

Caractérisation par résonance paramagnétique électronique (RPE) de quartz naturels issus de différentes sources

Mathieu Duttine^{a,*}, Gérard Villeneuve^a, Françoise Bechtel^a, Gérard Demazeau^b

^a Centre de recherche en physique appliquée à l'archéologie, UMR 5060 IRAMAT, CNRS–université Michel-de-Montaigne, Bordeaux-3, 33607 Pessac, France

^b Interface des hautes pressions, institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, École nationale supérieure de chimie et de physique de Bordeaux, 16, avenue Pey-Berland, 33608 Pessac, France

Reçu le 16 novembre 2001 ; accepté le 23 septembre 2002

Présenté par Zdenek Johan

Abstract – Natural quartz crystals coming from Madagascar, Angola, Brazil, and Spain were studied by EPR after β irradiation in order to characterise the paramagnetic centres due to impurities, and examine in which way their relative proportion could constitute a useful criterion for origin researches. In all our samples, EPR experiments revealed germanium centres $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]^\circ$ with $\text{M} = \text{Li}$ or Na , aluminium ones $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$ and two titanium centres ($[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$ and $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^\circ$) also appeared, except for samples coming from Spain. The comparison of the relative concentrations of paramagnetic species led us on to draw diagrams that allowed distinguishing the origins of the studied samples using only EPR spectra. **To cite this article:** M. Duttine et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 949–955.

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

EPR / natural quartz / characterisation / paramagnetic defects

Résumé – Des quartz naturels de différentes provenances ont été étudiés par RPE après irradiation par un rayonnement β , dans le but de caractériser les centres paramagnétiques dus à certaines impuretés et d'examiner dans quelle mesure leur proportion relative peut constituer un critère discriminant. L'étude RPE de quartz originaires de Madagascar, d'Angola, du Brésil et d'Espagne a mis en évidence, dans tous les échantillons, des centres germanium $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]^\circ$ avec $\text{M} = \text{Li}$ ou Na , et aluminium $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$; deux centres titane, $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$ et $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^\circ$ apparaissent également, sauf pour les échantillons provenant d'Espagne. La comparaison des concentrations relatives des différentes espèces paramagnétiques nous a conduits à établir des diagrammes permettant de distinguer, dans l'échantillonnage étudié, les provenances à partir des spectres de RPE. **Pour citer cet article :** M. Duttine et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 949–955.

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

RPE / quartz naturel / caractérisation / défauts paramagnétiques

Abridged version

1. Introduction and sampling

Provenance studies of quartz archaeological artefacts are of great interest for archaeologists working on movements

and relationships between prehistoric populations. Trace elements analyses could be useful to link archaeological samples to geological sources, but the involved techniques are quite expensive and heavy to settle. EPR studies of quartz lie on the detection of paramagnetic defects revealed by irradiation and due to the presence of several ppm of

* Correspondance et tirés à part.

Adresses e-mail : mduttine@etu.montaigne.u-bordeaux.fr
(M. Duttine), villeneu@montaigne.u-bordeaux.fr (G. Villeneuve),
bechtel@montaigne.u-bordeaux.fr (F. Bechtel),
demaze@icmcb.u-bordeaux.fr (G. Demazeau).

impurities such as aluminium, germanium, titanium, and alkalis [2, 9]. Their concentration depends on the medium composition and on the thermodynamic conditions that governed the crystal growth, so it varies from a geological source to another. The aim of our work is to evaluate the possibilities of EPR analyses for the discrimination of quartz from distinct geological sources. Twenty samples of hyaline quartz (five for each source) have been studied. They come from industrial mines located on the eastern coast of Madagascar, the Atlantic coast of Angola, the Minas Gerais region in Brazil, and near the city of Berbès in Spain (five samples from a cavity located in a fluorite mine). Five pink quartz coming from granitic pegmatites occurring in the region of Antsirabé in Madagascar were also studied by EPR. Each sample was ground to obtain a powder of grain size 80–200 μm , which is irradiated by an artificial beta source (550-Gy dose) in order to reveal paramagnetic defects.

2. Results and discussion

EPR spectra were recorded using a commercial X-band (9.5 GHz) spectrometer at room temperature or at 100 K, with different microwave power, in order to detect the main paramagnetic centres that may occur in quartz.

Irradiated colourless quartz from Madagascar exhibit at room temperature and low microwave power (0.05 mW) two orthorhombic signals (Fig. 1a): one is ascribed to E' centres (a single electron trapped at an oxygen vacancy [4]) with g factor components $g_1 = 2.0017$, $g_2 = 2.0005$, $g_3 = 2.0002$, the other with a four lines hyperfine structure is due to germanium centres associated to an alkali ion ($M^+ = \text{Na}^+$ or Li^+) [5, 8], whose signal saturates above 50 mW and is characterised by $g_1 = 2.0001$, $g_2 = 1.9972$, $g_3 = 1.9965$ and hyperfine splitting constants $A_1 = 0.1$ G, $A_2 = 0.572$ G, $A_3 = 0.02$ G (Fig. 1b). Fig. 2 shows an EPR spectrum observed at 100 K with microwave power 50 mW for a colourless quartz sample from Madagascar (irradiated at room temperature with a 550-Gy dose). This spectrum is mainly composed of three signals: one is ascribed to aluminium centres $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$ [6] and seems to be the sum of two signals characterised by $g_1 = 2.0607$, $g_2 = 2.0080$, $g_3 = 2.0019$, $A_1 = 5.00$ G, $A_2 = A_3 = 6.20$ G (signal A) and $g_1 = 2.0600$, $g_2 = 2.0067$, $g_3 = 2.0020$, $A_1 = 4.70$ G, $A_2 = 5.95$ G and $A_3 = 6.20$ G (signal B). The two other

orthorhombic signals are due to titanium centres with different charge compensators (H^+ or Li^+) [7, 8]. They are differentiated by their hyperfine structure (doublet due to the influence of H^+ or quadruplet due to those of Li^+) and the following parameters: $g_1 = 1.9860$, $g_2 = 1.9313$, $g_3 = 1.9152$, $A_1 = A_3 = 4.57$ G, $A_2 = 9.61$ G concerning the centre $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$ and $g_1 = 1.9792$, $g_2 = 1.9317$, $g_3 = 1.9122$, $A_1 = A_2 = 1.00$ G, $A_3 = 2.74$ G for $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^\circ$.

These paramagnetic centres were detected in all the samples studied, except for the quartz from Berbès, for which titanium centres were not observed at 100 K. Significant differences arose regarding EPR intensity of the characteristic signals of each paramagnetic defect (Fig. 4). Pink quartz from Madagascar had very intense EPR signals compared to all the colourless quartz analysed especially for $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^\circ$ centres (Fig. 3). EPR experiments on Al- or Ge-doped synthetic quartz have shown that the intensities of the EPR signals associated with aluminium and germanium centres are proportional to these defects' concentration in quartz. Fig. 4 reflects relative variations of impurities amount according to sample origin. This first observation was confirmed by plotting binary diagrams involving the EPR intensity of the main paramagnetic defects detected (Fig. 5). The samples analysed have gathered in distinct areas in these diagrams. Each area is associated to a particular geological deposit. Overlapping of areas corresponding to Berbès and Brazilian samples in the germanium–aluminium diagram disappears in the diagrams involving titanium centres. In fact, no defects due to titanium were detected by EPR for the Spanish quartz.

3. Conclusion and perspectives

It is shown that four distinct quartz deposits can be distinguished using paramagnetic defects revealed by beta irradiation and due to different impurities, such as aluminium, germanium, titanium, and alkali ions. This preliminary work allowed us to undertake a study on hyaline quartz coming from prehistoric sites and several geological sources (clefs) in the French Alps within a more general framework of provenance research. EPR experiments should be now associated with Cathodoluminescence Spectroscopy. Original results have already been obtained concerning intra-source variability and discrimination between quartz samples.

1. Introduction

Les quartz, silices vitreuses, et autres silicates, sont d'un grand intérêt dans de nombreux domaines, qui vont des fibres optiques aux applications médicales, en passant par des artefacts trouvés dans des sites archéologiques, qui font l'objet d'études systématiques au CRPAA. Dans ce dernier cas, on peut retenir deux objectifs : le premier est de déterminer la

provenance de l'objet en identifiant le gisement dont il est issu, ce qui permet de remonter aux mouvements des populations à une époque donnée ; la seconde est de dater les objets qui peuvent avoir, soit un âge « géologique », soit un âge « apparent » bien plus récent, du fait de l'intervention humaine (chauffage à un moment donné).

Le quartz comporte des défauts, intrinsèques ou induits par la présence d'impuretés chimiques (Al, Ge,

Ti, alcalins, etc.), dont la concentration dépend de la composition du milieu et des conditions thermodynamiques qui ont influencé la formation des cristaux. On peut discriminer les échantillons à partir de l'analyse d'éléments trace, par exemple en utilisant des techniques telles que l'ICP-MS ou l'AAN (analyse par activation neutronique). Cependant, ces techniques, outre leur coût, sont relativement lourdes à mettre en œuvre. En revanche, la RPE est un moyen simple, rapide et peu coûteux susceptible de répondre à cette problématique. Elle utilise le fait que des traces d'impuretés, de l'ordre du ppm en rapport atomique, induisent après irradiation des défauts paramagnétiques dont il est possible de déterminer la nature, les modes d'association et le nombre ; de nombreuses applications ont ainsi été développées concernant des matériaux archéologiques et géologiques. Une revue détaillée est présentée par Ikeya [2] et Weil [9]. Afin de saisir les potentialités de la RPE pour la recherche de provenance en tant qu'outil alternatif aux méthodes analytiques lourdes, nous avons choisi d'étudier des quartz naturels d'origines diverses.

Nous disposons, pour cette étude d'échantillons, de quartz hyalins provenant de veines massives exploitées industriellement à Madagascar (pegmatites de la côte est), en Angola (côte atlantique), et au Brésil (pegmatites granitiques de la région de Minas Gerais), de quartz roses extraits de veines insérées dans des pegmatites granitiques de la région d'Antsirabé à Madagascar et de quartz hyalins d'Espagne provenant quant à eux d'une cavité située dans une mine de fluorite de Berbès, dans la région de la Chaîne cantabrique. Le choix des échantillons, qui ne sauraient bien entendu être représentatifs de l'ensemble des multiples sources existant dans ces vastes territoires, a été dicté par le fait que, pour une étude préliminaire de faisabilité, il s'agissait d'établir s'il pouvait ou non exister une relation entre une source et les informations données par la RPE. Cinq échantillons (blocs de quartz d'une dizaine de centimètres) ont été étudiés pour chaque source.

2. Techniques expérimentales

Les cristaux de quartz sont réduits en poudre dans un mortier en agate, jusqu'à ce que soit atteinte la fraction granulométrique 80–200 μm . La poudre est ensuite traitée chimiquement, en utilisant des solutions molaires d'acide chlorhydrique et fluorhydrique, afin d'éliminer la contribution d'un signal « parasite » de symétrie a priori axiale, $g_{\parallel} = 2,0016$ et $g_{\perp} = 2,0005$, correspondant à un centre E' (lacune d'oxygène) dit « de surface », issu du broyage [1]. Afin de révéler les défauts paramagnétiques présents dans ces cristaux, ils sont irradiés au moyen d'une source

β (^{90}Sr) avec une dose de 550 Gy. Les spectres de RPE sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Brüker ESP300E équipé, en bande X (9,5 GHz), d'une cavité rectangulaire (mode TE₁₀₂), autorisant des études en température entre 300 et 100 K. Selon leur vitesse de relaxation, certains centres paramagnétiques ne sont observés qu'à de faibles puissances d'émission (< 1 mW), alors que d'autres ne sont mis en évidence qu'à des puissances élevées (10–100 mW). Pour les mêmes raisons, la température joue un rôle important dans la détection des signaux paramagnétiques.

3. Résultats expérimentaux

3.1. Référence : quartz hyalin de Madagascar

3.1.1. À température ambiante (294 K)

Pour une puissance de 0,05 mW, on observe, dans le quartz de Madagascar, un signal caractérisé par les paramètres de l'hamiltonien de spin concernant le facteur g : $g_1 = 2,0017$, $g_2 = 2,0005$ et $g_3 = 2,0002$ (Fig. 1a). Ce signal qui sature à 1 mW est attribué au centre E', qui est un défaut intrinsèque du quartz α dû à la présence, imposée par l'équilibre thermodynamique, de lacunes d'oxygène que la RPE détecte après irradiation, du fait de la capture d'un électron [4].

On note également la présence d'un signal correspondant à une symétrie orthorhombique ($g_1 = 2,0001$, $g_2 = 1,9972$ et $g_3 = 1,9965$), avec une structure hyperfine de quatre raies, caractérisée par des constantes de couplage $A_1 = 0,1$ G, $A_2 = 0,572$ G et $A_3 = 0,02$ G (Fig. 1). Ce signal ne saturant qu'à de fortes puissances (> 50 mW) a été attribué à un centre associé à l'impureté germanium qui viendrait en substitution du silicium [5, 8] ; la capture d'un électron par irradiation donne le centre $[\text{GeO}_4/e^-]$ qui, pour se stabiliser, attire un cation monovalent (H^+ , alcalin) dans un site interstitiel voisin, formant ainsi l'entité paramagnétique $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]^{\circ}$. La structure hyperfine est due au couplage entre le spin de l'électron et le spin I du noyau ; la présence d'un quadruplet implique l'association Ge–alcalin ($I = 3/2$), plutôt que Ge–hydrogène ($I = 1/2$).

D'autres centres intrinsèques, tels que des atomes d'oxygène non pontant ou des entités peroxydes, ont été observés dans des quartz [2], mais aucun d'entre eux n'a été mis en évidence dans le cadre de cette étude.

3.1.2. À basse température (100 K)

Après une irradiation à température ambiante de 550 Gy, il apparaît, à basse température, un spectre complexe, dû à la présence de plusieurs centres paramagnétiques (Fig. 2).

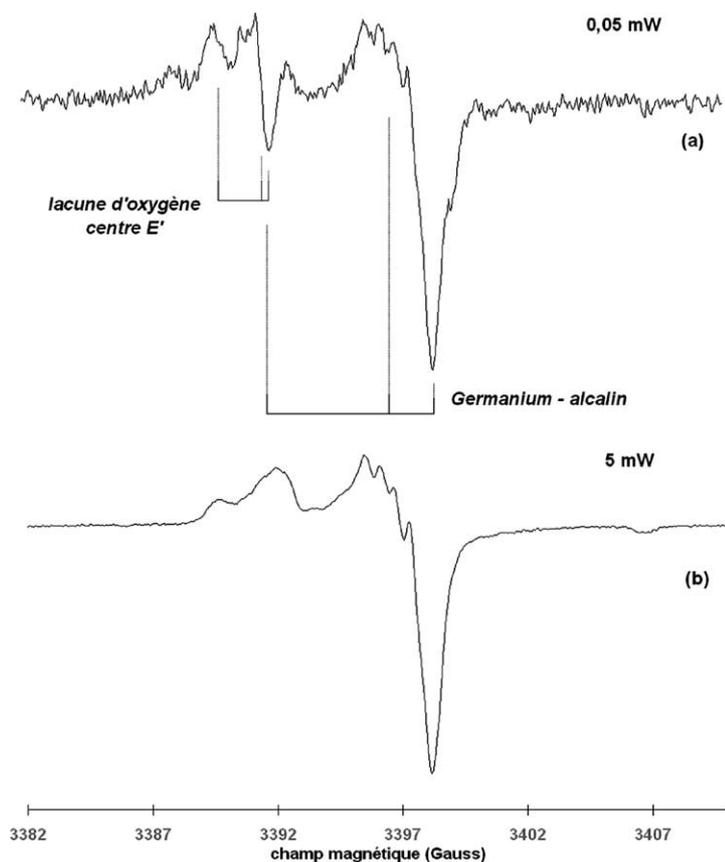


Figure 1. Spectres RPE d'un quartz incolore de Madagascar (irradié à 550 Gy) obtenus en bande X ($\nu = 9,51$ GHz) à 294 K; modulation : 0,05 G.

Figure 1. Room temperature X-band ($\nu = 9.51$ GHz) EPR spectra of a 550-Gy irradiated colourless quartz coming from Madagascar; modulation 0.05 G.

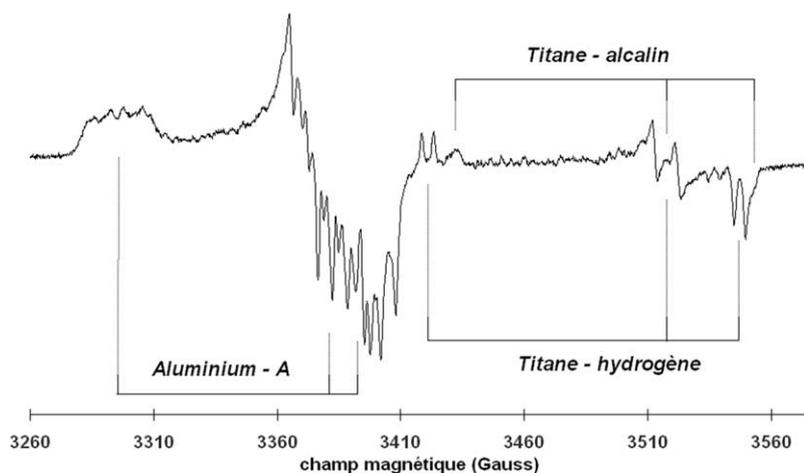


Figure 2. Spectre RPE d'un quartz incolore de Madagascar (irradié à 550 Gy) obtenu en bande X ($\nu = 9,51$ GHz) à 100 K; modulation : 1 G. Seul le signal correspondant au site A de l'aluminium est repéré sur le spectre.

Figure 2. X-band ($\nu = 9.51$ GHz) EPR spectrum of a 550-Gy irradiated colourless quartz coming from Madagascar obtained at 100 K; modulation: 1 G. Only the signal corresponding to the site A of aluminium is drawn on the spectrum.

Un premier signal est attribué à l'impureté Al^{3+} en substitution de Si^{4+} , associée à un compensateur de charge, qui est un ion monovalent (Li^+ , Na^+ , H^+), en position interstitielle dans le réseau du quartz [6]. L'irradiation de ce centre noté $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^\circ$ lui permet de capturer un trou (h), pour constituer l'entité paramagnétique $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$. De l'interaction hyperfine $A \cdot S \cdot I$ entre le spin S de l'électron et le spin I du noyau ^{27}Al , il résulte un signal RPE que l'on peut considérer comme la « signature » du défaut paramagnétique $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$ (Fig. 2). La complexité de

la structure hyperfine suggère deux positions différentes A et B pour les ions Al^{3+} . Pour le site A : $g_1 = 2,0607$, $g_2 = 2,0080$, $g_3 = 2,0019$, $A_1 = 5,00$ G et $A_2 = A_3 = 6,20$ G. Pour le site B : $g_1 = 2,0600$, $g_2 = 2,0067$, $g_3 = 2,0020$, $A_1 = 4,70$ G, $A_2 = 5,95$ G et $A_3 = 6,20$ G. La simulation d'un spectre de poudre tenant compte de ces caractéristiques a permis d'appuyer cette hypothèse.

Le signal observé aux champs élevés est attribué au centre titane; sa formation est analogue à celle du centre germanium, les entités en présence

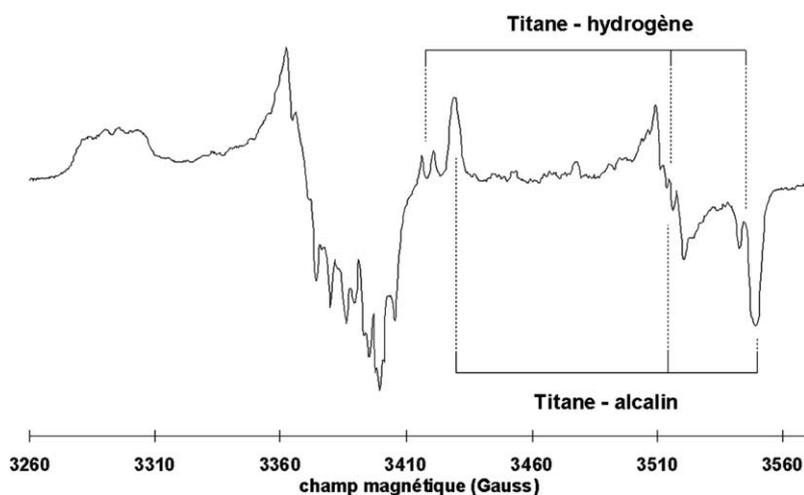


Figure 3. Spectre RPE d'un quartz rose de Madagascar (irradié à 550 Gy) obtenu en bande X ($\nu = 9,51$ GHz) à 100 K ; modulation : 1 G.

Figure 3. X-band ($\nu = 9,51$ GHz) EPR spectrum of a 550-Gy irradiated pinky quartz coming from Madagascar obtained at 100 K; modulation: 1 G.

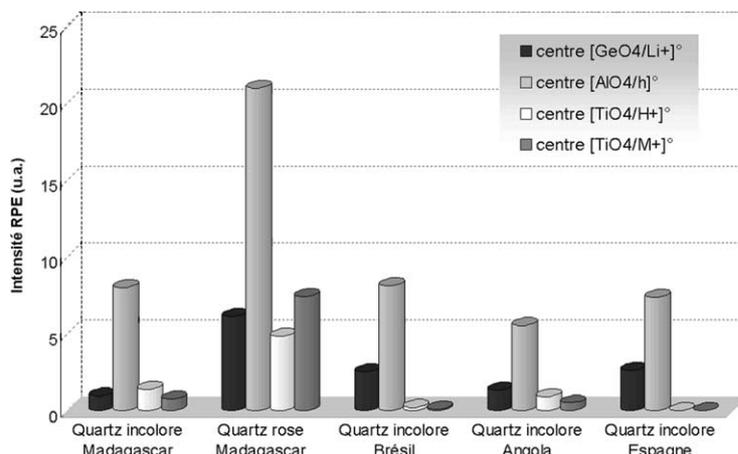


Figure 4. Histogramme présentant l'intensité relative des signaux issus des différents centres paramagnétiques en fonction de leur origine (u.a. : unité arbitraire).

Figure 4. Histogram showing the relative intensity of the signals with respect to their origin (u.a.: arbitrary unit).

après irradiation étant, dans ce cas, $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$ ou $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^\circ$ [8]. L'analyse du spectre du quartz de Madagascar conduit à proposer la présence des deux centres titane, $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$, à l'origine du doublet hyperfin et $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^\circ$ ($\text{M} = \text{Li}$ ou Na), auquel est associé le quadruplet. Les signaux RPE associés sont caractérisés par $g_1 = 1,9860$, $g_2 = 1,9313$, $g_3 = 1,9152$, $A_1 = A_3 = 4,57$ G et $A_2 = 9,61$ G, pour le centre $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$, et $g_1 = 1,9792$, $g_2 = 1,9317$, $g_3 = 1,9122$, $A_1 = A_3 = 1,00$ G et $A_2 = 2,74$ G pour $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^\circ$, en accord avec les paramètres proposés [7]. La simulation d'un spectre de poudre avec ces paramètres donne un spectre en excellent accord avec le spectre expérimental.

D'autres signaux sont observés à 100 K, qui sont plus ou moins visibles, selon la puissance hyperfréquence appliquée. Pour des puissances relativement faibles (1 mW), un signal orthorhombique, avec une structure hyperfine due à l'interaction avec un noyau de spin 3/2, se superpose à la partie «quasi perpendiculaire» du centre aluminium. Ce signal, qui sature rapidement lorsque la puissance augmente

et disparaît complètement à 50 mW, est caractérisé par $g_1 = 2,0012$, $g_2 = 1,9976$, $g_3 = 1,9952$, $A_1 = 0,68$ G, $A_2 = 0,20$ G et $A_3 = 0,10$ G. Ces données ont été déterminées en confrontant le spectre expérimental à celui obtenu par simulation. Notons que le signal du centre germanium observé à température ambiante se retrouve à 100 K avec des caractéristiques similaires.

3.2. Comparaison des spectres RPE de quartz de différentes origines

3.2.1. Quartz hyalins d'Angola et du Brésil

On retrouve tous les centres observés dans les quartz de Madagascar, à l'exclusion de tout autre. Cependant, des différences significatives se manifestent dans l'intensité des signaux caractéristiques de chaque défaut paramagnétique. Ceci traduit des variations relatives de concentration en impuretés responsables de ces défauts avec la provenance des échantillons.

3.2.2. Quartz roses de Madagascar

L'étude RPE de ces quartz colorés révèle la présence des centres E', germanium, aluminium et titane, dans des proportions différentes de celles observées dans les quartz incolores ; en particulier, le signal attribué au centre titane associé à un ion alcalin M⁺, [TiO₄/M⁺]^o, est plus intense que celui associé au centre [TiO₄/H⁺]^o (Fig. 3). Les valeurs expérimentales du facteur g, à savoir g₁ = 1,9787, g₂ = 1,9309, g₃ = 1,9117 et A_{iso} = 1,58 G correspondent aux données proposées pour un centre [TiO₄/Li⁺]^o [3].

3.2.3. Quartz hyalins de Berbès (Espagne)

Il apparaît aussitôt une différence fondamentale entre les quartz de Berbès et les autres quartz étudiés ; il s'agit de l'absence de toute trace détectable d'un signal dû aux centres titane. Par ailleurs, on peut observer les signaux dus au germanium et à l'aluminium.

4. Analyse des résultats

L'étude comparative des intensités des signaux demande quelques précautions : du fait de la complexité des spectres issus des différents centres et du recouvrement de certaines de leurs raies, il est impossible de mesurer systématiquement ces intensités par double intégration, comme il est habituel d'opérer pour des spectres simples. Le protocole est ainsi différent en fonction du centre paramagnétique concerné : pour le centre associé à Al³⁺, l'intégration de la partie « parallèle », bien dégagée des autres signaux, est choisie comme mesure d'intensité ; pour les centres associés au titane (H⁺, alcalin) et au germanium, la hauteur pic à pic d'une raie bien définie a été préférée comme critère, étant donné que les largeurs de raie ne varient pas de façon significative d'un échantillon à l'autre. Le centre E' n'a pas été retenu pour différencier les origines des quartz étudiés, en raison du médiocre rapport signal/bruit, de son recouvrement avec le signal E' de surface dû au broyage ; surtout, comme il concerne un défaut intrinsèque du quartz α, il ne saurait être directement un critère discriminant. Les intensités déterminées par ce protocole sont proportionnelles aux concentrations en espèces paramagnétiques, comme nous l'avons montré sur des cristaux de quartz préparés à l'Interface des hautes pressions (Pessac, France) par synthèse hydrothermale avec différents taux d'impuretés Al ou Ge. L'analyse par ICP-MS des teneurs en aluminium et en germanium de ces quartz synthétiques a confirmé les résultats obtenus par RPE. À titre indicatif, les teneurs en aluminium et en germanium du quartz de Madagascar ont été estimées respectivement à 15 et 21 ppm. En fait, la connaissance des concentrations absolues n'est pas

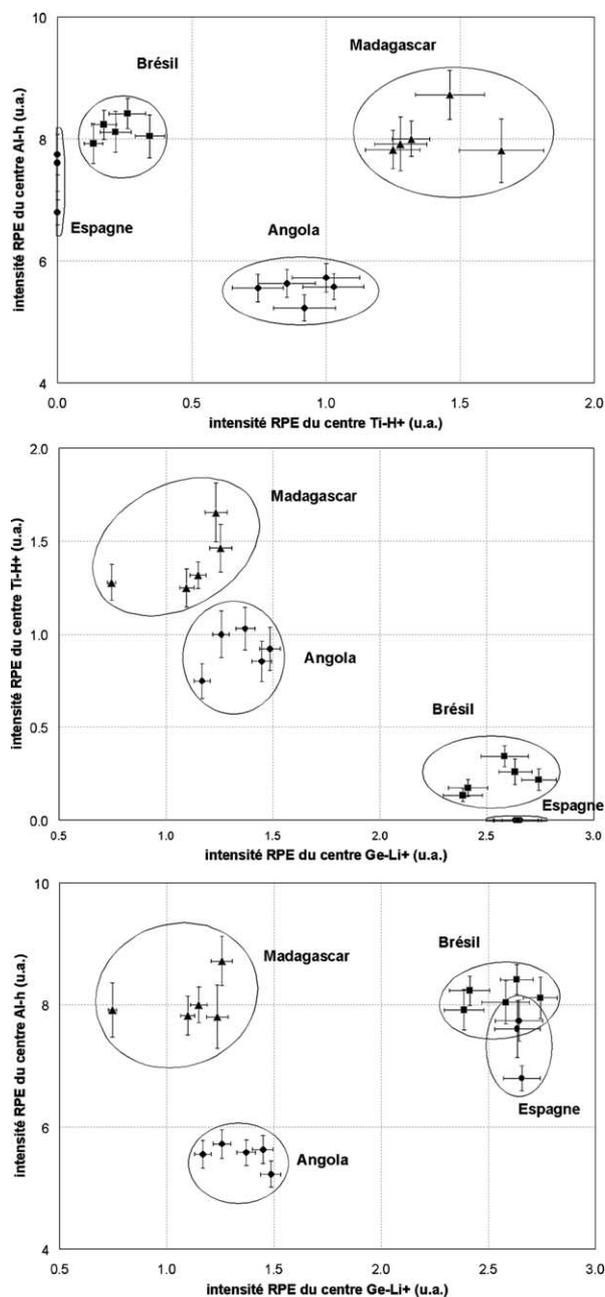


Figure 5. Graphes positionnant les sites d'origine dans des systèmes de coordonnées Ti-Al, Ge-Al et Ti-Ge (u.a. : unité arbitraire).

Figure 5. Location of the four sites in graphs with coordinates Ti-Al, Ge-Al and Ti-Ge (u.a.: arbitrary unit).

nécessaire, puisque nous effectuerons les discriminations à partir des concentrations relatives de deux impuretés.

Dans une première approche, nous présentons un histogramme qui donne les intensités des centres associés à l'aluminium, au titane-hydrogène, au titane-alcalin et au germanium, en fonction de la provenance des quartz (Fig. 4). Comme prévu, la variété rose se détache de tous les autres échantillons, mais la couleur n'est pas un critère de provenance. Nous allons

donc nous limiter aux quatre quartz incolores, qui présentent des différences significatives. L'histogramme montre, à première vue, que le taux d'aluminium est relativement peu sensible au gisement, que les défauts associés au titane se partagent entre une association titane–hydrogène et titane–alcalin, que la teneur en titane est nettement inférieure pour les quartz provenant du gisement brésilien et nulle (inférieure au seuil de détection) pour les quartz de Berbès et, enfin, que l'intensité du signal associé au germanium varie d'une source à l'autre. La Fig. 5 montre que les échantillons étudiés se regroupent dans des domaines (correspondant aux différents gisements) qui se différencient bien les uns des autres ; l'ambiguïté posée par le chevauchement entre les domaines du Brésil et de l'Espagne dans le diagramme germanium–aluminium est levée par le fait que le quartz d'origine espagnole ne présente pas de centre titane décelable par RPE.

5. Conclusions et perspectives

Ce travail a montré que quatre gisements de quartz géographiquement distincts pouvaient se distinguer

à partir d'expériences de RPE mettant en évidence les impuretés induisant des défauts paramagnétiques après irradiation β . Il ne constitue qu'une première étape d'un programme plus vaste entrepris au CR-PAA. En effet, l'éloignement géographique des gisements a facilité la faisabilité de cette discrimination, qui malgré tout n'était pas évidente a priori. Il s'agit maintenant d'affiner ces résultats en tentant de distinguer des échantillons provenant de la même région, mais de gisements différents. Une étude actuellement entreprise concerne des quartz hyalins provenant de fentes alpines et des pièces archéologiques de sites alpins, afin de déterminer quels pourraient être leurs gisements d'origine et de remonter ainsi aux mouvements des matières premières silicatées (cristaux de quartz) et donc des populations de l'époque concernée (Néolithique). Nous avons déjà mis en évidence la présence de six centres paramagnétiques : $[\text{GeO}_4/\text{Na}^+]^\circ$, $[\text{GeO}_4/\text{Li}^+]^\circ$, $[\text{AlO}_4/\text{h}]^\circ$, $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^\circ$, $[\text{TiO}_4/\text{Li}^+]^\circ$, $[\text{TiO}_4/\text{Na}^+]^\circ$. Cette étude fait intervenir d'autres techniques de caractérisation (en particulier la cathodoluminescence) pour ajouter des caractères discriminants à ceux accessibles par RPE.

Remerciements. Nous tenons à remercier Pierre Selva et Guy Salagnière pour l'aide technique qu'ils nous ont apportée tout au long de ce travail.

Références

- [1] J. Arends, A.J. Dekker, W.G. Perdok, *Phys. Status Solidi* 3 (1963) 2275–2279.
- [2] M. Ikeya, *New Applications of Electron Spin Resonance*, World Scientific, Singapore, 1993, pp. 271–353.
- [3] M. Isoya, W.C. Tennant, J.A. Weil, EPR of the TiO_4/Li center in crystalline quartz, *J. Mag. Reson.* 70 (1988) 90–98.
- [4] M.G. Jani, R.B. Bossoli, L.E. Halliburton, Further characterization of the E'_1 center in crystalline SiO_2 , *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2285–2293.
- [5] J.H. Mackey Jr., *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 74–83.
- [6] J.H. Mackey Jr., J.W. Boss, D.E. Wood, *J. Mag. Reson.* 3 (1970) 44–54.
- [7] H. Rinnenberg, J.A. Weil, EPR studies of $\text{Ti}^{3+}-\text{H}^+$ centers in X-irradiated alpha-quartz, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2019–2028.
- [8] J.A. Weil, Germanium–hydrogen–lithium center in alpha-quartz, *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 4585–4698.
- [9] J.A. Weil, A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz, *Phys. Chem. Miner.* 10 (1984) 149–165.