

MÉTHODES D'ANALYSE ET PROCÉDURES par Sabrina SAVE

Les analyses géochimiques appliquées à l'archéologie et déployées sous la forme de prospection se développent en Europe dans les années 70's (Sjöberg 1976). Les progrès technologiques ont accompagné ces développements avec l'application de différentes méthodes dont les plus courantes sont l'analyse des concentrations en phosphate (Crowther 1997; Parnell *et al.* 2001; Roos et Nolan 2012; Rypkema *et al.* 2007; Sjöberg 1976), les analyses par ICP-OES (Dirix *et al.* 2013; Middleton et Price 1996; Oonk *et al.* 2009a; Vyncke *et al.* 2011; Wilson *et al.* 2008, 2009), ICP-MS (Misarti *et al.* 2011), ou encore XRF ou pXRF (Booth *et al.* 2017; Ciminale *et al.* 2009; Cook *et al.* 2014; Oonk *et al.* 2009a, 2009b; Tereygeol *et al.* 2010).

Pour nos études géochimiques, nous privilégions la spectrométrie portable à rayons X de fluorescence (pXRF) pour ses nombreux avantages: sa portabilité, sa rapidité d'analyse, sa versatilité (une vingtaine d'éléments chimiques analysés dont le phosphore), et son coût modéré par mesure. La calibration de l'appareil avec des standards de référence permet d'obtenir des valeurs semi-quantitatives à quantitatives, et assure la validité et la reproductibilité des résultats.

1. Rappel sur le principe de la fluorescence X

La méthode XRF mesure les niveaux d'énergie des rayons X émis par les éléments chimiques lorsque ces éléments sont irradiés par une source qui excite les électrons des couches supérieures des atomes (Kilbride *et al.* 2006; Piorek 1997). L'énergie émise sous la forme de rayons X est unique pour chaque élément chimique (Kalnicky et Singhvi 2001; Piorek 1997).

Le pistolet pXRF (pXRF = portable X-Ray Fluorescence) est équipé d'un générateur de rayons X. Ces rayons X sont en fait des photons propulsés avec une certaine énergie sous la forme d'un faisceau. Lorsqu'ils rencontrent les atomes de la matière placée au plus près du pistolet dans le champ du faisceau, ces photons entrent en collision avec les électrons gravitant autour du noyau des atomes. En percutant ces électrons, les photons leur transmettent toute ou partie de leur énergie, propulsant ainsi les électrons à la manière de boules de billard (cf. illustration 1, étape 1).

La délocalisation de ces électrons engendre un bouleversement du cortège électronique de l'atome (c'est-à-dire des électrons qui gravitent autour du noyau) qui pour reconstituer son cortège doit remplacer les électrons manquants en capturant des électrons libres. Cette réorganisation du cortège électronique de l'atome produit alors des rayons X dit de fluorescence. Ce sont ces rayons X de fluorescence qui sont captés par le détecteur du pistolet et vont permettre une analyse qualitative et quantitative de la matière (cf. illustration 1, étape 2).

En effet l'énergie de ces rayons constitue comme l'empreinte digitale de l'élément chimique qui les a émis. Chaque élément chimique produit des rayons X de fluorescence avec une énergie différente. La quantité de rayons X de fluorescence captée par niveau d'énergie est proportionnelle à la quantité d'un élément chimique dans la matière.

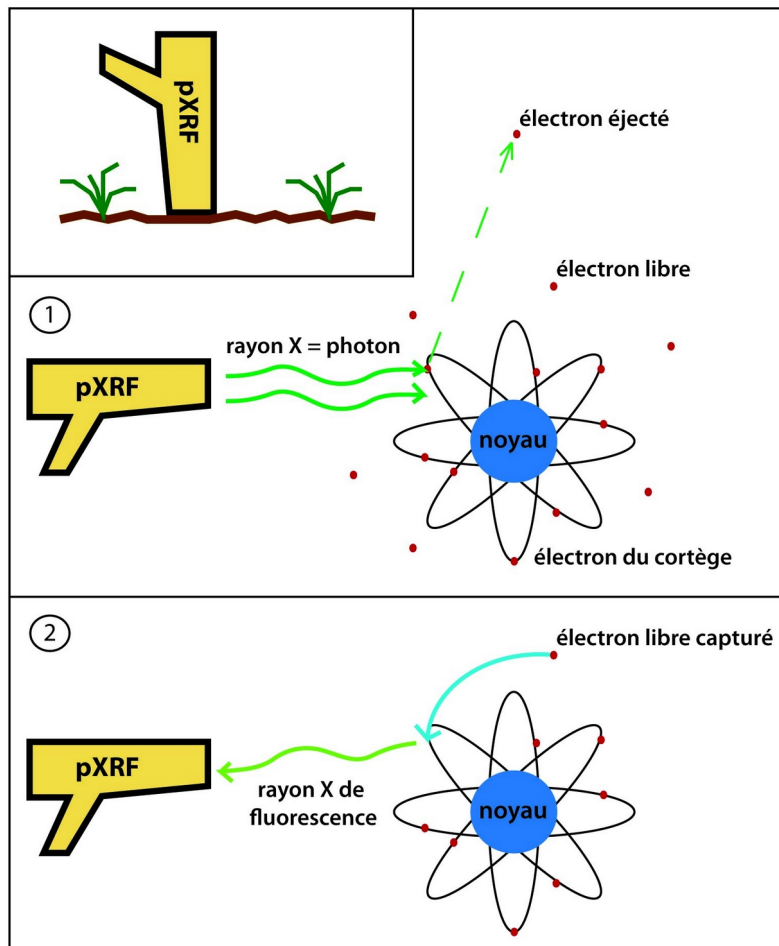


Illustration 1: Schéma simplifié de l'interaction des rayons X avec la matière

2. Équipement

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un pistolet pXRF Innov-X Delta Premium utilisant un détecteur silicium drift (SDD) et un tube à rayons X de 4W avec une cible en rhodium (Rh) opérant entre 10 et 40kV avec un ampérage maximal de 200 μ A. Il mesure tous les éléments chimiques compris entre le magnésium Mg et l'uranium U (voir illustration 2) en ppm (part par million). L'appareil est également équipé de sept filtres spécifiquement destinés à améliorer la détection de certains éléments. Le pistolet ajuste aussi sa calibration en fonction de la pression atmosphérique et de l'humidité si nécessaire. Les données sont ensuite traitées par un logiciel spécifique dédié à l'analyse des données géochimiques (ioGAS) afin d'obtenir des cartes de chaleur et procéder à un traitement statistique des données (matrice de corrélation).

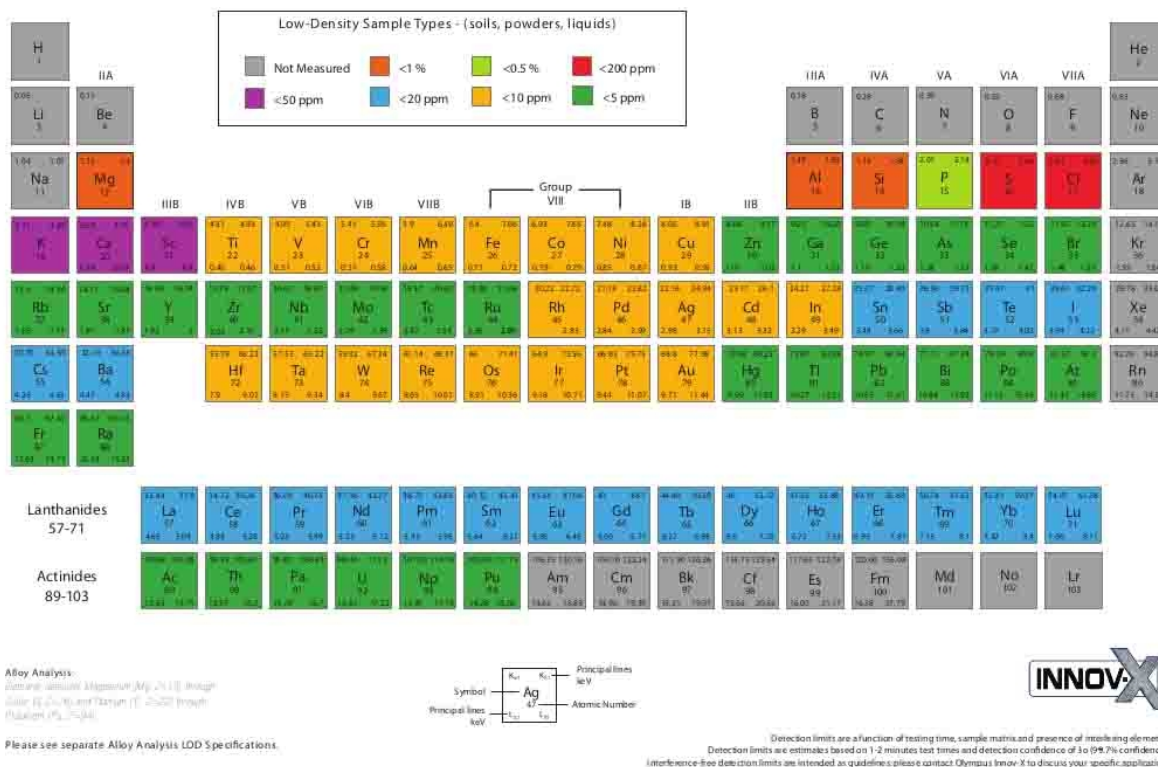


Illustration 2: Table de Mendeleïev figurant les éléments mesurés par le pistolet pXRF et les limites de détection

L'instrument peut être utilisé en conditions de laboratoire ou de terrain. Le pistolet est monté sur un dispositif spécifique facilitant la prise de mesure. L'appareil dispose de différents modes conçus pour l'analyse de plusieurs matériaux et que l'opérateur peut donc sélectionner en fonction de ses problématiques de recherche. Pour l'analyse de sédiments, c'est le mode "Soil" qui est utilisé avec un temps d'exposition long afin d'obtenir une plus grande précision (table 1) (Johnson *et al.* 1995; Kalnicky et Singhvi 2001; Kilbride *et al.* 2006; USEPA 2007).

Appareil	Cible	Mode	Faisceau	Filtre	Voltage kV	Ampérage µA	Temps de mesure (s)
InnovX Olympus Delta Premium	Rh	Soil	1	3	40	100	60
			2	2	40	100	60
			3	5	15	200	80

Table 1: Caractéristiques techniques et réglages de l'appareil utilisé pour l'étude

3. Préparation du sol/échantillon et méthodologie d'analyse

Sur le terrain, la surface du sol est rafraîchie à la truelle pour éliminer les sédiments re-déposés par les intempéries et les déplacements des fouilleurs et des engins mécaniques, et atteindre le sédiment en place. La surface mesurée doit être plane et sèche. La fenêtre du pistolet est positionnée contre le sol en choisissant une zone représentative du sédiment à analyser (on évite de poser le pistolet sur

un gros charbon de bois ou un gravier si ceux-ci ne forment pas la composante principale du niveau).

Toutes les mesures ont été réalisées en mode *Soil* sur une durée totale de 200 secondes par mesure. Les résultats ont ensuite été téléchargés sous la forme d'une table en format csv. Les mesures sont exprimées en ppm, avec pour chaque élément sa déviation standard (par exemple: 23500 ppm \pm 100, soit entre 23400 ppm et 23600 ppm).

Les résultats de chaque mesure ont été rentrés dans le logiciel de traitement spécialisé IoGAS pour obtenir un traitement statistique des données et des cartes de répartition par élément chimique. Il s'agit avant tout d'effectuer une analyse qualitative des données car c'est la variation de la teneur d'un élément chimique dans le sol qui nous intéresse, plus que la quantité de cet élément en elle-même car la géologie locale conditionne fortement la composition initiale des sédiments et rend toute comparaison directe entre différents sites difficile.

Pour quelques éléments chimiques (phosphore et manganèse), les teneurs mesurées étant assez faibles et sous le niveau de quantification de l'appareil, c'est la déviation standard qui a été utilisée pour la cartographie. Les déviations standards servent de variable et restent proches de la réalité comme l'ont démontré les mesures réalisées sur les standards certifiés (tables 2 et 3).

4. Standards de référence

Bien que tous les appareils pXRF soient capables de fournir une analyse pertinente d'un matériau, il a été démontré que des variations dans la mesure de la concentration des éléments pouvaient exister entre différents appareils de mesure, qu'ils soient du même fabricant ou non (Shackley 2011). C'est pour cette raison qu'il est fortement conseillé de procéder à l'analyse de standards de référence appropriés avant toute mesure sur du matériel ou sédiment archéologique. Les résultats de l'analyse de ces standards doivent être publiés en même temps que les résultats de l'étude.

RÉFÉRENCES

Booth A.D., Vandeginste V., Pike D., Abbey R., Clark R.A., Green C.M., Howland N. 2017, "Geochemical insight during archaeological geophysical exploration through in situ X-ray fluorescence spectrometry", *Archaeological Prospection* 24, p. 361-372.

Ciminale M., Gallo D., Pallara M., Laviano R. 2009, "Understanding the origin of magnetic anomalies in Monte San Vincenzo (Southern Italy) archaeological Site: susceptibility measurements, PXRD, XRF and optical analysis", *ArchéoSciences, revue d'archéométrie*, suppl. 33, p. 43-45.

Cook S.R., Clarke A.S., Fulford M.G., Voss J. 2014, "Characterising the use of urban space: a geochemical case study from *Calleva Atrebatum* (Silchester, Hampshire, UK) *Insula IX* during the late first/early second century AD", *Journal of Archaeological Science* 50, p. 108-116.

Crowther J. 1997, "Soil Phosphate Surveys: Critical Approaches to Sampling, Analysis and Interpretation", *Archaeological Prospection* 4, p. 93-102.

Dirix K., Muchez P., Degryse P., Kaptyn E., Music B., Vassileva E., Poblome J. 2013, "Multi-element soil prospection aiding geophysical and archaeological survey on an archaeological site in suburban Salagassos (SW-Turkey)", *Journal of Archaeological Science* 40 (7), p. 2961-2970.

Johnson B., Leethem J. et Linton K. 1995, "Effective XRF field screening of lead in soil. DuPont Environmental Remediation Services, Houston, TX".
<http://info.ngwa.org/gwol/pdf/950161762.PDF>. p. 629-642.

- Kalnicky D.J. et Singhvi R. 2001, "Field portable XRF analysis of environmental samples", *Journal of Hazardous Materials* 83, p. 93-122.
- Kilbride C., Poole J. et Hutchings T.R. 2006, "A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni, and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses", *Environmental Pollution* 143, p. 16-23.
- Middleton W.D. et Prize T.D. 1996, "Identification of activity areas by multi-element characterization of sediments from modern and archaeological house floors using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy", *Journal of Archaeological Science* 23, p. 673-687.
- Misarti N., Finney B.P., Machner H. 2011, "Reconstructing site organization in the eastern Aleutian Islands, Alaska using multi-element chemical analysis of soils", *Journal of Archaeological Science* 38, p. 1441-1455.
- Oonk S., Slomp C.P., Huisman D.J., Vriend S.P. 2009a, "Effects of site lithology on geochemical signatures of human occupation in archaeological house plans in the Netherlands", *Journal of Archaeological Science* 36, p. 1215-1228.
- Oonk S., Slomp C.P., Huisman D.J., Vriend S.P. 2009b, "Geochemical and mineralogical investigation of domestic archaeological soil features at the Tiel-Passewaaij site, The Netherlands", *Journal of Geochemical Exploration* 101, p. 155-165.
- Parnell J.J., Terry R.E., Golden C. 2001, "Using In-Field Phosphate Testing to Rapidly Identify Middens at Piedras Negras, Guatemala", *Geoarchaeology: An International Journal* 16(8), p. 855-873.
- Piorek S. 1997, " On-site, in-situ characterization of contaminated soil and liquid hazardous waste with field portable X-ray analyzer - A cost effective approach", in Gottlieb J. (eds), *Field Screening Europe*, p. 329-333, Kluwer Academic Publishers.
- Roos C.I., Nolan K.C. 2012, "Phosphates, plowzones, and plazas: a minimally invasive approach to settlement structure of plowed village sites", *Journal of Archaeological Science* 39, p. 23-32.
- Rypkema H.A., Lee W.E., Galaty M.L., Haws J. 2007, "Rapid, in-stride soil phosphate measurement in archaeological survey: a new method tested in Loudoun County, Virginia", *Journal of Archaeological Science* 34, p. 1869-1867.
- Shackley S. (dir.) 2011, *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*, Springer.
- Sjöberg A. 1976. "Phosphate Analysis of Anthropogenic Soils", *Journal of Field Archaeology* 3(4), p. 447-454.
- Téreygeol F., Arles A., Foy E., Florsch N., Llubes M. 2010, "Dosages par fluorescence X portable d'ateliers médiévaux de production des métaux non-ferreux: les exemples de Castel-Minier et d'Agneserre (Aulus-les-Bains, 09)", *Archéosciences, revue d'Archéométrie* 34, p. 253-267.
- USEPA 2007, *Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment*, USEPA, Washington, DC.

Vyncke K., Degryse P., Vassilieva E., Waelkens M. 2011, "Identifying domestic functional areas. Chemical analysis of floor sediments at the Classical-Hellenistic settlement at Düzen Tepe (SW Turkey)", *Journal of Archaeological Science* 38, p. 2274-2292.

Wilson C.A., Davidson D.A., Cresser M.S. 2008, "Multi-element soil analysis: an assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation", *Journal of Archaeological Science* 35, p. 412-424.

Wilson C.A., Davidson D.A., Cresser M.S. 2009, "An evaluation of the site specificity of soil elemental signatures for identifying and interpreting former functional area", *Journal of Archaeological Science* 36, p. 2327-2334.