



HAL
open science

Provenance d'artefacts en rhyolite corse : évaluation des méthodes d'analyse géochimique

Arthur Leck, François-Xavier Le Bourdonnec, Bernard Gratuze, Stéphan Stephan Dubernet, Nadia Ameziane-Federzoni, Céline Bressy-Leandri, Rémy Chapoulie, Sylvain Mazet, Jean-Michel Bontempi, Nathalie Marini, et al.

► To cite this version:

Arthur Leck, François-Xavier Le Bourdonnec, Bernard Gratuze, Stéphan Stephan Dubernet, Nadia Ameziane-Federzoni, et al.. Provenance d'artefacts en rhyolite corse : évaluation des méthodes d'analyse géochimique. Comptes Rendus. Palevol, 2018, 17 (3), pp.220 - 232. 10.1016/j.crpv.2017.10.003 . hal-01761046

HAL Id: hal-01761046

<https://inrap.hal.science/hal-01761046v1>

Submitted on 1 Nov 2018

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

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



Paléontologie humaine et préhistoire

Provenance d'artefacts en rhyolite corse : évaluation des méthodes d'analyse géochimique



Provenance studies of Corsican rhyolite artefacts: Assessment of geochemical analysis methods

Arthur Leck^{a,*}, François-Xavier Le Bourdonnec^a, Bernard Gratuze^b,
Stéphan Dubernet^a, Nadia Ameziane-Federzoni^{c,d}, Céline Bressy-Leandri^{e,c},
Rémy Chapoulie^a, Sylvain Mazet^f, Jean-Michel Bontempi^g, Nathalie Marini^h,
Maxime Remicourt^c, Thomas Perrin^c

^a IRAMAT–CRP2A, UMR5060 CNRS, université Bordeaux-Montaigne, Maison de l'archéologie, esplanade des antilles, 33607 Pessac, France

^b IRAMAT–CEB, UMR 5060 CNRS, Université d'Orléans, 3D, rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

^c TRACES, UMR 5608, CNRS, Université Toulouse-2 Jean-Jaurès, Maison de la recherche, 5, allée Antonio-Machado, 31058 Toulouse cedex 9, France

^d ARCHÉO-ÎLE, Valle Longa, 20117 Ocana, Corse, France

^e Ministère de la Culture, DRAC de Corse, Service régional de l'archéologie, Villa San-Lazaro, 1, chemin de la Pietrina, 20704 Ajaccio cedex 9, France

^f Institut national de recherches archéologiques préventives (INRAP), 30, boulevard de Verdun, 76120 Grand-Quevilly, France

^g Musée départemental d'archéologie Jérôme-Carcopino, département de la Haute-Corse, Hameau-du-Fort-de-Matra, 20270 Aléria, France

^h University of Reading, Reading, Royaume-Uni

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 16 juin 2017

Accepté après révision le 25 octobre 2017

Disponible sur internet le 8 mars 2018

Géré par Marcel Otte

Mots clés :

Néolithique

Chalcolithique

Corse

Rhyolite

Provenance de matériaux lithiques

EDXRF

LA-ICP-MS

RÉSUMÉ

L'analyse d'artefacts en silex et en obsidienne a permis de mettre en évidence les liens qui existaient au Néolithique et au Chalcolithique entre la Corse et la Sardaigne. Cependant, on ne sait aujourd'hui que peu de choses sur les déplacements et les échanges ayant eu lieu à l'intérieur même de la Corse. Pourtant, une roche volcanique siliceuse, la rhyolite, a été exploitée en Corse et diffusée à travers tout le territoire dès le Néolithique ancien. Une seule étude d'envergure a été menée, dans le Nord de l'île, afin d'identifier par l'analyse pétrographique les gîtes de matière première de ces artefacts en rhyolite. La pétrographie étant une méthode destructive, il est difficile de l'appliquer sur de grandes séries d'objets archéologiques. Notre étude a donc consisté à rechercher des méthodes d'analyse moins invasives, basées sur la géochimie des roches, afin de mener de futures études de provenance sur ces vestiges en rhyolite. Nous avons analysé 34 échantillons géologiques provenant de quatre gisements différents, ainsi que 31 échantillons archéologiques mis au jour sur trois sites différents. La méthode EDXRF est particulièrement performante pour discriminer les sources et peut être mise en œuvre de manière non destructive pour caractériser les artefacts. Une

* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : arthur.leck@u-bordeaux-montaigne.fr (A. Leck), Francois-Xavier.Le-Bourdonnec@u-bordeaux-montaigne.fr (F.-X. Le Bourdonnec), gratuze@cns-orleans.fr (B. Gratuze), stephan.dubernet@u-bordeaux-montaigne.fr (S. Dubernet), nadia.federzoni@gmail.com (N. Ameziane-Federzoni), celine.leandri@culture.gouv.fr (C. Bressy-Leandri), remy.chapoulie@u-bordeaux-montaigne.fr (R. Chapoulie), sylvain.mazet@inrap.fr (S. Mazet), jmbontempi@haute-corse.fr (J.-M. Bontempi), n.a.marini@reading.ac.uk (N. Marini), m.remicourt@laposte.net (M. Remicourt), tperrin@univ-tlse2.fr (T. Perrin).

<https://doi.org/10.1016/j.crpv.2017.10.003>

1631-0683/© 2017 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Cet article est publié en Open Access sous licence CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

autre méthode employée, la spectroscopie LA-ICP-MS, très peu intrusive, se heurte à des problèmes d'hétérogénéité des roches.

© 2017 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Cet article est publié en Open Access sous licence CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

A B S T R A C T

Keywords:

Neolithic
Chalcolithic
Corsica
Rhyolite
Lithic source provenance study
EDXRF
LA-ICP-MS

Through the analysis of flint and obsidian artefacts, numerous studies have shown the links that existed between Corsica and Sardinia during Neolithic and Chalcolithic. However, we have almost no information about the movements and exchanges that took place in Corsica itself. Rhyolite, a siliceous volcanic rock, has been exploited in Corsica and disseminated throughout the territory from the early Neolithic. Up to now, only one major study has been conducted in the North of the island, in order to identify, by petrographic analysis, the raw material deposits of these rhyolite artefacts. Petrography is a destructive method; it is thus difficult to apply it to large series of archaeological objects. Our aim was therefore to investigate less invasive analytical methods, based on the geochemistry of rocks, in order to conduct future studies based on these rhyolite remains. We analysed 34 geological samples from four different sources, as well as 31 archaeological samples unearthed at three different archaeological areas. We show that EDXRF is an effective method to discriminate sources but also to characterise artefacts using nondestructive protocol. LA-ICP-MS encounters issues due to heterogeneity of the studied rocks. However, we show that by adjusting our testing protocol this method can complement the EDXRF analysis, which is ineffective on objects that are too thin.

© 2017 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Abridged English version

Introduction

Provenance studies of lithic components from prehistoric times in Corsica have long focused on obsidian and most recently on flint artefacts. It is now understood that nearly all of these geological resources, sources of which do not exist in Corsica, were then coming from neighboring Sardinia (Bressy et al., 2007; Bressy et al., 2008; Le Bourdonnec et al., 2010; Tykot, 2011). Some poorer quality components, but still good enough to be knapped, were exploited in Corsica. Rhyolite, a fine-grained and silica-rich igneous rock, seems to have been the object of large diffusion in the island, making it an essential witness of internal island exchanges and mobilities during late prehistory. Petrographic analyses carried out on rhyolite artefacts from North Corsica have been shown to be efficient to assess provenance (Ameziane-Federzoni, 2011). However, the destructive character of the method is problematic and it is important to develop less invasive methods.

A few rhyolite provenance studies using little or non-invasive geochemical methods have already been conducted in the last two decades, in different contexts. Most used EDXRF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) to characterise this material (Hermes and Ritchie, 1997a; Hermes et al., 2001; Williams-Thorpe et al., 1999). However, non-destructive analyses may be limited in the presence of irregular surfaces or heterogeneity of the material (Coffman and Rasic, 2015; Hermes and Ritchie, 1997b; Kristmanson, 2004). Laser Ablation Inductively

Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) has also revealed its efficacy when it is possible to focus on a specific phase or mineral (Bevins et al., 2011; Scharlotta, 2010).

This explorative study aims to evaluate geochemical analyses for Corsican rhyolite, by determining the potential of different methods and protocols. We analysed 34 geological samples from four distinctive regions and 31 artefacts from three Corsican Neolithic and Chalcolithic archaeological sites. These samples were the object of different preparations (sampling, polishing and simple cleaning) and were analysed by different methods: Scanning Electron Microscope with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDXS), EDXRF, LA-ICP-MS.

Corpus

Rhyolites are present all over crystalline Corsica, an Hercynian formation made of granite and volcanic stone covering two-thirds of the island (Gauthier and Demouren, 1991). Aphanitic rhyolites are mainly found around the Monte Cintu caldera, in the North-west of Corsica (Ameziane-Federzoni, 2011). Many acidic veins intermingling with the granite massif can also provide fine-grained rhyolites.

Our corpus consists of 44 geological samples extracted from 4 different deposits (Fig. 1). Eight samples were extracted from the Stagnu plateau, in the Mont Cintu cauldron, either in primary position on the outcrops (StagnuSe), or sub-primary in a Quaternary moraine [StagnuSr; (Ameziane-Federzoni, 2011)]. Six samples were taken from the western hillside of the Monte d'Oro, 6 km southwest of

Vivario. About thirty samples come from an acid vein, set in the joints of the calco alkaline batholith, between the Res-tonica and Tavignanu valleys. This vein spreads from the Punta di Castelli to the plateau d'Alzu, a few kilometers southwest of Corte. Several archaeological deposits have been spotted on the plateau d'Alzu (Ameziane-Federzoni et al., 2008) and the Castelli rock shelter (Ameziane-Federzoni et al., 2008; Mazet, 2014; Mazet et al., 2016), occupied since the Early Neolithic. Ten samples come from the plateau d'Alzu and some twenty samples come from veins situated near the Castelli shelter.

Archaeological samples come from three different sites. Eleven artefacts come from a surface collection performed on the plateau d'Alzu (Ameziane-Federzoni et al., 2008), twelve artefacts come from the cleaning of the Castelli shelter (Mazet et al., 2016). Thirty-eight artefacts come from layer B, northern terrace, on the I Calanchi site (Cesari, 1987; Cesari, 1999), each sample representing one of the groups or subgroups of raw materials discovered among the whole collection of lithic material from stratum B (Remicourt, 2014).

The samples have undergone different preparations prior to SEM-EDXS, LA-ICP-MS and EDXRF analyses (Appendix 1): cubic samplings of one to two centimeters on the side were obtained using a rock chainsaw on the geological samples which were polished with diamond solutions. Small cubes of about 5mm³ were also cut (two samples per geological sample) but left unpolished. In order to avoid pollution, the artifacts were brushed and then put in an ultrasonic tank, then rinsed with distilled water and rinsed with ethanol. Two artifacts (BDX17898, coming from a surface collection on the Alzu plateau, and BDX17943, resulting from the cleaning of the Castelli Abri) were sampled in order to produce X-ray mapping on polished sections. To know if the analysis obtained with unpolished samples was efficient, we performed EDXRF analysis on both polished sections and raw samples.

Assessment of EDXRF data on non-prepared samples

Because X-rays are sensitive to the topography of the samples, surface irregularities of artefacts may affect the results obtained using EDXRF (Hermes and Ritchie, 1997b). Consequently, we made sure the additional error induced by the morphology did not throw into question the validity of our results and our capacity to obtain a clear geochemical signature, enabling us to find a geological source for the analysed artefacts.

The reproducibility of the measurement has been tested by analysing sample BDX17943 from Castelli's shelter, in polished section and/or without preparation, each time the series of analyses was conducted with EDXRF (Table 1). We also evaluated the scattering by repeating many times the same acquisition on different points on sample BDX17943 (Table 2). To conclude each series of analyses a measurement on a Sardinian obsidian standard from our laboratory (ARC-URS, used for calibration ; Bellot-Gurlet, 1998; Lugliè et al., 2007) has enabled us to certify the absence of drift in the device.

We noticed that the dispersion is almost identical between polished sections and raw samples. However, the

reproducibility varies depending on the chemical elements measured. Titanium may present an important dispersion because it is not distributed homogeneously in our material. Variations in Fe₂O₃ and CaO contents are likely to be due to the formation of surface modification. Finally, the dispersion is globally more important on the low concentration elements, a phenomenon directly linked to the counting statistics.

Accuracy is estimated from measurements carried out on a powdered international standard (NIST-278) (Table 3) as well as on our internal standard ARC-URS. Most of the measured concentrations match the certified ones. Nevertheless, our procedures will need to be made more precise for further analyses in order to obtain better results, particularly for strontium, which appears to be essential for differentiating the deposits. We also compared the results obtained in EDXRF with those coming from SEM-EDXS and LA-ICP-MS for major and trace elements, respectively. The number of measured elements and the detection limit being specific to each method, the concentrations obtained are not exactly comparable. Yet, results remain coherent no matter which analysis or sample preparation method was used.

Finally, we have checked the state of alteration of the surface of two artefacts (BDX17943 and BDX17898) using X-ray cartography carried out with SEM-EDXS on the edge of the samplings. Major and minor elements are spread out regularly, irrespective of the distance from the surface. A thin layer, rich in calcium, is however present on the surface of BDX17898, which may reveal a white crust visible to the naked eye on some areas of the sample. So the analysed rhyolites are not or are very slightly prone to modification on the scales of the period we are interested in (from Neolithic to our present days). Yet, we must check that a crust did not form on the surface.

Distinction of geologic sources

The discriminating elements were measured too close to the detection limits of the SEM-EDXS. Nonetheless, the results enabled us to confirm the nature of the studied stones.

With LA-ICP-MS, the laser's width (100 µm) was too low to include a large quantity of minerals, representative of the global composition. The results are thus too scattered. However, it is possible to discriminate some sources from a few components distributed more homogeneously in the material (Fig. 3). Nevertheless, we will have to use a better protocol for future measurements.

With EDXRF, it is possible to differentiate all the studied sources with the help of some discriminating elements (Fig. 4). Rocks from the Stagnu plateau are for example rich in yttrium but have weaker strontium concentrations. Compositions of rhyolites from Alzu and Castelli, separated by 2.5 km, but belonging to the same acid vein (Amaudric du Chaffaut et al., 1985a) are identical, excepting for their concentrations in manganese and rubidium. Finally, samples from the Monte d'Oro stood out by their concentration in zirconium.

Artefacts characterisation

Artefacts from the plateau d'Alzu and Castelli's shelter

Based on available data, the human presence in the plateau d'Alzu and at the Castelli's shelters during the Neolithic seems to be strongly linked to the existence of rhyolite veins, on the sites or close at hand (Ameziane-Federzoni et al., 2008; Mazet, 2011). A large part of rhyolite artefacts coming from those sites seems to have been elaborated from the local rhyolite. It is a great opportunity for us to test the developed protocols on archaeological items to determine their geological sources.

The EDXRF analysis enabled us to distinguish three groups among those artefacts (Fig. 5). One group (roche verte) does not seem to correspond to any deposits analysed during our study and remains unattributed. The two other groups are made of samples revealed at Castelli's shelter and on the plateau d'Alzu. Their compositions correspond to deposits next to each site, confirming the viability of non-destructive analyses.

Artefacts from I Calanchi

Pieces from I Calanchi were observed macroscopically by M. Remicourt and N. Ameziane-Federzoni who provisionally suggested potential sources based on the different facies (Remicourt, 2014). From these observations, it is readily seen that our corpus did not include the potential sources for the artefacts. Therefore, EDXRF analysis was used to verify whether non-sampled geological sources possessed enough characteristic features for enabling a discrimination.

We compared with Principal Component Analysis (PCA) trace element compositions, which are less affected by alterations or morphological problems. Concentrations in strontium, notably, can be used to define two large groups (Fig. 6A) that need to be better individualised (Fig. 6B and C).

No samples from I Calanchi have trace element compositions comparable to Alzu, Castelli or Monte d'Oro (Fig. 6B). Nevertheless, it is not possible to define clearly differentiated groups even though distinctive regions had been proposed as origins for the primary matter for those artefacts. On the other hand, it can be seen on Fig. 6C that samples from I Calanchi are spread into three distinctive groups, corresponding to three potential geographic zones for the procurement.

These results also emphasize the pertinence of geochemical analyses because no measurement has led us to propose origins for the primary matter in contradiction with the visual assessment and hypotheses from M. Remicourt and N. Ameziane-Federzoni. Nevertheless, they highlight the small number of geological samples we disposed of, which, although sufficient for our preliminary study, will have to be increased and extended considerably for future studies.

1. Introduction

Les études de provenance concernant les matériaux lithiques de la Préhistoire récente en Corse se sont longtemps focalisées sur l'étude des artefacts en obsidienne

et plus récemment en silex. Il est aujourd'hui attesté que la quasi-totalité de ces matériaux, dont les gisements n'existent pas en Corse, était alors acheminée depuis la Sardaigne voisine (Bressy et al., 2007 ; Bressy et al., 2008 ; Le Bourdonnec et al., 2010 ; Tykot, 2011).

Certains matériaux de moindre qualité, mais néanmoins aptes à être taillés ont cependant été exploités en Corse, comme le quartz, le microgranite ou la rhyolite. Cette dernière, une roche silicatée à grains fins d'origine volcanique, semble avoir fait l'objet d'une large diffusion au sein de l'île faisant de ce matériau un témoin essentiel des échanges et des mobilités intra-île durant la Préhistoire récente. Des travaux focalisés sur le Nord de la Corse ont permis de montrer l'efficacité de la caractérisation pétrographique pour établir la provenance d'artefacts en rhyolite (Ameziane-Federzoni, 2011). Toutefois, le caractère destructif de cette méthode est problématique et il est important de développer l'utilisation de méthodes moins invasives.

Quelques études de provenance de rhyolite utilisant des méthodes de caractérisations géochimiques peu ou pas invasives ont déjà été conduites dans des contextes différents au cours des deux dernières décennies. La plupart ont utilisé principalement la fluorescence X et notamment l'EDXRF (fluorescence X en énergie dispersive), au moyen d'instruments de paillasse ou portables, afin de caractériser ce matériau (Hermes et Ritchie, 1997a ; Hermes et al., 2001 ; Williams-Thorpe et al., 1999), parfois en utilisant un protocole totalement non destructif (Coffman et Rasic, 2015 ; Hermes et Ritchie, 1997b ; Kristmanson, 2004). Cependant, ce type de protocole peut rencontrer des problèmes liés aux irrégularités de surface ou à l'hétérogénéité du matériau. La technique LA-ICP-MS (ablation laser couplée à un spectromètre de masse à plasma induit) s'est également révélée efficace lorsqu'il était possible de focaliser les analyses sur une phase ou un minéral particulier (Bevins et al., 2011 ; Scharlotta, 2010).

Cette étude exploratoire vise à évaluer la pertinence des analyses géochimiques de rhyolites corses. L'objectif étant de déterminer les potentialités de différentes méthodes d'analyse et de mettre en place un protocole d'analyse efficace, applicable lors de futures études de provenance plus ambitieuses. Pour cela, nous avons analysé des échantillons géologiques ($n=34$) provenant de quatre régions distinctes, ainsi que des artefacts ($n=31$) issus de trois sites archéologiques du Néolithique et du Chalcolithique corses. Ces échantillons ont fait l'objet de différentes préparations (prélèvement, polissage, simple nettoyage) et ont été analysés selon différentes méthodes : MEB-EDXS (microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur de rayons X), EDXRF, LA-ICP-MS.

2. Les gisements de rhyolite en Corse

Les rhyolites sont présentes dans toute la Corse cristalline ; cette formation hercynienne composée de granites et de roches volcaniques couvre les deux tiers de l'île (Gauthier et Demounen, 1991). Les roches présentant les propriétés les plus intéressantes pour la taille se répartissent majoritairement autour de la caldeira du Monte Cintu, dans le Nord-Ouest de la Corse, où l'on peut trouver des rhyolites aphyriques (Ameziane-Federzoni, 2011).

De multiples filons acides entrecoupant les massifs granitiques peuvent également fournir des rhyolites à grains très fins. Les échantillons que nous avons analysés proviennent de trois régions du Nord de la Corse : le plateau de Stagnu, le massif du Monte d'Oro, le plateau d'Alzu et la Punta di Castelli (Fig. 1).

2.1. Le plateau de Stagnu et le massif du Monte Cintu

Le cauldron du Monte Cintu, dans le Nord-Ouest de la Corse, s'étend sur 250 km² (Vellutini, 1977). Il s'agit d'un complexe alcalin à caldeira dont les formations volcaniques constituent 80 % de la surface aujourd'hui affleurante (Mercury et al., 1994). On y trouve de très nombreuses roches de composition rhyolitique qui témoignent d'évènements volcaniques violents qui se sont produits durant tout le Permien : pyroclastites, ignimbrites, tufs, cinérites, filons et dômes acides. C'est dans cette région que se trouvent les rhyolites les plus fines. Certaines zones ont été prospectées par N. Ameziane-Federzoni afin de retrouver les gîtes primaires des rhyolites mises au jour sur certains sites néolithiques du Nord de l'île. Ces recherches ont conduit à retenir plusieurs sources d'approvisionnement possibles : la vallée de la Melaja, la vallée du Fangu et le plateau de Stagnu dans le Haut-Asco. La plupart des rhyolites en provenance de ces zones sont aphyriques, de teinte souvent noire, brune et verte (Ameziane-Federzoni, 2011).

2.2. Le massif du Monte d'Oro

Situé à environ 6 km au sud-ouest de Vivario (Haute-Corse), le complexe volcanique du Monte d'Oro est, comme le Monte Cintu, lié au magmatisme permien (Amaudric du Chaffaut et al., 1985a). On retrouve à son sommet les restes d'un dôme de rhyolite, ainsi que plusieurs filons acides de composition rhyolitique sur ses flancs, probablement liés

aux dernières phases éruptives. Des indices d'extractions anciennes ont été repérés par L.-J. Costa et al. (2002) sur un filon situé sur le flanc ouest du massif. Un sondage a permis de mettre en évidence une activité de débitage à proximité durant le Néolithique. Les échantillons que nous avons étudiés ont été prélevés par T. Perrin (2015) sur différents affleurements situés sur le flanc ouest du Monte d'Oro et distants les uns des autres de quelques dizaines à quelques centaines de mètres.

2.3. Filon acide du Cortenais : plateau d'Alzu et Punta di Castelli

Un filon acide installé dans les diaclases du batholithe calco-alcalin, entre les vallées de la Restonica et du Tavignanu, s'étend de la Punta di Castelli au plateau d'Alzu, à quelques kilomètres au sud-ouest de Corte (Haute-Corse), à environ 1600 m d'altitude (Amaudric du Chaffaut et al., 1985a ; Amaudric du Chaffaut et al., 1985b). Différents gisements archéologiques ont été repérés sur le plateau d'Alzu (Ameziane-Federzoni et al., 2008) et à l'Abri des Castelli (Ameziane-Federzoni et al., 2008 ; Mazet, 2014 ; Mazet et al., 2016), un abri sous roche proche de la Punta di Castelli occupé dès le Néolithique ancien. Ces occupations semblent directement liées à l'exploitation des affleurements de rhyolite sur lesquels des traces d'extractions anciennes sont attestées. Les roches extraites sont généralement de teinte grise verdâtre à noire et présentent des phénocristaux blancs millimétriques (Ameziane-Federzoni, 2011).

3. Échantillonnage et préparations

Le corpus que nous avons étudié se compose de 105 échantillons, provenant d'affleurements géologiques, ainsi que de différents sites archéologiques (Fig. 1).

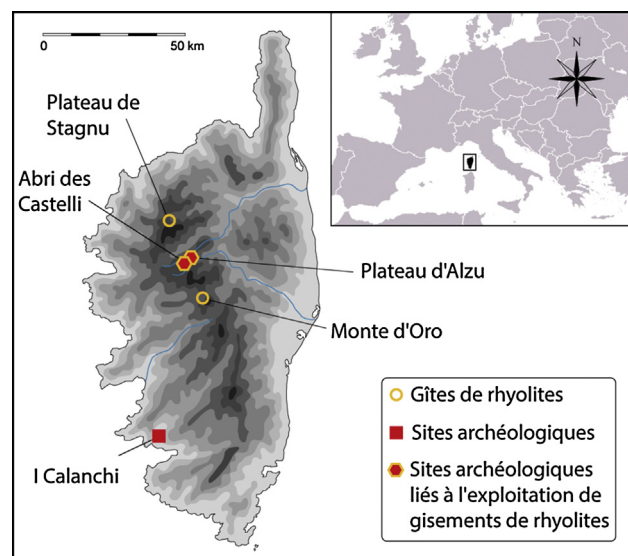


Fig. 1. Carte des différents gisements archéologiques et géologiques intégrés à l'étude.
Fig. 1. Map of the different rhyolite deposits and/or archaeological sites used in this study.

Les échantillons géologiques proviennent de quatre sources distinctes. Huit échantillons ont été prélevés sur plateau de Stagnu, en position primaire sur les affleurements (StagnuSe) ou sub-primaire dans la moraine quaternaire (StagnuSr ; [Ameziane-Federzoni, 2011](#)). Dix échantillons proviennent du plateau d'Alzu et ont été prélevés sur des zones ayant livré des traces d'extractions anciennes. Une vingtaine d'échantillons est issue de filons situés à proximité de l'Abri des Castelli. Les six derniers échantillons géologiques ont été prélevés sur le flanc ouest du Monte d'Oro.

Les échantillons archéologiques proviennent de trois sites différents. Onze artefacts sont issus du ramassage de surface effectué sur le plateau d'Alzu par N. Ameziane-Federzoni. Douze artefacts proviennent du nettoyage de l'Abri des Castelli, mis au jour lors des fouilles effectuées par S. Mazet et J.-M. Bontempi. Trente-huit artefacts proviennent de la couche B, terrasse nord, du site d'I Calanchi ([Cesari, 1987](#) ; [Cesari, 1999](#)) et ont été mis au jour lors de différentes fouilles de la fin des années 1980 au début des années 2000. Chaque échantillon est représentatif de l'un des groupes ou sous-groupes de matières premières repérées parmi l'ensemble du matériel lithique de la couche B ([Remicourt, 2014](#)). Certains artefacts d'I Calanchi n'ont pas été identifiées par les archéologues comme des rhyolites ou des roches intermédiaires entre la rhyolite et le microgranite ([Remicourt, 2014](#)) et n'ont pas été analysées.

Les différents types de préparation des échantillons et les méthodes d'analyse utilisées sont récapitulés dans un tableau ([Annexe 1](#)). Des prélèvements grossièrement cubiques d'un à deux centimètres de côté ont été obtenus à l'aide d'une tronçonneuse à roche sur les échantillons géologiques, puis polis au moyen de solutions diamantées. De petits cubes de 5 mm³ environ ont également été préparés (deux prélèvements par échantillons géologiques) et non polis. Afin d'éviter toute pollution, les artefacts ont fait l'objet d'un nettoyage à la brosse avant un passage à la cuve à ultra-sons, puis un rinçage à l'eau distillée et enfin à l'éthanol.

Les artefacts BDX17898, issus d'un ramassage de surface sur le plateau d'Alzu, et BDX17943, issu du nettoyage de l'Abri des Castelli, ont fait l'objet d'un prélèvement en vue de réaliser des cartographies X sur des sections polies ainsi que pour comparer les compositions chimiques obtenues sur pièces entières et sur sections polies en EDXRF.

4. Méthodes

La totalité des échantillons de rhyolite en notre possession a été analysée en EDXRF, à l'exception de trois pièces archéologiques dont l'épaisseur ne dépassait pas 3 mm, profondeur moyenne de pénétration des rayons X dans ce type de matériau. Seuls les échantillons géologiques polis ont été analysés au MEB-EDXS, ainsi que deux prélèvements effectués sur les artefacts BDX17943 et BDX17898. Les analyses LA-ICP-MS ont été conduites sur l'ensemble des échantillons géologiques ainsi que sur six artefacts.

4.1. Équipements

Les compositions en éléments majeurs ont été mesurées grâce à un microscope électronique à balayage JEOL JMS 6460 LV équipé d'un détecteur de rayonnement X en énergie dispersive Oxford Industries INCAx-sight (MEB-EDXS). Le protocole d'analyse est détaillé par [Le Bourdonnec et al. \(2010\)](#). Une dizaine de mesures a été effectuée sur chaque échantillon sur des surfaces de 0,5 mm², afin de prendre en compte les éventuelles hétérogénéités de la roche à cette échelle.

Les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces ont été obtenues grâce à un spectromètre de masse Thermo Fisher Scientific Element XR couplé à une ablation laser Resonetics RESOLUTION M50e. Le temps d'ablation était fixé à 65 s, dont 12 s de pré-ablation afin d'éviter toute contamination de surface. Le protocole et la méthode de calcul utilisés sont détaillés par [Gratuze et al. \(2011\)](#).

Les analyses XRF ont été conduites avec un appareil Seiko SEA 6000vx équipé d'une source au rhodium (50 kV/1 mA) et d'un détecteur SDD Vortex. Le collimateur utilisé, d'une largeur de 3 × 3 mm, permet de s'affranchir en grande partie des problèmes d'hétérogénéité du matériau. Le protocole utilisé est plus précisément décrit dans [Lugliè et al. \(2014\)](#) et [Orange et al. \(2017\)](#).

4.2. Validité de données EDXRF sur échantillons non préparés

Les rayons X étant sensibles à la topographie des échantillons, l'irrégularité des surfaces des artefacts est susceptible d'affecter les résultats obtenus en EDXRF ([Hermes et Ritchie, 1997b](#)). Nous avons donc vérifié que l'erreur supplémentaire introduite par ces problèmes de morphologie ne remettait pas en cause la validité de nos résultats ainsi que notre capacité d'obtenir une signature géochimique claire permettant d'attribuer une source géologique aux artefacts analysés.

La reproductibilité des mesures a été testée en analysant l'échantillon BDX17943, en surface polie et/ou sans préparation, lors de chaque série d'analyses effectuée en EDXRF ([Tableau 1](#)). La dispersion des résultats est due à l'erreur machine, à la topographie de l'échantillon mais également à l'hétérogénéité de la roche. Nous avons donc également testé la reproductibilité des mesures en effectuant plusieurs fois la même acquisition sur différents points de l'échantillon BDX17943 ([Tableau 2](#)). Nous avons ainsi pu évaluer que la dispersion observée pour certains éléments trouvait son origine soit dans l'hétérogénéité de la roche, soit dans des problèmes liés à la topographie. Pour conclure chaque série d'analyses, une mesure sur un standard en obsidienne sarde interne à notre laboratoire (ARC-URS, utilisé comme étalon ; [Bellot-Gurlet, 1998](#) ; [Lugliè et al., 2007](#)) a permis de vérifier l'absence de dérive liée à l'appareil de mesure.

On observe qu'entre les mesures sur section polie ou sur échantillon brut, la dispersion est sensiblement identique. L'erreur standard est même légèrement meilleure pour les mesures sur échantillon non préparé, notamment car elles ont été trois fois plus nombreuses que sur

Tableau 1

Données EDXRF pour l'échantillon archéologique BDX17943 (échantillon sans préparation et section polie) montrant la reproductibilité des mesures sur les éléments dosés. Les concentrations sont données en ppm.

Table 1

EDXRF data for the archaeological sample BDX17943 (sample without preparation and polished section) showing the reproducibility of the measurements. Concentrations are given in ppm.

BDX17943 – Sans préparation (30 mesures)																	
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
Moyenne	32 479	998	129 970	756 508	813	48 875	12 697	2288	852	13 851	35	16	229	154	26	174	34
Écart-type	2637	47	3723	4805	27	3634	1477	204	72	1098	2	1	19	12	2	12	2
Err. Std.	481,5	8,5	679,6	877,2	4,9	663,4	269,6	37,3	13,1	200,4	0,4	0,2	3,6	2,1	0,4	2,3	0,4
Dispersion	8 %	5 %	3 %	1 %	3 %	7 %	12 %	9 %	8 %	8 %	6 %	8 %	9 %	8 %	9 %	7 %	7 %
BDX17943 – Poli (10 mesures)																	
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
Moyenne	35 471	989	130 936	757 885	856	46 737	11 112	2388	841	12 155	31	16	209	150	27	165	31
Écart-type	2333	55	2726	2231	36	1614	638	477	66	473	1	1	11	9	2	10	2
Err. Std.	737,6	17,5	861,9	705,4	11,4	510,3	201,7	150,8	21,0	149,7	0,4	0,3	3,5	2,8	0,6	3,0	0,6
Dispersion	7 %	6 %	2 %	0 %	4 %	3 %	6 %	20 %	8 %	4 %	4 %	6 %	5 %	6 %	7 %	6 %	6 %

Tableau 2

Données EDXRF de mesures répétées 5 fois en un même point de l'échantillon BDX17943 (une zone pour l'échantillon poli, trois zones pour l'échantillon non préparé). Les concentrations sont données en ppm.

Table 2

EDXRF data of 5 times repeated measurements at the same point of BDX17943 sample (one zone for the polished sample, three zones for the unprepared sample). Concentrations are given in ppm.

BDX17943 – Poli (5 mesures sur 1 zone)																	
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
Moyenne	35 771	967	129 409	758 488	870	47 284	11 015	2383	862	12 304	32	16	213	157	28	169	32
Écart-type	1393	24	310	1274	8	128	82	18	10	36	1	1	2	1	1	0	1
Dispersion	4 %	2 %	0 %	0 %	1 %	0 %	1 %	1 %	1 %	0 %	2 %	3 %	1 %	0 %	2 %	0 %	2 %
BDX17943 – Sans préparation (5 mesures sur 3 zones)																	
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
Zone 1																	
Moyenne	30 679	949	12 6958	759 230	821	48 427	14 010	2350	887	14 978	37	18	232	171	28	187	37
Écart-type	2276	45	211	2144	10	155	131	44	12	131	1	1	2	1	1	2	1
Dispersion	7 %	5 %	0 %	0 %	1 %	0 %	1 %	2 %	1 %	1 %	2 %	6 %	1 %	1 %	3 %	1 %	1 %
Zone 2																	
Moyenne	30 206	969	12 5938	757 495	807	55 085	11 913	2600	821	13 462	35	17	258	143	27	190	34
Écart-type	3342	47	231	2908	21	309	129	38	9	122	1	0	3	1	1	2	1
Dispersion	11 %	5 %	0 %	0 %	3 %	1 %	1 %	1 %	1 %	1 %	3 %	3 %	1 %	1 %	5 %	1 %	2 %
Zone 3																	
Moyenne	34 177	1011	12 8312	753 587	799	49 179	14 298	2193	925	14 839	37	17	239	159	27	166	34
Écart-type	2004	16	296	2339	20	130	42	27	14	35	1	0	1	1	1	1	0
Dispersion	6 %	2 %	0 %	0 %	2 %	0 %	0 %	1 %	2 %	0 %	2 %	3 %	0 %	1 %	2 %	1 %	1 %

échantillon poli. Cependant, cette reproductibilité varie en fonction des éléments dosés. Le titane présente une forte dispersion sur section polie, probablement causée par la présence d'hétérogénéités dans l'échantillon. Les concentrations en Fe₂O₃ et CaO sont sensiblement différentes entre les échantillons polis et non préparés. Il est probable que cela soit dû à la formation d'altération en surface, comparable à ce qu'ont pu observer [Gauthier et Burke, 2011](#) sur des artefacts en trachy-andésite du New Hampshire. Ces concentrations sont d'ailleurs légèrement plus importantes sur l'échantillon non préparé, notamment au détriment du sodium. Enfin, la dispersion est globalement plus importante sur les éléments à faible concentration, ce qui est directement lié aux statistiques de comptage.

La justesse a été estimée à partir de mesures effectuées sur un standard international NIST-278 en poudre et pastillé ([Tableau 3](#)), ainsi que sur un standard interne à notre laboratoire (ARC-URS, utilisé comme étalon). La plupart des concentrations mesurées, en adéquation avec les teneurs certifiées, sont soit très bonnes (0 % à 5 % d'écart) soit acceptables (de 8 à 13 % d'écart). Le phosphore et le manganèse ne sont pas dosés correctement et nous ne les utilisons donc pas par la suite pour discriminer les sources. Notre protocole devra cependant être affiné pour de futures analyses afin d'obtenir de meilleurs résultats, notamment concernant le strontium, qui s'avère essentiel pour différencier les gisements. Améliorer la justesse est indispensable pour la constitution d'un référentiel géologique utilisable par tous.

Tableau 3

Données EDXRF de deux mesures effectuées sur un standard international NIST-278 et comparaison avec les valeurs certifiées ainsi que les résultats obtenus par différentes équipes. Les oxydes sont exprimés en %, les éléments traces en ppm.

Table 3

EDXRF data of two measurements carried out on an international standard NIST-278 and comparison with the certified values as well as the results obtained by different teams. The oxides are expressed in %, the trace elements are given in ppm.

	Mesure 1	Mesure 2	NIST (certificat)	Écart mesures/ NIST	Govindaraju (1994)	Wilcock et al. (2012)	Shackley (2012)	Bellot-Gurlet (1998)	Glascock (1991)	Glascock et Anderson (1993)
Na ₂ O	4,88	4,64	4,84 ± 0,05	1 %	4,84	4,7 ± 0,2	n.r.	n.r.	n.r.	4,64
MgO	0,11 ^a	0,11 ^a	(0,23)	52 %	0,23	0,31 ± 0,09	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Al ₂ O ₃	14,24	14,3	14,15 ± 0,15	1 %	14,15	14,12 ± 0,03	n.r.	n.r.	n.r.	14,08
SiO ₂	73,61	73,82	73,05 ± 0,13	1 %	72,97	72,18 ± 0,26	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
P ₂ O ₅	0,057 ^a	0,053 ^a	0,036 ± 0,003	53 %	0,036	0,04 ± 0	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
K ₂ O	3,96	3,95	4,16 ± 0,02	5 %	4,16	4,24 ± 0,05	n.r.	n.r.	n.r.	4,18
CaO	0,863	0,85	0,983 ± 0,002	13 %	0,983	1,03 ± 0,04	n.r.	n.r.	n.r.	0,99
TiO ₂	0,269	0,27	0,245 ± 0,007	10 %	0,245	0,24 ± 0,004	n.r.	n.r.	n.r.	0,24
MnO	0,058	0,059	0,052 ± 0,002	13 %	0,052	0,05 ± 0	n.r.	n.r.	n.r.	0,06
Fe ₂ O ₃	1,89	1,88	2,04 ± 0,02	8 %	2,04	2,21 ± 0,01	n.r.	n.r.	n.r.	2,03
Zn	52	48	(55)	9 %	55	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Ga	17	17	n.r.		13	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
Rb	129	126	127,5 ± 0,3	0 %	127,5	n.r.	130 ± 2	134	126 ± 2	128
Sr	79	77	63,5 ± 0,1	23 %	63,5	n.r.	67 ± 1	64,07	67 ± 3	61
Y	46	45	n.r.		39	n.r.	40 ± 2	45,95	n.r.	n.r.
Zr	268	264	n.r.		290	n.r.	276 ± 2	344	272 ± 31	208
Nb	34 ^a	34 ^a	n.r.		18	n.r.	15 ± 2	19,71	11,7 ± 0,13	n.r.

n.r. : non reportée.

Les données entre parenthèses sont fournies à titre informatif.

^a Les données en inadéquation avec les valeurs certifiées et/ou les données obtenues par d'autres laboratoires.

De plus, cela permettra d'éventuelles comparaisons au sein d'autres laboratoires. Nous avons également confronté les résultats obtenus en EDXRF avec ceux issus d'analyses MEB-EDXS pour les éléments majeurs et LA-ICP-MS pour les traces. Le nombre d'éléments dosés et les limites de détection étant propres à chaque méthode, les concentrations obtenues ne sont pas exactement comparables. Mais nous avons pu vérifier que ces résultats étaient tous cohérents entre eux, quelle que soit la méthode d'analyse utilisée ou le mode de préparation de l'échantillon.

Enfin, nous avons vérifié l'état d'altération de la surface des artefacts à l'aide de cartographie de rayons X réalisées au MEB-EDXS en bordure des prélèvements effectués sur les échantillons BDX17943 et BDX17898. Les éléments majeurs et mineurs sont répartis uniformément, indifféremment de l'éloignement à la surface. Une fine couche riche en calcium est cependant présente à la surface de BDX17898 qui semble correspondre à un encroûtement blanc visible à l'œil nu sur certaines parties de l'échantillon. Les rhyolites analysées ne sont donc pas ou peu sujettes à l'altération sur les échelles de temps qui nous intéressent (du Néolithique à nos jours). Il faut cependant vérifier qu'un encroûtement ne s'est pas formé en surface.

5. Traitements statistiques des données

Avant toute représentation graphique, les données ont subi une transformation, soit par ratio-logarithmique additif (alr) pour les graphiques bivariés, soit par ratio-logarithmique centré (clr) pour les analyses en composantes principales (ACP ; Aitchison, 1986 ; Aitchison et Greenacre, 2002). Ces transformations permettent de casser l'interdépendance des données, les résultats four-

nis par les appareils de mesures étant bouclés à 100 %. Elles sont décrites par les équations (1) et (2) :

$$alr(x) = \left[\ln \left(\frac{x_1}{x_D} \right), \dots, \ln \left(\frac{x_{D-1}}{x_D} \right) \right] \quad (1)$$

L'oxyde SiO₂, très largement majoritaire dans notre matériau, est ici utilisé comme dénominateur x_D afin de réduire la dispersion des résultats liés à l'hétérogénéité des rhyolites.

$$clr(x) = \left[\ln \left(\frac{x_1}{x_D} \right), \ln \left(\frac{x_2}{g(x)} \right), \dots, \ln \left(\frac{x_D}{g(x)} \right) \right] \quad (2)$$

où $g(x)$ est la moyenne géométrique d'un ensemble de D parties.

Le traitement des données et les graphiques bivariés présentés ici ont été effectués avec le logiciel R (R Core Team, 2014) et le package *compositions* (Van Den Boogaart et Tolosana-Delgado, 2013). Les ACP ont été réalisées avec le logiciel CoDaPack (Comas-Cufí et Thió-Henestrosa, 2011).

6. Résultats

6.1. Caractérisation des échantillons géologiques et discrimination des sources

Au MEB-EDXS, les éléments potentiellement discriminants comme le titane ou le manganèse ont été mesurés dans des concentrations trop proches des limites de détection de l'appareil. Les résultats ont cependant permis de confirmer la nature rhyolitique des roches étudiées et d'éliminer les roches différentes de notre étude (Fig. 2, Annexe 2).

Les résultats des analyses conduites en LA-ICP-MS sont très dispersés (Annexe 3). La largeur de faisceau utilisée

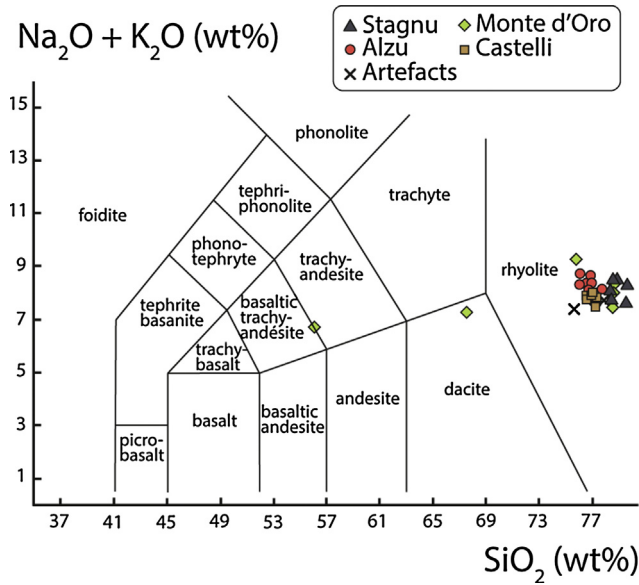


Fig. 2. Répartition des roches analysées au MEB-EDXS à travers le diagramme TAS (d'après Le Bas et al., 1986).

Fig. 2. Distribution of the rocks analysed in the SEM-EDXS through the TAS diagram (from Le Bas et al., 1986).

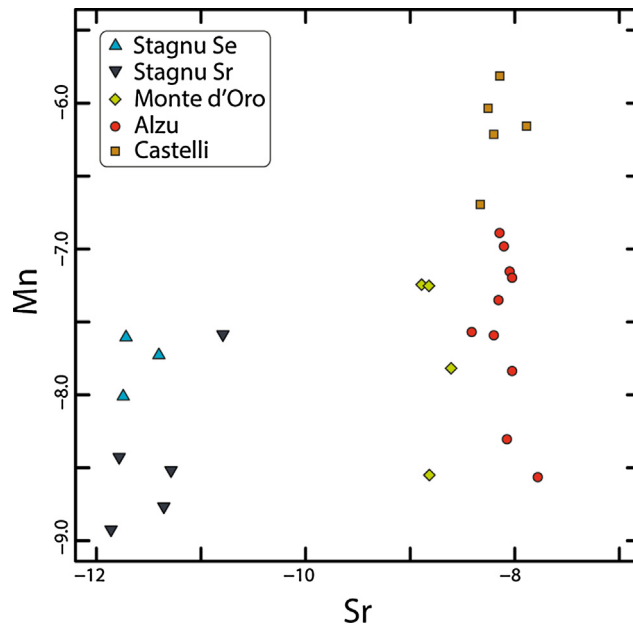


Fig. 3. Graphique bivarié comparant les teneurs en Mn et Sr mesurées en LA-ICP-MS pour chaque échantillon géologique.

Fig. 3. Biplot comparing Mn and Sr contents measured in LA-ICP-MS for each geological sample.

(100 μm) est du même ordre de grandeur que la plupart des minéraux présents dans les roches étudiées. Elle est donc trop importante pour ablater un seul minéral à la fois, et trop faible pour englober une grande quantité de minéraux, représentative de la composition globale. Cependant, quelques éléments discriminants semblent répartis de manière plus homogène, comme le Sr, le Mn et le Ba, permettant de discriminer une partie des sources (Fig. 3). Il faudra confirmer ces observations par de nouvelles mesures sur un corpus plus important tout en utilisant

un protocole d'analyse mieux adapté à notre matériau (mesures par échantillon plus nombreuses et/ou étude d'une phase ou minéral particulier).

En EDXRF, il est possible de différencier toutes les sources étudiées à l'aide de quelques éléments discriminant (Fig. 4, Annexe 4). Chaque source possède en effet certaines caractéristiques spécifiques. Les roches du plateau de Stagnu sont par exemple riches en yttrium mais concentrent peu de strontium. Les compositions des rhyolites d'Alzu et Castelli, distantes de 2,5 km mais appartenant

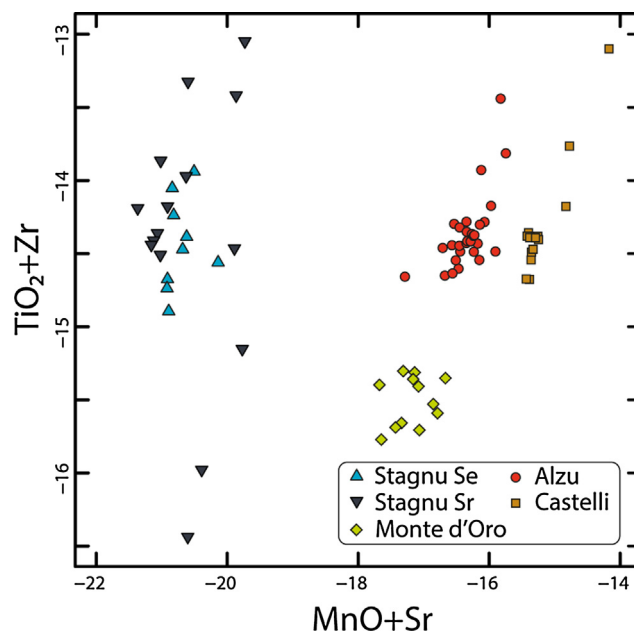


Fig. 4. Graphique bivarié comparant les teneurs en $\text{TiO}_2 + \text{Zr}$ et $\text{MnO} + \text{Sr}$ mesurées en EDXRF sur la totalité des échantillons géologiques. Chaque prélèvement (deux cubes millimétriques et une section polie par échantillon) a fait l'objet d'une mesure.

Fig. 4. Biplot comparing $\text{TiO}_2 + \text{Zr}$ and $\text{MnO} + \text{Sr}$ contents measured by EDXRF on all the geological samples. Each sample (two millimetric cubes and one polished section per sample) was measured.

au même filon acide (Amaudric du Chaffaut et al., 1985a) sont identiques, à l'exception des teneurs en manganèse et rubidium. Enfin, les échantillons du Monte d'Oro se singularisent par leurs concentrations en zirconium.

6.2. Caractérisation des artefacts

6.2.1. Les artefacts du plateau d'Alzu et de l'Abri des Castelli

D'après les données dont on dispose, la présence humaine sur le plateau d'Alzu et dans l'Abri des Castelli au Néolithique est fortement liée à l'existence de filons de rhyolite, sur les sites même ou à proximité immédiate, où des indices d'exploitations anciennes sont encore visibles (Ameziane-Federzoni et al., 2008 ; Mazet, 2011). D'après les observations macroscopiques, une grande partie des artefacts en rhyolite en provenance de ces sites semble avoir été fabriquée avec la rhyolite locale. Il s'agit d'une bonne occasion pour nous de tester sur des objets archéologiques les protocoles développés pour discriminer les sources géologiques.

Les résultats des analyses EDXRF nous permettent de distinguer trois groupes parmi ces artefacts (Fig. 5). La composition chimique du premier groupe (Roche Verte) ne correspond à aucun des gisements analysés lors de notre étude et son origine est inconnue. Il s'agit des échantillons BDX17898 et BDX17899 constitués d'une roche verte d'aspect vitreux et mis au jour sur le plateau d'Alzu. Les deux autres groupes sont constitués des échantillons mis au jour dans l'Abri des Castelli et sur le plateau d'Alzu. Comme attendu, leurs compositions correspondent bien respectivement aux gîtes des Castelli et du plateau d'Alzu, confirmant la viabilité des analyses non

destructives. Cependant, deux échantillons, BDX17902 mis au jour sur le plateau d'Alzu et BDX17935 issu de l'Abri des Castelli, présentent une composition intermédiaire entre les gisements d'Alzu et des Castelli (Fig. 5). Ces deux échantillons se distinguent également par un faciès particulier et une structure fluidale qui pourraient suggérer l'existence d'un gisement non identifié probablement situé entre le plateau d'Alzu et la Punta di Castelli.

6.2.2. Les artefacts d'I Calanchi

Les pièces provenant d'I Calanchi ont été observées macroscopiquement par M. Remicourt et N. Ameziane-Federzoni qui ont ainsi proposé provisoirement plusieurs régions d'origines potentielles en fonction des faciès (Remicourt, 2014). D'après ces observations notre corpus ne comprenait pas les sources potentielles de ces artefacts. Les analyses EDXRF ont donc été l'occasion de vérifier que ces sources géologiques non échantillonnées possédaient des caractéristiques propres nous permettant de les différencier.

Nous avons comparé, à l'aide d'ACP, les compositions en éléments traces, moins affectées par d'éventuelles altérations ou problèmes de morphologie, des artefacts d'I Calanchi et des différents gisements précédemment caractérisés. Les teneurs en strontium notamment permettent de définir deux grands groupes (Fig. 6A), qu'il nous faut individualiser pour mieux les étudier (Fig. 6B et C).

Nous pouvons remarquer qu'aucun échantillon d'I Calanchi n'a de compositions en éléments traces comparables à ceux d'Alzu, Castelli ou Monte d'Oro (Fig. 6B). Cependant, il n'est pas possible de définir des ensembles clairement différenciés, alors que des régions bien

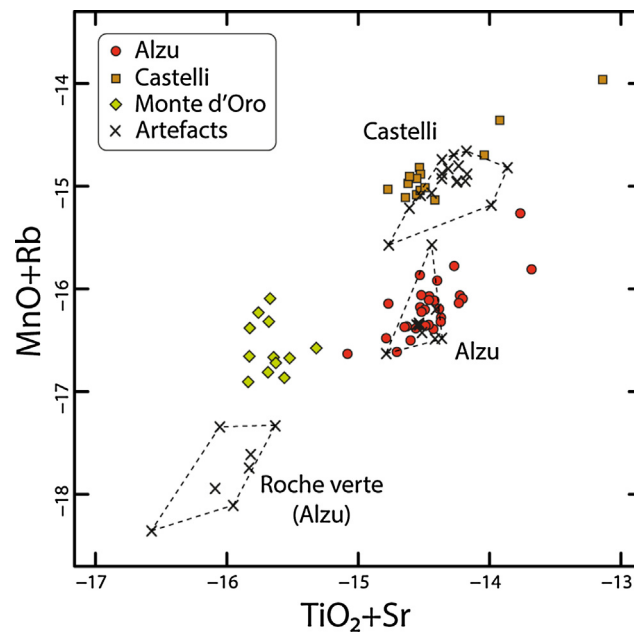


Fig. 5. Graphique bivarié comparant les teneurs en $\text{TiO}_2 + \text{Sr}$ et $\text{MnO} + \text{Rb}$ mesurées en EDXRF sur les échantillons géologiques d'Alzu, Castelli et Monte d'Oro et sur les échantillons archéologiques mis au jour sur le plateau d'Alzu et dans l'Abri des Castelli. Les échantillons BDX17898 et BDX17943 ont été analysés à plusieurs reprises, le résultat de chaque analyse étant représenté sur le graphique.

Fig. 5. Biplot comparing $\text{TiO}_2 + \text{Sr}$ and $\text{MnO} + \text{Rb}$ contents measured by EDXRF on the Alzu, Castelli and Monte d'Oro geological samples and the archaeological samples found on the Alzu plateau and the Castelli shelter. The BDX17898 and BDX17943 samples were analysed several times, the result of each analysis being represented on the graph.

distinctes ont été proposées comme origines de la matière première de ces artefacts : alluvions du Taravo, vallée du Fangu, Nord-Est de la caldeira du Cintu. Nous nous heurtons ici au problème de l'échantillonnage, puisque nous n'avons pu analyser qu'une pièce par type de faciès identifié parmi la série lithique de la couche B.

En revanche, nous pouvons observer sur la Fig. 6C que les échantillons d'I Calanchi se répartissent en trois ensembles distincts. Un premier groupe riche en strontium (à droite sur le graphique) dont la matière première pourrait provenir d'après l'examen macroscopique du Nord-Ouest de la Corse, dans la caldeira du Monte Cintu. Un second ensemble riche en zinc (en bas sur le graphique) dont l'origine serait plus probablement à rechercher dans les alluvions du Taravo, proche du site. Un troisième ensemble composé d'un unique échantillon, ne se distingue pas des roches du plateau de Stagnu. Son origine pourrait être à rechercher, d'après les observations macroscopiques, dans le Nord-Est du Monte Cintu. Soit, le matériau provient du plateau de Stagnu, comme semble l'indiquer nos données, soit il provient d'une source proche, probablement liée au même évènement volcanique, mais que nous ne parvenons pas à distinguer avec les éléments dosés suivant notre protocole d'analyse.

Ces résultats valident donc eux aussi notre protocole d'analyse puisque aucune mesure ne nous a conduits à proposer d'origines de la matière première en contradiction avec l'analyse visuelle et les hypothèses de M. Remicourt et N. Ameziane-Federzoni. Cependant, ils mettent en exergue les manques de l'échantillonnage géologique à notre disposition qui, s'il est suffisant pour une étude préliminaire,

devra être notablement augmenté et élargi pour de prochaines études.

7. Conclusion

Les méthodes d'analyses géochimiques sont prometteuses pour les études de provenance d'artefacts en rhyolite corse. Notre étude a mis en évidence l'existence de marqueurs permettant de discriminer les différents gisements de notre corpus. Les méthodes employées ont fourni des résultats contrastés. Au MEB-EDXS, les limites de détection de l'appareil ne permettent pas de doser correctement les éléments discriminants, contrairement à ce que l'on peut observer pour les obsidiennes de Méditerranée occidentale (Le Bourdonnec et al., 2010). L'ICP-MS à ablation laser a fourni des données intéressantes mais dispersées, le matériau étant trop hétérogène à l'échelle du faisceau laser pour n'analyser qu'une phase bien identifiée comme a pu le faire I. Scharlotta (2010). Le protocole analytique devra être amélioré afin d'obtenir de meilleurs résultats. L'EDXRF, permettant l'analyse d'un volume de plusieurs mm^3 , semble la mieux adaptée et permet de discriminer les sources de notre corpus.

Nous avons également pu mettre en évidence la faisabilité d'analyses non destructives en EDXRF permettant de caractériser des objets archéologiques sans effectuer de prélèvements. Nos résultats confirment que les artefacts étudiés et mis au jour sur le plateau d'Alzu et dans l'Abri des Castelli ont été fabriqués en grande majorité dans la roche locale. Nous avons également confirmé l'origine exogène de deux artefacts du plateau d'Alzu. Enfin, l'étude d'objets

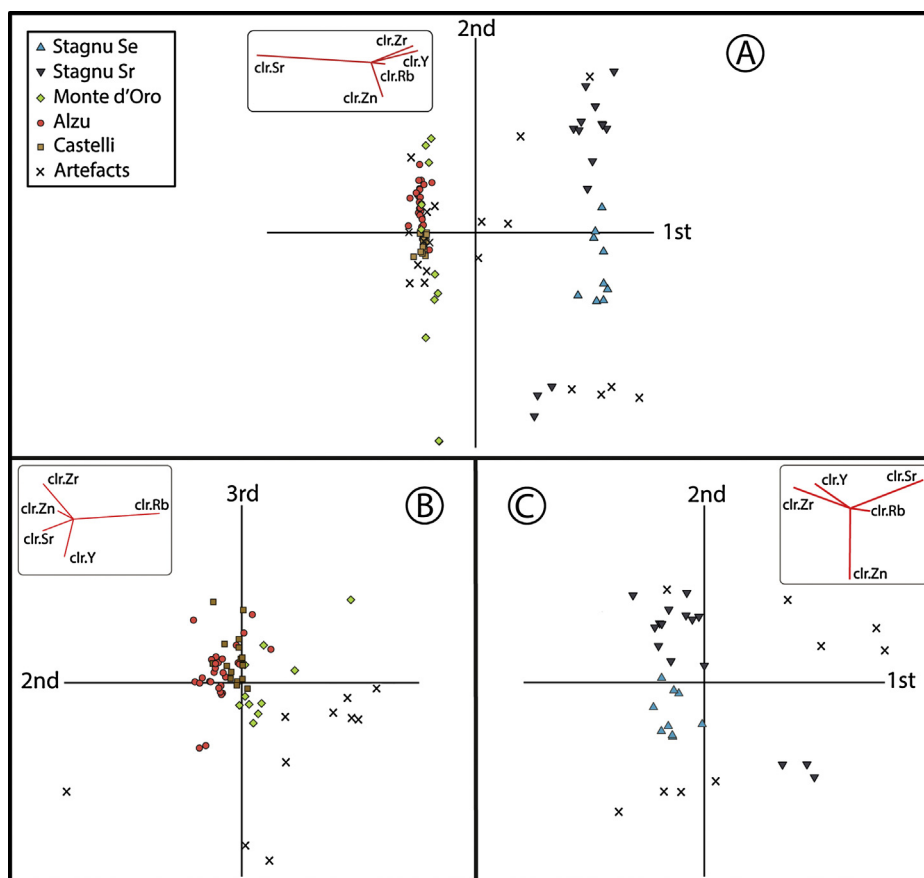


Fig. 6. ACP sur les données EDXRF (éléments traces uniquement) des artefacts d'I Calanchi et des sources géologiques (composantes principales en Annexe 5). **A.** Comparaison des artefacts d'I Calanchi et des gisements du Monte d'Oro, du plateau d'Alzu, des Castelli et du plateau de Stagnu. **B.** Comparaison de 10 artefacts d'I Calanchi et des gisements du plateau d'Alzu, des Castelli et du Monte d'Oro. **C.** Comparaison de 9 artefacts d'I Calanchi et des gisements du plateau de Stagnu.

Fig. 6. ACP on EDXRF data (trace elements only) of I Calanchi artefacts and geological sources (see Appendix 5 for principal components). **A.** Comparison of the artefacts from I Calanchi and the Monte d'Oro, Alzu plateau, Castelli and Stagnu plateau deposits. **B.** Comparison of 10 artefacts from I Calanchi and the Alzu plateau, Castelli and Monte d'Oro deposits. **C.** Comparison of 9 artefacts from I Calanchi and the Stagnu plateau deposits.

mis au jour à I Calanchi démontre bien l'état incomplet de notre corpus géologique mais laisse présager de bonnes perspectives.

Cette étude préliminaire étant concluante, nous prévoyons de poursuivre l'étude des rhyolites corses. Nous devons tout d'abord obtenir un échantillonnage plus complet des gisements potentiels. Il sera également important de mieux exprimer la variabilité interne à chaque source en multipliant les échantillonnages. Il sera aussi intéressant de confronter ces analyses géochimiques avec des données minéralogiques et pétrographiques et notamment les résultats obtenus par N. Ameziane-Federzoni (2011) sur certaines séries lithiques du Nord de la Corse.

Remerciements

Cette étude a été menée dans le cadre du programme LabEx Sciences archéologiques de Bordeaux, ANR-10-LABX-52 et avec le soutien du CNRS, de l'Université Bordeaux Montaigne et de la région Aquitaine. Nous remercions Brigitte Spiteri pour son aide lors de la

préparation des échantillons, Yannick Lefrais pour son expertise concernant l'utilisation du MEB-EDXS et Nicolas Frerebeau dont les conseils nous ont été très utiles pour le traitement statistique des données. Enfin, nous remercions Maryline Lambert, Marie Orange et Marie-Sonia Marcellin-Barrouilhet pour leur aide très précieuse concernant les traductions en anglais.

Annexe A. Matériel complémentaire

Le matériel complémentaire accompagnant la version en ligne de cet article est disponible sur <http://www.sciencedirect.com> et <https://doi.org/10.1016/j.crpv.2017.10.003>.

Références

- Aitchison, J., 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Chapman and Hall, New York.
- Aitchison, J., Greenacre, M., 2002. Biplots of compositional data. *J. Royal Statistical Soc.: Ser. C (Appl. Stat.)* 51, 375–392.
- Amraudric du Chaffaut, S., Bonin, B., Caron, J.-M., Conchon, O., Bambier, A., Damiani, L., Dominici, R., Heetveld, H., Rouire, J., 1985a. Notice

- explicative, Carte géologique de la France (1/50 000), Feuille Venaco (1114), BRGM, Orléans.
- Amaudric du Chaffaut, S., Bonin, B., Caron, J.-M., Conchon, O., Jauzein, A., Perthuisot, J.-P., Rossi, P., 1985b. Carte géologique de la France (1/50 000), Feuille De Venaco (1114), BRGM, Orléans.
- Ameziane-Federzoni, N., 2011. Approvisionnement et diffusion de la rhyolite dans le Nord de la Corse au Néolithique ancien et moyen. Université de Corse Pascal-Paoli, Corte, 284 p.
- Ameziane-Federzoni, N., Ottaviani-Spella, M.-M., Berlinghi, A., Federzoni, F., 2008. Rapport de prospection du plateau d'Alzu. Service régional de l'archéologie de Corse, Ajaccio.
- Bellot-Gurlet, L., 1998. Characterization by Elemental Analysis (PIXE and ICP-MS/AES) of a Natural Glass: Obsidian. Application to Provenance Studies of Prehistoric Artefacts. Université Joseph-Fourier, Grenoble-I, Grenoble, pp. 290. <https://www.tel.archives-ouvertes.fr/tel-00315287>.
- Bevins, R.E., Pearce, N.J.G., Ixer, R.A., 2011. Stonehenge rhyolitic blues-tone sources and the application of zircon chemistry as a new tool for provenancing rhyolitic lithics. *J. Archaeol. Sci.* 38, 605–622.
- Bressy, C., Bellot-Gurlet, L., Convertini, F., D'Anna, A., Guendon, J.-L., Pelletier, D., Tramon, P., 2007. Matières premières et circulation des matériaux dans le Néolithique ancien de Renaghju (Sartène, Corse du Sud). In: 128^e Congrès national des Sociétés savantes, Bastia 2003, Comité des travaux historiques et scientifiques, Bastia, France, pp. 87–97.
- Bressy, C., D'Anna, A., Poupeau, G., Le Bourdonnec, F.-X., Bellot-Gurlet, L., Leandri, F., Tramon, P., Demouche, F., 2008. Chert and obsidian procurement of three Corsican sites during the 6th and 5th Millenniums BC. *C. R. Palevol* 7, 237–248.
- Cesari, J., 1987. Le Néolithique et le Chalcolithique du gisement des Calanchi (Sollacaro, Corse-du-Sud). *Bull. Soc. Sci. Hist. Natur. Corse* 652, 319–358.
- Cesari, J., 1999. I Calanchi-Sapar'alta, Sollacaro, Corse-du-Sud. Rapport de synthèse de fouille programmée (1997–1999), rapport de fouilles. SRA de Corse, Ajaccio.
- Coffman, S., Rasic, J.T., 2015. Rhyolite characterization and distribution in central Alaska. *J. Archaeol. Sci.* 57, 142–157.
- Comas-Cufí, M., Thió-Henestrosa, S., 2011. Codapack 2.0: A Stand-Alone, Multi-Platform Compositional Software. In: Egozcue, J.-J., Tolosana-Delgado, R., Ortego, M.-I. (Eds.), *CoDaWork'11: 4th international workshop on compositional data analysis*. Sant Feliu de Guíxols.
- Costa, L.-J., Ottaviani-Spella, M.-M., Nicolle, F., Berlinghi, A., 2002. Contribution à l'étude des modalités d'exploitation des rhyolites en Corse : l'exemple des filons du Monte d'Oro (Vivario, Haute-Corse). *Bull. Soc. Prehist. Fr.* 99, 785–791.
- Gauthier, A., Demouren, R., 1991. Les roches, l'eau et les Hommes : géologie appliquée en Corse. Centre régional de documentation pédagogique de Corse, Ajaccio.
- Gauthier, G., Burke, A.L., 2011. The effects of surface weathering on the geochemical analysis of archaeological lithic samples using non-destructive polarized Energy Dispersive XRF. *Geoarchaeology* 26, 269–291.
- Gluscock, M.D., 1991. Tables for Neutron Activation Analysis, third edition. Research reactor facility, university of Missouri, Columbia.
- Gluscock, M.D., Anderson, M.P., 1993. Geological reference materials for standardization and quality assurance of instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 174, 229–242.
- Govindaraju, K., 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsl.* 18, 1–158.
- Gratuze, B., Blet-Lemarquand, M., Barrandon, J.-N., 2001. Mass spectrometry with laser sampling: a new tool to characterize archaeological materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 247, 645–656.
- Hermes, O.D., Luedtke, B.E., Ritchie, D., 2001. Melrose green rhyolite: its geologic setting and petrographic and geochemical characteristics. *J. Archaeol. Sci.* 28, 913–928.
- Hermes, O.D., Ritchie, D., 1997a. Application of petrographic and geochemical methods to sourcing felsitic archaeological materials in southeastern New England. *Geoarchaeology* 12, 1–30.
- Hermes, O.D., Ritchie, D., 1997b. Nondestructive trace element analysis of archaeological felsite by energy-dispersive x-ray fluorescence spectroscopy. *Geoarchaeology* 12, 31–40.
- Kristmanson, H., 2004. The application of x-ray fluorescence analysis to archaeological samples: a case study from Newfoundland and Cape Breton island. *Can. J. Archaeol./J. Canadien Archeol.* 28, 342–352.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., 1986. A Chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.* 27, 745–750.
- Le Bourdonnec, F.-X., Bontempi, J.-M., Marini, N., Mazet, S., Neuville, P.F., Poupeau, G., Sicurani, J., 2010. SEM-EDS characterization of western Mediterranean obsidians and the Neolithic site of A Fuata (Corsica). *J. Archaeol. Sci.* 37, 92–106.
- Lugliè, C., Le Bourdonnec, F.-X., Poupeau, G., 2014. Caratterizzazione elementare e provenienza delle ossidiane mediante analisi non distruttiva PIXE e EDXRF. In: Venturino Gambari, M. (Ed.), *La Memoria Del Passato. Castello Di Annone. Tra Archeologia E Storia (Archeologia-piemonte 2)*, LineLab edizioni, Alessandria.
- Lugliè, C., Le Bourdonnec, F.-X., Poupeau, G., Atzeni, E., Dubernet, S., Moretto, P., Serani, L., 2007. Early Neolithic obsidians in Sardinia (Western Mediterranean): the Su Carroppu case. *J. Archaeol. Sci.* 34, 428–439.
- Mazet, S., 2011. Fouille programmée annuelle de l'abri des Castelli (2140 m), rapport d'opération archéologique. Service régional de l'archéologie de Corse, Ajaccio.
- Mazet, S., 2014. Fouille programmée annuelle de l'abri des Castelli (2140 M). Rapport d'opération archéologique. Service régional de l'archéologie de Corse, Ajaccio.
- Mazet, S., Marini, N.-A., Bontempi, J.-M., Boschian, G., 2016. La néolithisation de la haute montagne corse : l'abri des Castelli, 2140 m d'altitude (commune de Corte). In: Ghilardi, M. (Ed.), *Géoarchéologie des îles de Méditerranée*. CNRS Éditions, Paris, pp. 73–88.
- Mercury, J.-P., Bonin, B., Bardintzeff, J.-M., Platevolet, B., 1994. La caldeira du Monte Cinto : établissement du log détaillé des formations volcaniques permo-triasiques de la vallée de l'Asco (Haute Corse). *Geol. Fr.*, 3–19.
- Orange, M., Le Bourdonnec, F.-X., Bellot-Gurlet, L., Lugliè, C., Dubernet, S., Bressy-Leandri, C., Scheffers, A., Joannes-Boyau, R., 2017. On sourcing obsidian assemblages from the Mediterranean area: analytical strategies for their exhaustive geochemical characterisation. *J. Archaeol. Sci.: Rep.* 12, 834–844.
- Perrin, T., 2015. Abri Southwell 2015. Rapport de sondage archéologique. Service régional de l'archéologie de Corse, Ajaccio.
- R Core Team, 2014. R: A Language and Environment For Statistical Computing. R. foundation for statistical computing, Vienna, Austria.
- Remicourt, M., 2014. Étude de l'industrie lithique taillée de la Couche B, terrasse nord, à I Calanchi (Sollacaro, Corse du Sud). Rapport d'étude. Service régional de l'archéologie de Corse, Ajaccio.
- Scharlotta, I., 2010. Groundmass microsampling using laser ablation time-of-flight inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-Tof-ICP-MS): potential for rhyolite provenance research. *J. Archaeol. Sci.* 37, 1929–1941.
- Shackley, M.S., 2012. ThermoFisher scientific Quant'X analysis and instrumentation. <http://www.swxrlab.net/analysis.htm>.
- Tykot, R.H., 2011. Obsidian finds on the fringes of the central Mediterranean: exotic or eccentric exchange? In: Vianello, A. (Ed.), *Exotica in the prehistoric Mediterranean*. Oxbow Books, Oxford, pp. 33–44.
- Van Den Boogaart, K.G., Tolosana-Delgado, R., 2013. *Analyzing Compositional Data With R*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Vellutini, P., 1977. Le magmatisme permien de la Corse du Nord-Ouest : son extension en Méditerranée Occidentale. Université de droit, d'économie et des sciences d'Aix-Marseille-III, 325 p.
- Wilcock, J., Goff, F., Minarik, W.G., Stix, J., 2012. Magmatic recharge during the formation and resurgence of the Valles Caldera, New Mexico, USA: evidence from quartz compositional zoning and geothermometry. *J. Petrology* 54, 635–664.
- Williams-Thorpe, O., Potts, P.J., Webb, P.C., 1999. Field-Portable non-destructive analysis of lithic archaeological samples by X-ray fluorescence instrumentation using a mercury iodide detector: comparison with wavelength-dispersive XRF and a case study in British stone axe provenancing. *J. Archaeol. Sci.* 26, 215–237.