'environ deux atmosphères (150 cm de Hg à 26°C). Les variations de la température du château sont compensées par un réglage judicieux de la pression. Les échantillons n'ayant pas un volume suffisant pour remplir le compteur de 2 litres sous deux atmosphères sont préalablement mêlés à du gaz "mort" (bruit de fond). Il est préférable de procéder ainsi que de régler le compteur à une pression de fonctionnement plus faible, parce que c'est une opération que l'on peut réaliser en tout temps sans perte appréciable de temps ou de précision.

Le compteur de 5 litres est généralement utilisé sous une pression d'environ une atmosphère (75 cm de Hg). La plupart des échantillons ne sont pas suffisamment volumineux pour justifier une pression plus forte et, dans la plupart des cas, on se contente de la précision obtenue. Par ailleurs, lorsqu'on a rassemblé un échantillon suffisamment volumineux et ancien pour justifier la mise en oeuvre d'une pression élevée, le compteur est réglé à quatre atmosphères. Pour dater avec le plus de précision possible de vieux échantillons soumis à une pression élevée, on les compte habituellement pendant une période de 5 jours. Le comptage sous haute pression est un long procédé, d'abord parce qu'il faut plus de temps pour préparer un volume de gaz aussi considérable, et ensuite parce que la concentration des impuretés électro-négatives, dont il faut se débarrasser, augmente avec la pression. Au fil des ans, le compteur de 5 litres a été employé sous des pressions d'une et de quatre atmosphères (tableau 4).

Nous avons déjà indiqué que, pour déduire des caractéristiques satisfaisantes des taux de comptage, l'échantillon doit être exempt d'impuretés électro-négatives (par ex. vapeur d'eau). Pour vérifier la teneur en impuretés de l'échantillon avant le comptage, on place une source de pechblende à proximité du compteur qui vient d'être rempli, on règle la tension du compteur à une valeur située à peu près à mi-chemin sur la partie de la courbe de réponse qui monte rapidement, puis on enregistre les taux de comptage. Il est

alors possible de détecter, en quelques minutes, les déplacements du point de fonctionnement, qui correspondent à des variations de la concentration des impuretés électronégatives dans le gaz. On a constaté qu'un degré d'impureté équivalant à un déplacement de 50 V du point de fonctionnement n'a aucun effet sur le comptage si la tension de fonctionnement est réglée en conséquence.

Fond de gaz et activité étalon contamporaine (moderne)

Comme nous l'avons déjà dit, chaque laboratoire de datation au radiocarbone a un bruit de fond (mouvement propre) qu'il est nécessaire de mesurer avant de compter un échantillon inconnu. Pour mesurer ce bruit de fond, il faut remplir les compteurs de CO_2 "mort" (c'est-à-dire du gaz ne contenant pas de ^{14}C en quantité mesurable). Pour produire ce fond de gaz, notre laboratoire utilise du calcaire (inorganique) et de l'anthracite du Pennsylvania (organique), qui ne sont soumis à aucun traitement et dont les gaz sont préparés et purifiés de la façon exposée précédemment. Les échantillons sont comptés en alternance dans les compteurs de 2 litres et de 5 litres, environ une fois par semaine. Outre qu'elle fournit la valeur mensuelle moyenne du bruit de fond, cette technique nous permet de nous assurer que tous les appareils de comptage fonctionnent de façon satisfaisante.

Par convention, la plupart des laboratoires de datation au radiocarbone ont adopté une activité étalon moderne égale à 95 % de l'activité de l'acide oxalique en usage au National Bureau of Standards (USA). Ce 95 % d'activité de l'acide oxalique a été établi comme la valeur la plus probable de l'activité du bois moderne (1950) soustraite à l'effet "Suess" et à l'effet de bombe. Cependant, elle ne lève pas les incertitudes que posent le fractionnement isotopique ou les variations de la concentration de radiocarbone survenues dans l'atmosphère par le passé. L'adoption d'un étalon égal à 95 % de l'activité de l'acide oxalique rend néanmoins possible une uniformisation des résultats communiqués.

DÉTERMINATION DE L'ÂGE ET ERREUR ATTRIBUÉE

Le calcul des âges s'effectue actuellement au moyen d'un ordinateur Cyber 730 de la société Control Data. Les mesures sont basées sur une période radioactive du ^{14}C égale à 5 568 ±30 ans et sur une activité étalon égale à 95 % de celle de l'acide oxalique adoptée par le National Bureau of Standards. Les âges sont exprimés en années ^{14}C (BP), c'est-à-dire avant l'année de référence 1950.

Depuis janvier 1973, l'erreur attribuée à chaque âge a été calculée uniquement d'après les erreurs de comptage des échantillons, du bruit de fond et de l'étalon, et aussi d'après l'erreur dont est affectée la période radioactive du ^{14}C (Lowdon et Blake, 1973; Lowdon et ses collaborateurs, 1974). Avant 1973, on tenait compte, dans le calcul de l'erreur de datation, de la variation moyenne d'environ ±1,5 % de la teneur en radiocarbone de l'atmosphère depuis 1 100 ans (suite à une variation de l'intensité des rayons cosmiques ou encore à des fluctuations climatiques), s'inspirant en cela des travaux réalisés sur le sapin de Douglas (**Pseudotsuga menziessi**) par Dyck (1965, 1966, 1967) et sur le séquoia (**Sequoia giganter**) par Willis et ses collaborateurs (1960). Toutefois, des travaux plus récents, exécutés cette fois sur le pin aristé (**Pinus aristata**), surtout par l'Université de l'Arizona mais aussi par l'Université de Pennsylvanie et d'autres laboratoires, ont démontré que la concentration du ^{14}C dans l'atmosphère a varié de pas moins de 15 % depuis quelques millénaires. Nous disposons maintenant de suffisamment d'informations pour convertir, à la demande des utilisateurs, des années données par le ^{14}C en années obtenues par comptage des anneaux d'arbre (ou années civiles) depuis 7 500 ans (Olsson, 1970; Damon et ses collaborateurs, 1972). Ces données tiennent compte des variations de la concentration du ^{14}C dans l'atmosphère. C'est pourquoi la Commission géologique du Canada a renoncé, à partir de janvier 1973, à corriger ses dates de la fluctuation de la concentration du

Tableau 4. Comparaison des âges obtenus à différentes pressions dans le compteur de 5 litres.

Nº de l'échantillon	Durée de comptage (en jours)	Pression (en atmosphères)	Âge donne par le ^{14}C (BP)
GSC-993	3	1	>37 000
-993-2	4	4	46 400±940
GSC-1002	1	1	>40 000
-1002-2	5	4	>48 000
GSC-1019	2	1	>40 000
-1019-2	5	4	52 200±1760
GSC-1798	3	1	>38 000
-1798-2	4	4	>51 000
GSC-1864	3	1	>43 000
-1864-2	6	4	>49 000
GSC-2010	5	1	>42 000
-2010-2	4	4	>50 000
GSC-2094	4	1	>44 000
-2094-2	4	4	>49 000
GSC-2218	3	1	>42 000
-2218-2	5	4	>56 000
GSC-2234	6	1	>39 000
-2234-2	5	4	53 100±1560
GSC-2353	3	1	>39 000
-2353-2	5	4	45 200±630
GSC-2373	4	1	>43 000
-2373-2	5	4	51 900±1350
GSC-2394	3	1	>39 000
-2394-2	5	4	>54 000
GSC-2559	3	1	>40 000
-2559-2	5	4	>51 000
GSC-2627	5	1	>39 000
-2627-2	5	4	>48 000

radiocarbone atmosphérique. Soulignons que l'omission de ce facteur d'erreur n'a aucun effet sur la date mesurée, mais qu'elle réduit la marge d'erreur de la mesure.

Les déterminations d'âge sont exécutées mensuellement à condition qu'aucune variation appréciable des taux de comptage du bruit de fond et de l'étalon ne soit observée dans l'intervalle. Le fonctionnement des appareils de comptage est contrôlé au jour le jour avec l'aide de la source de pechblende dont il a déjà été question, des discriminateurs alpha, des échelles de comptage auxiliaires et de l'enregistreur Esterline-Angus. Ne sont acceptés que les comptes qui se situent dans l'intervalle des probabilités déduites du caractère aléatoire de la désintégration radioactive. Par exemple, si une des trois mesures d'un même échantillon s'écarte de la moyenne de plus de 2 σ, le compte est tout bonnement rejeté. L'écart type (σ) d'une mesure donnée est la racine carrée du nombre de comptes, divisée par le temps. Comme la plupart des échantillons inconnus ne sont comptés que deux fois, on suit la règle suivante: un couple de mesures est accepté si la différence entre les deux est inférieure à la somme des écarts types individuels multipliée par 1,33. Cette pratique est acceptable si l'on considère que la théorie de la statistique tolère un écart total de 4 σ par rapport à la moyenne des trois mesures. Les comptes du weekend sont répartis suivant 10 heures d'intervalles et traités statistiquement en utilisant 2 σ à partir de 3 σ avant d'être acceptés.

L'âge d'un échantillon se calcule au moyen d'une formule (qui utilise la période (HL) du ^{14}C de 5 568 ans) déduite de la loi de la désintégration radioactive:

$$t = HL/\ln 2 . \ln \frac{Ao}{A}$$

ou $$t = 18{,}5 \times 10^3 \log \frac{Ao}{A}$$

où: t est l'âge de l'échantillon, en années;
Ao est l'activité spécifique de l'étalon moderne (95 % de l'activité spécifique de l'acide oxalique adoptée par le NBS)

et A correspond à l'activité spécifique de l'échantillon.

Il est d'usage de faire suivre un âge donné par le radiocarbone d'un intervalle de temps, c'est-à-dire d'une période à l'intérieur de laquelle l'âge se situe avec un certain degré de probabilité, sous la forme:

Âge ± erreur (en années)

L'âge donné par le ^{14}C ne doit jamais être dissocié de sa marge d'erreur. Les deux éléments doivent être mentionnés dans la communication et l'application des résultats.

L'*erreur* déclarée est déduite de certains facteurs liés à la nature aléatoire de la désintégration du radiocarbone et se trouve donc affectée par les incertitudes qui entachent le calcul du bruit de fond, de l'étalon et de l'échantillion inconnu. L'erreur est largement tributaire de l'activité de l'échantillon. Ainsi, un jeune échantillon (donc d'activité élevée) sera entachée d'une erreur plus faible qu'un échantillon ancien (c'est-à-dire de faible activité). La façon dont on calcule les erreurs varie d'un laboratoire à l'autre, et c'est pourquoi quiconque désire utiliser des âges ^{14}C calculés dans différents laboratoires doit au préalable s'informer des méthodes utilisées par chacun. De nombreux laboratoires de datation au radiocarbone publient leurs méthodes dans la revue *Radiocarbon*. Si la plupart des laboratoires emploient le même écart type (1 σ) pour calculer l'erreur associée à des âges absolus, le Laboratoire de datation au radiocarbone de la Commission géologique du Canada, pour sa part, a toujours utilisé 2 σ. Ce facteur signifie qu'il y a 95 % de chances que l'âge ^{14}C vrai se situe à l'intérieur des limites indiquées; quand on emploie un écart de 1 σ, cette probabilité est réduite à 68 %. Pour déterminer des âges infinis ou "plus grands que", notre laboratoire emploie un écart de 4 σ, qui nous permet d'affirmer qu'il y a 99,9 % de chances que l'âge mesuré au radiocarbone soit en fait plus grand que l'âge indiqué.

FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Le fractionnement isotopique fait en sorte que les abondances naturelles des trois isotopes du carbone (^{12}C, ^{13}C et ^{14}C) varient sous l'action de divers processus biologiques dans la nature. Ces différences se traduisent par des variations des rapports $^{13}C/^{12}C$ et $^{14}C/^{12}C$ dans les organismes. Le rapport $^{13}C/^{12}C$ peut être mesuré au moyen d'un spectromètre de masse en tenant compte du fait que le rapport $^{14}C/^{12}C$ est presque exactement le double du rapport $^{13}C/^{12}C$. Une variation de 1 % de la concentration naturelle du ^{14}C équivaut à une différence de 80 ans dans un calcul d'âge.

Ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, les datations effectuées dans notre laboratoire ne sont pas toutes corrigées du fractionnement isotopique. Cependant, lorsque l'on obtient le rapport $^{13}C/^{12}C$, la date est effectivement corrigée et, dans toute publication, elle est toujours accompagnée de la valeur $\delta^{13}C$. Les valeurs "normales" qui se rapportent à l'étalon PDB (Pee Dee Belemnite) employé à des fins de correction sont $\delta^{13}C = -25{,}0$ ‰ pour le bois, les substances terrestres et les os (terrestres et marins) et 0,0 ‰ pour les coquilles marines.

Presque tous les laboratoires de datation au radiocarbone qui corrigent leurs dates du fractionnement isotopique se servent de l'équivalence $\delta^{13}C = -25{,}0$‰ pour corriger les âges des coquilles marines. Même si des auteurs (Mangerud, 1972; Jardine, 1978) ont souligné l'importance de joindre aux âges des échantillons coquilliers une description des méthodes de calcul employées, je suis personnellement d'avis que, trop souvent, les utilisateurs font fi de cette description et que l'emploi de l'équivalence $-25{,}0$ ‰ ne fait qu'embrouiller la question. En fait, quand il est question de coquilles, le mieux serait peut-être de publier uniquement l'âge non corrigé, accompagné de la valeur de $\delta^{13}C$. Je m'explique. L'âge d'une coquille marine peut être soumis aux effets connus que voici (Jardine, 1978):

1. fractionnement isotopique, provoquant une augmentation de l'activité du ^{14}C (Krog et Tauber, 1974);
2. remplacement d'isotopes, après la mort de l'organisme, par du CO_2 dissous dans l'eau souterraine, par exemple;
3. activité initiale du ^{14}C de l'eau de mer dans laquelle l'animal a vécu;
4. effet de l'eau dure lorsque du bicarbonate dérivé en partie de sources inertes anciennes a servi à l'édification des coquilles.

Parmi ces quatre effets, le seul que l'on puisse déterminer avec un quelconque degré de certitude est le fractionnement isotopique (qui, dans le cas des coquilles marines, équivaut aproximativement à 400 ans si l'on emploie l'équivalence −25,0 ‰); or, il ne nous apparaît pas réaliste de n'appliquer qu'une seule des quatre corrections possibles. Voilà pourquoi notre laboratoire a toujours eu pour politique de n'exécuter que la correction nécessaire pour tenir compte de la légère différence de fractionnement entre les coquilles et l'étalon PDB.

CONCLUSION

Si le Laboratoire de datation au radiocarbone, Division de la science des terrains, a pour principal objectif de fournir à des chercheurs de la Commission géologique du Canada les meilleurs âges possibles mesurés au radiocarbone sur des échantillons carbonacés et calcaires d'intérêt géologique, il se penche également sur les facteurs qui influent sur la précision et la fiabilité de la méthode de datation, de même que sur les problèmes de contamination des échantillons. À ce propos, voici une courte liste des études qui ont été réalisées ou qui le sont actuellement:

- étude de la contamination de coquilles marines par datation de différentes fractions d'une même coquille;
- étude de la contamination des échantillons de tourbe et de sol par datation de différentes fractions humiques;
- étude de couples organiques-inorganiques contemporains, pour déterminer les effets possibles des conditions environnementales sur différents types de matière;
- investigations sur différentes méthodes servant à extraire le collagène des échantillons d'os pour fin de datation;
- étude des variations de la teneur en ^{14}C de l'atmosphère avant 1950; et
- investigations sur les variations de la teneur en ^{14}C de l'atmosphère à l'époque actuelle, par suite des essais thermonucléaires.

Le Laboratoire procède en outre, au besoin, à des échanges d'échantillons spécifiques (habituellement du bois) avec d'autres laboratoires de datation au radiocarbone, cela dans le but de vérifier les méthodes de datation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Damon, P.E., Long, A. et **Wallick, E.I.**
1972: Dendrochronology calibration of the carbon-14 time scale. Actes de la 8e conférence internationale sur la datation par le radiocarbone (Lower Hutt, Nouvelle-Zélande, 1972), vol. 1, pp. A28-A43.

de Vries, H.
1957: "The removal of radon from CO_2 for use in ^{14}C age measurements", Applied Scientific Research, 6, section B: pp. 461-470.

Dyck, W.
1965: Secular variations in the ^{14}C concentration of Douglas Fir tree-rings. Actes de la 6e conférence internationale sur la datation au radiocarbone et au tritium (Pullman, Washington, 1965). United States Atomic Energy Commission, Conf. 650652, pp. 440-451.
1966: "Secular variations in the ^{14}C concentration of Douglas Fir tree rings", Canadian Journal of Earth Sciences, v. 3: pp. 1-7.
1967: The Geological Survey of Canada Radiocarbon Dating Laboratory, Commission géologique du Canada, Étude 66-45, 45 pages.

Godwin, H.
1962: "Half-life of radiocarbon", Nature, v. 195, no 4845: p. 984.

Jardine, W.G.
1978: "Radiocarbon ages of raised-beach shells from Oronsay, Inner Hebrides, Scotland: A lesson in interpretation and deduction", Boreas, v. 7: pp. 183-196.

Krog, H. et **Tauber, H.**
1974: C-14 chronology of late- and post-glacial marine deposits in north Jutland, Danmarks Geologiske Undersogelse, Arbog, 1973, pp. 93-105.

Libby, W.F.
1955: Radiocarbon Dating, 2e édition, University of Chicago Press, Chicago, Illinois, 175 pages.

Lowdon, J.A.
1969: "Isotopic fractionation in corn", Radiocarbon, v. 11, no 2: pp. 391-393.

Lowdon, J.A. et **Blake, W.,Jr.**
1968: "Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates VII", Radiocarbon, v. 10: pp. 207-245.
1970: "Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates IX", Radiocarbon, v. 12: pp. 46-86.
1973: Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XIII, Commission géologique du Canada, Étude 73-7, 61 pages.

Lowdon, J.A. et **Dyck, W.**
1974: "Seasonal variations in the isotope ratios of carbon in maple leaves and other plants", Canadian Journal of Earth Sciences, v. 11, no 1: pp. 79-88.

Lowdon, J.A., Robertson, I.M. et **Blake, W.,Jr.**
1971: "Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XI", Radiocarbon, v. 13: pp. 255-324.
1977: Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XVII, Commission géologique du Canada, Étude 77-7, 25 pages.

Lowdon, J.A., Wilmeth, R. et **Blake, W.,Jr.**
1969: "Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates VIII", Radiocarbon, v. 11: pp. 22-42.
1974: Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XIV, Commission géologique du Canada, Étude 74-7, 11 pages.

Mangerud, J.
1972: "Radiocarbon dating of marine shells, including a discussion of apparent age of recent shells from Norway", Boreas, v. 1: pp. 143-172.

Olsson, I.U.
1970: "Explanation of Plate IV", in Radiocarbon Variations and Absolute Chronology, éd. I.U. Olsson. Actes du 12e symposium Nobel (Uppsala, Suède, 1969). Wiley Interscience Division, New York, Londres, Sydney. Almqvist et Wiksell, Stockholm, pp. 625-626.

Willis, E.H., Tauer, H. et **Munnich, K.O.**
1960: "Variations in the atmospheric radiocarbon concentration over the past 1300 years", American Journal of Science (supplément sur le radiocarbone), v. 2: pp. 1-4.

APPENDICE 1

Liste des publications du Laboratoire de datation au radiocarbone, Commission géologique du Canada 1962-1983

1962: Dyck, W. et Fyles, J.G.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates I", *Radiocarbon*, v. 4: pp. 13-26

1963: Dyck, W. et Fyles, J.G.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates II", *Radiocarbon*, v. 5: pp. 39-55

1964: Dyck, W. et Fyles, J.G.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates III", *Radiocarbon*, v. 6: pp. 167-181

1965: Dyck, W.
Secular variations in the ^{14}C concentration of Douglas Fir tree rings. Actes de la 6e conférence internationale sur la datation au radiocarbone et au tritium (Pullman, Washington, 1965). United States Atomic Energy Commission, Conf. -650652, pp. 440-451,
Dyck, W. Fyles, J.G. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates IV", *Radiocarbon*, v. 7: pp. 24-46.

1966: Dyck, W.
"Secular variations in the ^{14}C concentration of Douglas Fir tree rings", *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 3: pp. 1-7.
Dyck, W., Lowdon, J.A., Fyles, J.G. et Blake, W. Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates V", *Radiocarbon*, v. 8: pp. 96-127.

1967: Dyck, W.
The Geological Survey of Canada Radiocarbon Dating Laboratory, Commission géologique du Canada, Étude 66-45, 45 pages.
Lowdon, J.A., Fyles, J.G. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates VI", *Radiocarbon*, v. 9: pp. 156-197.

1968: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates VII", *Radiocarbon*, v. 10, n° 2: pp. 207-245.

1969: Lowdon, J.A.
"Isotopic fractionation in corn", *Radiocarbon*, v. 11, n° 2: pp. 391-393.
Lowdon, J.A., Wilmeth, R. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates VIII", *Radiocarbon*, v. 11, n° 1: pp. 22-42.

1970: Lowdon, J.A.
"Carbon-isotope fractionation during dry combustion of oxalic acid", *Radiocarbon*, v. 12, n° 2: pp. 347-349.
Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates IX", *Radiocarbon*, v. 12, n° 1: pp. 46-86.
Lowdon, J.A., Wilmeth, R. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates X", *Radiocarbon*, v. 12, n° 2: pp. 472-485.

1971: Lowdon, J.A., Robertson, I.M. et Blake, W.,Jr.
"Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XI", *Radiocarbon*, v. 13, n° 2: pp. 225-324.

1972: Lowdon, J.A., Wilmeth, R. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XII, Commission géologique du Canada, Étude 72-7, 26 pages.

1973: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XIII, Commission géologique du Canada, Étude 73-7, 61 pages.

1974: Lowdon, J.A. et Dyck, W.
"Seasonal variations in the isotope ratios of carbon in maple leaves and other plants", *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 11, n° 1: pp. 79-88.
Lowdon, J.A., Wilmeth, R. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XIV, Commission géologique du Canada, Étude 74-7, 11 pages.

1975: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XV, Commission géologique du Canada, Étude 75-7, 32 pages.

1976: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XVI, Commission géologique du Canada, Étude 76-7, 21 pages.

1977: Lowdon, J.A., Robertson, I.M. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XVII, Commission géologique du Canada, Étude 77-7, 25 pages.

1978: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XVIII, Commission géologique du Canada, Étude 78-7, 20 pages.

1979: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XIX, Commission géologique du Canada, Étude 79-7, 58 pages.

1980: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XX, Commission géologique du Canada, Étude 80-7, 28 pages.

1981: Lowdon, J.A. et Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XXI, Commission géologique du Canada, Étude 81-7, 22 pages.

1982: Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XXII, Commission géologique du Canada, Étude 82-7, 22 pages.

1983: Blake, W.,Jr.
Geological Survey of Canada Radiocarbon Dates XXIII, Commission géologique du Canada, Étude 83-7, 34 pages.