



**HAL**  
open science

**Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne.  
Application à l'étude de provenance d'objets  
archéologiques**

Ludovic Bellot-Gurlet

► **To cite this version:**

Ludovic Bellot-Gurlet. Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne. Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques. Chimie analytique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1998. Français. NNT : . tel-00315287

**HAL Id: tel-00315287**

**<https://theses.hal.science/tel-00315287>**

Submitted on 27 Aug 2008

**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.

# THESE

présentée par

Ludovic BELLOT-GURLET

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I

Spécialité : PHYSIQUE

Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES)  
d'un verre naturel : l'obsidienne.

Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques.

Date de soutenance : 17 décembre 1998

Composition du Jury :

Michel Schlenker	(Président)
Giulio Bigazzi	(Rapporteur)
Bernard Gratuze	(Rapporteur)
Marie-Claire Cauvin	(Examineur)
Jean-Claude Dran	(Examineur)
Marc Tardy	(Examineur)
Gérard Poupeau	(Directeur de thèse)

Thèse préparée au sein du Groupe de Géophysique Nucléaire  
UPRES-A 5025 du CNRS, Université Joseph Fourier  
Institut Dolomieu, 15 rue Maurice Gignoux  
38031 Grenoble



# AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe de Géophysique Nucléaire de l'UPRES-A 5025 (LGCA) du CNRS, à l'Université Joseph Fourier. Je remercie Marc Tardy, Directeur du LGCA, d'avoir accepté et constamment soutenu ce travail.

Je remercie Messieurs les rapporteurs, Giulio Bigazzi, Chercheur au CNR, Istituto de Geocronologia e Geologia Isotopica, Pise, et Bernard Gratuze, Chargé de recherche au CNRS, Centre Ernest Babelon, Orléans, ainsi que Madame et Messieurs les examinateurs, Madame Marie-Claire Cauvin, Directeur de Recherche au CNRS, Institut de Préhistoire Orientale, Jalès-Lyon, Messieurs, Jean-Claude Dran, Directeur de Recherche au CNRS, Laboratoire de Recherche des Musées de France, Paris, Gérard Poupeau, Chargé de Recherche au CNRS, LGCA, Grenoble, Directeur de thèse, Michel Schlenker, Professeur, Institut National Polytechnique de Grenoble, et Marc Tardy, Professeur, Université de Savoie, Chambéry, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Gérard Chouteau ancien responsable du DEA "Science et Structure des Matériaux" qui en retenant ma candidature au DEA, m'a offert la possibilité de continuer à m'investir en Archéométrie. Je dois à une allocation de recherche MESR d'avoir pu mener ce travail à son terme.

Je remercie Gérard Poupeau, responsable du Groupe de Géophysique Nucléaire du LGCA, de m'avoir proposé ce sujet et d'en avoir facilité sa réalisation, ainsi que pour son aide et sa contribution sur de nombreux aspects de ce travail.

Je remercie Jean-Pierre Mohen, Directeur du Laboratoire de Recherche des Musées de France, de son accueil, et Jean-Claude Dran, responsable de l'équipe AGLAE, de son aide pour la réalisation des analyses PIXE.

Je remercie Jean-Alix Barrat pour sa contribution sur les protocoles expérimentaux en ICP et pour la rigueur imposée et nécessaire pour ces manipulations.

Merci à Francine Keller pour son aide, sa disponibilité et tout ce qu'elle m'a appris sur les analyses ICP, ainsi que pour son enthousiasme communicatif au travail.

Merci à l'équipe AGLAE : Brice, Hervé, Joseph, Thomas, pour leur aide à la réalisation des expériences PIXE et pour m'avoir familiarisé avec cette méthode. Je remercie Joseph et Brice de leur patience et de leur disponibilité lors de séances de mesures prolongées parfois tardivement sur l'accélérateur.

Je suis reconnaissant envers Michael D. Glascock pour les nombreux échanges d'échantillons et d'informations, ainsi que pour son accueil au Missouri University Research Reactor (Columbia, USA) et les discussions que nous avons pu y avoir.

Ma reconnaissance va aussi à Giulio Bigazzi pour les échantillons sud-américains qu'il a mis à notre disposition et pour les informations détaillées qu'il nous a communiquées.

Je remercie Marie-Claire Cauvin qui a proposé le travail sur les obsidiennes du Proche-Orient, m'a permis de connaître les sources de Cappadoce et m'a ouvert à la passionnante préhistoire de la néolithisation de cette région.

Merci à Christine Chataigner, de l'Institut de Préhistoire Orientale (Lyon) pour sa disponibilité et toutes les informations qu'elle m'a communiquées, fruit d'un long travail de regroupement et de recouplement de données. Je remercie Eric Coqueugniot, de cet Institut, qui nous a confié les échantillons de D'Jade et tous les archéologues qui ont permis à Marie-Claire Cauvin de nous transmettre leurs échantillons.

Je remercie Vincenzo Francaviglia pour les échantillons du Nemrut Dag et de Méditerranée occidentale.

Je remercie l'ensemble des personnes, archéologues et géologues, citées dans ce travail, ayant contribué à l'échantillonnage en Colombie et en Equateur.

Merci à Olivier Dorighel pour son travail qui a permis le développement du projet "Amérique du Sud", pour les informations sur l'archéologie de ces régions, les données de terrain et les datations traces de fission citées dans ce travail. Je le remercie aussi pour ces années de complicités et ces journées que nous avons souvent prolongées.

Je remercie Erika Labrin pour son travail sur le projet "Amérique du Sud" par les nombreuses datations traces de fission qu'elle y a apportées.

Je suis reconnaissant aux membres et aux nombreux oiseaux de passage au sein du Groupe de Géophysique Nucléaire qui ont entretenu un esprit et créé une ambiance propice à de bonnes conditions de travail.

Je remercie Céline et Jérôme pour leurs coups de main et leur disponibilité dans les moments d'urgence.

J'exprime ma reconnaissance à Gloria, camarade de fin de thèse, pour tout ce qu'elle a pu donner au cours des nombreux séminaires de fin de journée qui m'ont permis de franchir diverses étapes sur le parcours personnel de la rédaction.

Je suis redevable aux membres fondateurs de la MJC Jules Vallès et à ses membres du GCCOS qui, en diffusant la présence supraluminique de l'esprit MJC-JV, m'ont apporté Accueil-Nourriture-Hébergement et Réconfort.

Je remercie Agnès et Alain pour leur générosité et leur accueil lors de mes séjours à Paris pour les analyses PIXE.

Je remercie mes parents, ma famille qui m'ont fait confiance et sans qui le long chemin aboutissant à ce travail n'aurait pu être parcouru.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
--------------------	---

## Partie I : L'obsidienne et ses méthodes d'étude

Chapitre I : Cadre général : archéométrie-provenance-obsidienne .....	7
---	---

I.1. Problématique .....	8
--------------------------	---

I.1.1. Les études de provenance en archéologie .....	8
--	---

I.1.2. Le rôle des analyses élémentaires .....	9
--	---

I.2. Le matériau : l'obsidienne .....	10
---------------------------------------	----

I.2.1. Les verres naturels .....	10
----------------------------------	----

I.2.2. Composition .....	10
--------------------------	----

I.2.3. Structure .....	12
------------------------	----

I.2.4. Processus de formation .....	13
-------------------------------------	----

I.2.5. L'obsidienne sur le terrain .....	14
--	----

I.2.6. "Prédispositions" pour les études de provenance .....	15
--	----

I.2.7. La provenance de l'obsidienne : historique des études .....	17
--	----

I.3. L'hydratation de l'obsidienne et les datations archéologiques .....	18
--	----

## Chapitre II : Méthodes

II.1. Une méthode d'analyse par faisceaux d'ions : le PIXE ( <i>Particle Induced X-ray Emission</i> )	
---	--

II.1.1. Principe .....	25
------------------------	----

II.1.2. Le dispositif AGLAE .....	27
-----------------------------------	----

II.1.2.1. AGLAE description technique .....	29
---	----

II.1.2.2. L'enregistrement du signal et des spectres PIXE .....	34
---	----

II.1.3. Conditions de travail .....	35
-------------------------------------	----

II.1.4. Le dépouillement des spectres PIXE : le logiciel GUPIX .....	35
--	----

II.1.5. Préparation des échantillons .....	40
--	----

II.2. Les méthodes de spectrométrie basées sur la torche à plasma couplé par induction	
--	--

( <i>Inductively Coupled Plasma</i> : ICP) .....	43
--	----

II.2.1. La spectrométrie d'émission atomique :	
--	--

( <i>Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry</i> (ICP-AES) .....	47
--	----

II.2.2. La spectrométrie de masse :	
<i>Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)</i> .....	49
II.2.3. Préparation des échantillons pour les méthodes ICP .....	55
II.3. Fiabilité des mesures .....	61
II.3.1. PIXE .....	63
II.3.2. ICP-AES et ICP-MS .....	67
II.3.3. Les comparaisons PIXE / ICP .....	79

## **Partie II : Applications**

### Chapitre III : Les obsidiennes d'Equateur et de Colombie

III.1. Présentation du projet .....	85
III.2. Les sources dans les études antérieures .....	86
III.2.1. Découverte et description .....	86
III.2.1.1. Equateur .....	86
III.2.1.2. Colombie .....	91
III.2.2. Les échantillons géologiques antérieurement étudiés. ....	93
III.3. Echantillons géologiques disponibles à Grenoble .....	98
III.3.1. Les échantillons reçus à Grenoble .....	98
III.3.2. Echantillons prélevés par le groupe de Grenoble .....	99
III.4. Les artefacts .....	103
III.4.1. Les études antérieures .....	103
III.4.2. Les sites étudiés : contexte archéologique et échantillonnage des artefacts ....	108
III.5. Résultats .....	109
III.5.1. Les sources .....	109
III.5.1.1. Mesures PIXE .....	110
III.5.1.2. Mesures ICP-AES et ICP-MS .....	118
III.5.1.3. Conclusions sur les sources .....	131
III.5.2. Les artefacts .....	133
III.5.2.1. Mesures PIXE .....	133
III.5.2.2. Confrontation aux données issues de la datation par traces de fission .....	139
III.5.2.3. Mesures ICP-AES et ICP-MS .....	145
III.5.2.4. Discussion sur les attributions .....	146
III.6. Conclusions - Perspectives .....	150

### Chapitre IV : Les obsidiennes de Turquie et leur diffusion au Proche-Orient

IV.1. Historique du projet .....	155
IV.2. La préhistoire au Proche-Orient et l'apparition de la Néolithisation .....	157

IV.3. Les obsidiennes de Turquie et leur diffusion au Proche-Orient .....	159
IV.3.1. Les sources de Turquie .....	159
IV.3.2. La diffusion de l'obsidienne au Proche-Orient : l'état des connaissances .....	168
IV.4. Problématiques abordées .....	169
IV.5. Les sites de la Haute Vallée de l'Euphrate - Echantillonnage archéologique .....	171
IV.6. Les sources analysées .....	178
IV.7. Résultats ICP-AES / -MS .....	179
IV.8. Discussion sur les provenances .....	191
IV.9. Conclusions - Perspectives .....	199
CONCLUSION .....	203
ANNEXES	
A.I. Publications .....	209
A.I.1. Méthodologie de la datation par traces de fission (Poupeau <i>et al.</i> , 1997) .....	211
A.I.2. Caractérisation composition-âge et provenance des obsidiennes en Equateur et en Colombie (Bellot-Gurlet <i>et al.</i> , 1999) .....	237
A.II. Valeurs de référence utilisées pour la normalisation au manteau primitif .....	245
A.III. Détail des données analytiques	
A.III.1. Données PIXE	
A.III.1.1. Mesures sur les sources .....	249
A.III.1.2. Mesures sur les artefacts .....	252
A.III.2. Données ICP-MS	
A.III.2.1. Equateur et Colombie .....	261
A.III.2.1.1. Mesures sur les sources .....	262
A.III.2.1.2. Mesures sur les artefacts .....	267
A.III.2.2. Proche-Orient .....	268
A.III.2.2.1. Mesures sur les sources de Turquie .....	269
A.III.2.2.2. Mesures sur les artefacts de Syrie .....	271
Bibliographie .....	279



# INTRODUCTION

Au cours des cinquante dernières années, l'archéologie a fait de plus en plus appel aux méthodes de la physique. Un des domaines de rencontre est celui de la caractérisation physico-chimique des objets archéologiques, dont un aspect est la recherche de leur origine géographique. Ce travail se rattache à cet aspect d'études, dites de provenance. Nous avons choisi, comme matériau d'étude, un verre volcanique : l'obsidienne, utilisée dans l'industrie lithique au cours de périodes préhistoriques. La rareté des sources de cette matière première et l'intérêt dont elle a fait l'objet par le passé en font actuellement pour le préhistorien un marqueur remarquable d'échanges et de contacts humains à grande distance. Ce matériau possède aussi des propriétés uniques qui caractérisent son lieu d'origine. Nous nous sommes intéressés à la plus fréquemment mesurée, la composition élémentaire, et nous avons pratiqué deux approches différentes pour sa détermination.

Tout d'abord nous avons eu accès au système d'analyse par faisceaux d'ion AGLAE, installé au Laboratoire de Recherche des Musées de France au début des années 90, dédié à l'analyse des objets d'art ou archéologiques et permettant notamment des analyses par PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) non destructives, en faisceau extrait. Ce type d'analyse élémentaire par faisceau d'ions a été appliqué sur les obsidiennes depuis la fin des années 70 par des équipes australiennes. Cependant de nouveaux développements ont été introduits depuis la fin des années 80 avec la mise sur le marché de logiciels de traitement des spectres PIXE ouvrant le champ des analyses quantitatives. Nous avons donc pu tester sur une grande échelle un outil exceptionnel pour les analyses élémentaires non destructives.

D'un autre côté, nous avons disposé à l'Institut Dolomieu de méthodes d'analyse basées sur les plasmas couplés par induction. Ces méthodes, l'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*) et l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, installée en 1994) respectivement développées à la fin des années 70 et 80, se sont imposées dans le domaine de l'analyse élémentaire. Elles donnent accès de façon complémentaire à l'analyse d'un large spectre d'éléments avec de grandes sensibilités, mais nécessitent des prélèvements. Nous avons développé les applications à la problématique de provenance d'obsidiennes de ces méthodes dont l'utilisation se développe actuellement en archéologie.

Pour les études de provenance d'obsidienne, deux zones d'études ont été choisies dans deux régions différentes, sous l'impulsion de questions posées par des archéologues français. Tout d'abord en Amérique andine, en Equateur et en Colombie, dans une région constituant pour les périodes préhispaniques une unité spatio-culturelle appelée l'Aire Septentrionale Andine (ASA). La présence de l'obsidienne offre la possibilité de mettre en évidence des mouvements dans un passé pour lequel peu d'informations existent. Nous avons travaillé sur un large intervalle temporel, de 10 000 ans avant J.-C. à la conquête espagnole au XV<sup>e</sup> siècle.

Les connaissances sur la circulation de l'obsidienne dans cette région sont encore très limitées, et ce travail, par l'étendue spatiale et chronologique ciblée, a été abordé dans le but d'apporter des informations complémentaires.

La seconde région abordée, le Proche-Orient (Turquie, Syrie, Liban, Israël et Jordanie) où les études de provenance d'obsidienne ont débuté dans les années 60, est une des régions pour lesquelles elles sont le plus développées. Les informations acquises, au-delà des problèmes encore d'actualité qu'elles mettent en évidence, permettent de définir des questions très spécifiques en relation avec la connaissance déjà détaillée sur la préhistoire de cette région. L'intérêt est focalisé sur une période clef de l'histoire humaine, avec le passage de l'homme d'un état de chasseur-cueilleur à celui d'agriculteur-éleveur, la Révolution néolithique, qui s'est produite pour la première fois dans cette région. L'obsidienne constitue un marqueur remarquable pour étudier les mouvements humains et leurs évolutions autour de cette période où il est particulièrement important de comprendre la dynamique des diffusions culturelles.

Les méthodes d'analyse ont été différemment utilisées dans ces deux régions du nouveau et de l'ancien monde. Pour les obsidiennes archéologiques de l'ASA, il s'est avéré important pour obtenir la mise à disposition de certaines d'entre elles d'avoir la possibilité de réaliser des analyses non destructives. Ce sont donc les analyses PIXE qui leur ont été dédiées. D'autre part la connaissance des sources d'Equateur et de Colombie étant encore lacunaire, les analyses PIXE ont été complétées par l'ICP-AES et l'ICP-MS pour disposer d'une caractérisation optimale. Au Proche-Orient, pour répondre aux questions très précises qui ont été posées, le matériel archéologique a été mis à totale disposition pour le prélèvement en vue d'analyses, qui pour avoir un caractère exhaustif ont été réalisées par ICP-AES et l'ICP-MS.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous présentons plus en détail la problématique abordée, le matériau étudié, l'obsidienne, avec ses diverses caractéristiques, de sa formation à son étude physico-chimique en archéologie. Nous exposons aussi les méthodes analytiques que nous avons utilisées, le PIXE, l'ICP-AES et l'ICP-MS, en discutant de la validité des mesures réalisées. Dans la seconde partie nous présentons successivement les résultats obtenus pour les deux aires de travail.

# PARTIE I

## L'OBSIDIENNE ET SES METHODES D'ETUDE



# Chapitre I

Cadre général : archéométrie-provenance-obsidienne



## Cadre général : archéométrie-provenance-obsidienne

Comme définition de l'archéométrie, nous pouvons reprendre celle donnée dans le "Dictionnaire de la Préhistoire" (Leroi-Gourhan A., 1988; définition par T. Berthoud) : "Terme repris du titre de la revue britannique *Archaeometry*. Son usage et la définition de son contenu font l'objet de discussions. Toutefois le sens de plus en plus communément admis est celui des sciences de la nature (physique, chimie, géologie, sciences naturelles, sciences de la vie ...) appliquées à l'archéologie". Comme en archéologie des observations relatives à d'autres sciences sont courantes depuis longtemps, il est difficile de fixer une date pour les premiers travaux dits d'"archéométrie". On peut cependant citer une date qui a influencé l'archéométrie actuelle : 1949, avec l'apparition des datations absolues en archéologie et l'invention de la méthode de datation par le radiocarbone par W. F. Libby (Arnold J. R. et Libby W. F., 1949) qui a entraîné une véritable "révolution" dans la perception du temps en archéologie (Aitken, 1974). La première revue entièrement consacrée à ce domaine, *Archaeometry*, est apparue en 1957, suivie depuis par d'autres (voir bibliographie : *Journal of Archaeological Science*, *Geoarchaeology*...) avec en France la "Revue d'Archéométrie" éditée depuis 1976 par le Groupe des Méthodes Pluridisciplinaires Contribuant à l'Archéologie (GMPCA).

L'ensemble des méthodes utilisées en archéométrie se sont beaucoup développées ces 40 dernières années avec les progrès de la science des matériaux et des possibilités technologiques d'étudier la matière.

L'archéométrie est généralement connue par les méthodes de datation, et les rétrosmédiatiques qu'elles apportent. Cependant la datation ne représente qu'un aspect des études. C'est un autre aspect qui va nous intéresser dans ce travail, la caractérisation des matériaux archéologiques. Il consiste en une étude des objets pour eux-mêmes, tout d'abord pour les identifier, les nommer, les classer, mais aussi pour en comprendre la technologie, le processus d'élaboration ou pour rechercher en eux une spécificité, un marqueur qui permettra de reconnaître l'objet ou une famille d'objets pour en déterminer la provenance et en reconstituer la circulation et les échanges. C'est dans cette problématique d'étude de provenance que se situe notre travail. La recherche de "marqueurs" sera réalisée par l'analyse des éléments chimiques constituant les objets, une approche largement appliquée dans ce contexte.

Le matériau cible de notre étude est un verre volcanique : l'obsidienne. Ce matériau naturel a été particulièrement utilisé au cours des temps préhistoriques comme matière première pour la réalisation d'outils, d'armes ou d'ornements. Comme marqueur de provenance des obsidiennes nous avons utilisé les compositions élémentaires qui sont en principe uniques, caractéristiques d'un événement volcanique, et qui permettent donc l'étude de leur provenance. C'est-à-dire retrouver les sources géologiques du matériau et reconstruire les réseaux de diffusion dont il a fait l'objet, et au travers desquels se manifestent les contacts et les échanges entre les hommes.

## I.1. Problématique

### I.1.1. Les études de provenance en archéologie

En archéologie la reconstruction et la compréhension du passé passe par l'étude des documents restés à notre disposition : textes, vestiges, coutumes. Pour les vestiges matériels, au-delà de leur étude en tant qu'objets (fonction, technologie, style, etc.), l'étude du/des matériaux le composant peut être réalisée afin de caractériser la matière première et déterminer son origine. En effet les ressources en ces matières premières pouvant être limitées, les hommes ont dû mettre en place des stratégies d'approvisionnement : exploitation, transport, échange, pour se les procurer. Ces processus d'organisation, de contacts entre hommes, depuis les outils en pierre taillée jusqu'aux technologies actuelles, sont une clef pour mieux comprendre leurs modes de vie, leur histoire.

En archéologie se sont donc mises en place "les études de provenance", l'étude des matières premières en tant que telles. Tout d'abord la connaissance de leur utilisation, la recherche et la description des ressources et enfin la possibilité de faire le lien entre un objet et sa "source". Pour être capable d'identifier et différencier les matériaux, il est fait appel à des méthodes allant de l'observation visuelle aux techniques avancées de la physique pour en déterminer certaines propriétés. L'objectif est alors de caractériser un matériau pour le reconnaître parmi d'autres ou discriminer les différentes sources possibles. Si cela est réalisable il est alors possible d'un côté d'étudier la diffusion d'un matériau, c'est-à-dire l'ensemble des lieux où il est retrouvé (suite à un déplacement d'origine anthropique). D'un autre côté, quand l'origine géographique d'un matériau peut être déterminée, on peut alors étudier sa diffusion en termes de système d'exploitation-transport-échange.

Les méthodes physiques ont acquis un rôle primordial dans les études de provenance puisqu'elles sont souvent les seules entrant suffisamment dans l'intimité de la matière pour être capables de fournir les discriminations nécessaires.

De nombreux matériaux ont fait l'objet d'études de provenance, nous avons exclusivement pour l'instant parlé de "matières premières" qui peuvent être, pour les matériaux inorganiques : silex (Luedtke, 1992), obsidiennes, andésite (Jones G. *et al.*, 1997), ocre (Weinstein-Evron, 1994), jaspe (King *et al.*, 1997), calcaire (Hayward, 1996), etc, mais il peut aussi s'agir de matériaux technologiques : céramiques, verre, métal, pour lesquels ce n'est pas forcément l'origine de la matière première qui est identifiée mais l'atelier de fabrication, puisque le processus de fabrication influe fortement sur les propriétés du matériau. Les matériaux organiques d'un autre côté présentent tout d'abord des problèmes de pérennité puisque le problème de leur conservation fait que l'on ne peut les retrouver que dans des contextes spécifiques, par la suite le problème de leur provenance ne dépend pas des mêmes contraintes et les solutions apportées ne sont pas du même ordre.

Les méthodes physiques qui ont pu être utilisées pour les études de provenance sont

nombreuses et diverses. Il peut s'agir de méthodes permettant d'étudier une propriété du matériau : résonance paramagnétique électronique (RPE), thermoluminescence (TL), spectrométrie Mössbauer, cathodoluminescence, magnétisme, microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction X, etc. ou de méthodes permettant de déterminer la composition en certains éléments chimiques telles que activation neutronique (NAA et INAA), ICP-MS, ICP-AES, fluorescence-X (XRF), microsonde électronique (EMP), spectrométrie de flamme, PIXE, PIGE....

### I.1.2. Le rôle des analyses élémentaires

Les déterminations de compositions chimiques (ou analyses élémentaires) sont non seulement représentées par un grand nombre de méthodes dans les études de provenance mais ce sont aussi celles qui sont le plus communément utilisées. En effet, la composition chimique, en particulier en certains éléments présents à de très faibles quantités dans les matériaux (éléments traces), peut être un très bon marqueur de la provenance d'objets archéologiques. Il s'agit, soit de matières premières, qui par leur processus de formation et par le contexte dans lequel il s'est produit ont pu acquérir une caractéristique de composition propre à une source. Soit il s'agit "d'ateliers" pour des matériaux technologiques où la composition élémentaire est fonction des constituants et des technologies, l'ensemble pouvant caractériser un centre de production. Ceci a donc fait des analyses élémentaires l'approche la plus courante dans les problèmes de provenance d'autant que l'arsenal des méthodes disponibles est important et que certaines d'entre elles permettent des déterminations très fines d'éléments présents à de faibles teneurs. Elles possèdent aussi l'avantage d'une mise en oeuvre simple avec la possibilité de traiter de grands nombres d'échantillons, ce qui est nécessaire pour une utilisation en archéologie. Dans l'idéal, l'interprétation des résultats présente aussi l'avantage de suivre un principe simple : les objets d'un même type se répartissent en groupes compositionnels, chacun de ces groupes étant en relation avec une provenance, celle-ci étant définie par référence à une banque de données préalablement établie.

Cette approche par les analyses élémentaires est donc une des bases des études de provenance et c'est celle-ci que nous allons utiliser pour un matériau naturel : l'obsidienne, que nous allons présenter afin d'explicitier les spécificités de l'analyse élémentaire pour en déterminer la provenance.

## I.2. Le matériau : l'obsidienne

### I.2.1. Les verres naturels

L'obsidienne est un verre naturel d'origine volcanique. D'autres verres naturels existent comme les verres d'impact, par exemple les tectites issus de la collision d'une météorite avec la terre ou les pseudo-tachylites (verres d'origine tectonique). Les obsidiennes sont issues d'un volcanisme acide c'est-à-dire de laves riches en silicium ( $\text{SiO}_2 > 66\%$ ) qui sont les seules à posséder les propriétés nécessaires à la formation de verres massifs dans les conditions "normales" régnant à la surface de la planète. En effet pour la formation d'un verre deux paramètres sont importants : la vitesse de refroidissement et la composition chimique de la lave. La vitesse de refroidissement doit être assez rapide et la composition favorable afin que ne se produise pas une cristallisation en masse ne conduisant pas à un verre. Cependant, des conditions particulières, comme les éruptions sous-marines (formation de "*pillow lavas*"), des projections atmosphériques (téphra : cendre volcanique) produisant un refroidissement extrêmement rapide, peuvent permettre la formation d'un verre avec des laves de composition a priori non favorable de type basique (laves basaltiques).

Les verres naturels ayant un intérêt en préhistoire se limitent principalement aux obsidiennes pour des raisons d'accessibilité de la matière première en quantité et en qualité suffisantes pour permettre leur exploitation pour la confection d'objets taillés. Cependant, d'autres verres naturels comme le verre de Lybie (issu de l'impact d'un météorite) ont été utilisés par les préhistoriques (Roe *et al.*, 1982).

### I.2.2. Composition

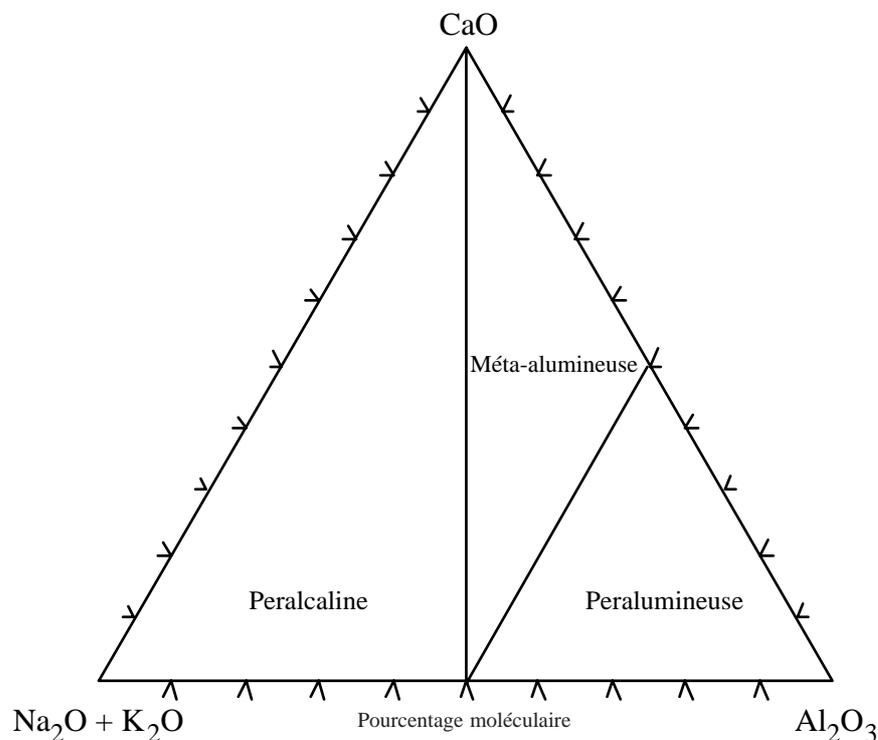
Les éléments chimiques majeurs (dont les teneurs sont  $> 1\%$ ) composant les roches sont souvent présents sous forme d'oxydes c'est-à-dire associés à l'oxygène, qui est donc l'élément par défaut le plus important. Conventionnellement les compositions sont donc présentées sous forme d'oxydes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ... avec l'usage de présenter les éléments ayant plusieurs valences différentes, comme le fer, sous une seule forme d'oxyde ("fer total") :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ceci est valable pour les éléments dit "majeurs" représentatifs des principaux constituants, impliquant que la somme des proportions de ces éléments est 100%.

Les obsidiennes sont des roches alumino-silicatées composées majoritairement de silice,  $\text{SiO}_2$  présente à plus de 66%, et d'alumine,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 10-15\%$ . Les autres éléments chimiques majeurs présentent des teneurs plus faibles avec de façon indicative (exprimées en oxydes) :  $\text{Na}_2\text{O} \sim 3-5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O} \sim 1-5\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2\%$ . Les autres éléments présents sont parfois qualifiés de "mineurs", avec des teneurs de l'ordre de 0,01%, traces, à l'échelle de la dizaine de ppm (partie par million) et moins, voir ultra-traces, à l'échelle du ppb (partie par milliard). Cependant ces

terminologies peuvent génériquement se regrouper sous l'appellation "d'éléments traces" pour l'ensemble des éléments ayant des teneurs inférieures au pour cent.

Pour l'obsidienne, ces éléments traces peuvent être représentés par l'ensemble des autres éléments chimiques puisque aucune des règles de sélection limitant la présence d'un élément, telles que celles pouvant exister pour un cristal : valence, "encombrement stérique" (rayon ionique)... n'ont cours dans un verre. Sa composition est celle du magma qui atteint la surface.

Les géologues classent les obsidiennes en trois familles : peralumineuse, méta-alumineuse et peralcaline en fonction de leurs teneurs relatives en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ . La figure I-1 présente un diagramme triangulaire avec les domaines compositionnels de chaque type, ainsi que les critères qui les définissent.



Critères pour l'appartenance aux différentes familles :

Peralumineuse :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq \text{CaO} + (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

Méta-alumineuse :

$$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{CaO} + (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

Peralcaline :

$$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \leq \text{Al}_2\text{O}_3$$

Figure I-1 : Classification des obsidiennes selon leurs concentrations exprimées en pourcentage moléculaire de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  et  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  (d'après MacDonald *et al.*, 1992, modifié).

### I.2.3. Structure

L'obsidienne est une roche aphyrique, c'est-à-dire dont la structure est très largement vitreuse. Cette nature vitreuse lui confère une structure isotrope ne donnant au matériau aucune propriété de préférence directionnelle. La structure de base est constituée d'un tétraèdre dans lequel un atome de silicium se trouve entouré d'atomes d'oxygène. Ces tétraèdres s'organisent en de longues chaînes ramifiées et emmêlées, reliées entre elles par des oxygène dit "pontants" qui relient les tétraèdres de silicium entre eux. D'autres ions sont appelés formateurs de réseau au même titre que le silicium auquel ils se substituent dans la structure, avec en premier lieu l'aluminium mais aussi le fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Cependant ces ions présentent une charge inférieure à celle du  $\text{Si}^{4+}$  ce qui nécessite, pour respecter l'équilibre des charges, la présence dans des sites interstitiels proches, d'ions de faible valence appelés : modificateurs de réseau, comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (figure I-2). Ces ions sont dit "modificateurs de réseau" car ils peuvent favoriser la présence d'oxygène "non-pontant" qui stoppe la ramification de la structure, induisant une dépolymérisation du "réseau" (figure I-2). Pour quantifier l'importance de ce phénomène la spectrométrie Raman est couramment utilisée, car ses raies d'émission permettent de caractériser les oxygènes pontants et non-pontants et de tester le degré de polymérisation de la structure. Dans le cas de l'obsidienne, des études menées par White et Minser (1984) ont montré qu'elle possède généralement un réseau tri-dimensionnel fortement polymérisé avec peu d'oxygène non-pontant.

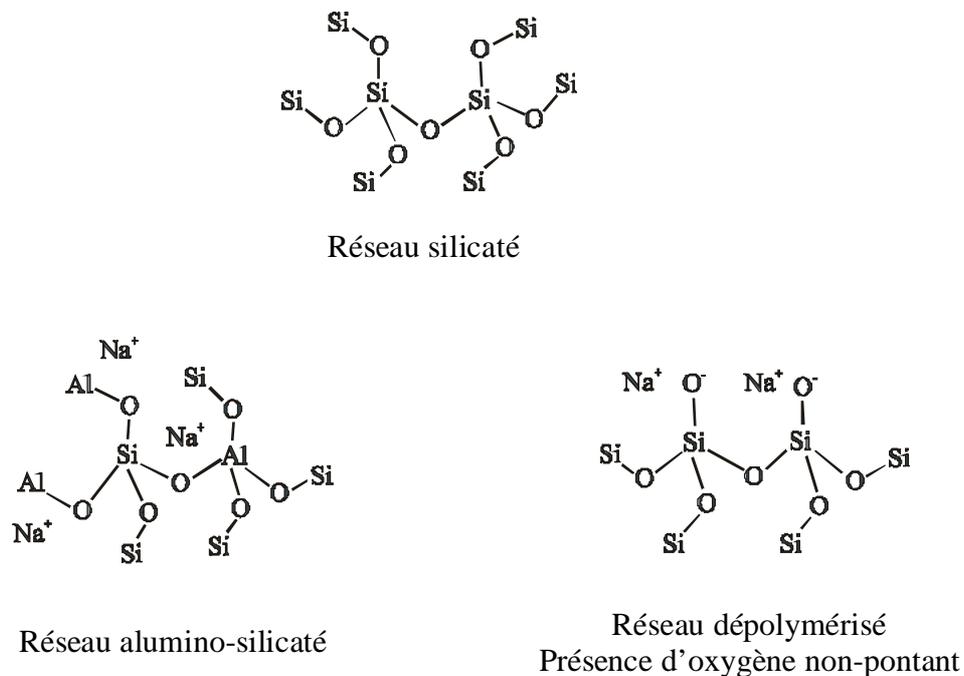


Figure I-2 : Schémas montrant la structure d'un verre avec le rôle des ions formateurs de réseau et modificateurs de réseau.

La composition de l'obsidienne et la structure qui en découle sont particulièrement favorables à l'obtention d'un verre. En effet les longues chaînes ramifiées limitent la mobilité des atomes. L'organisation en réseau cristallin est alors très lente et n'est pas réalisée au cours du refroidissement de la lave après éruption. Cependant la structure d'un verre n'est pas énergétiquement favorable par rapport à celle d'un cristal et cet état métastable conduit l'obsidienne à se dévitrifier si les atomes ont l'opportunité de diffuser pour s'ordonner. Une telle opportunité peut être fournie au cours du temps par un chauffage du verre ou par des infiltrations d'eau qui vont le dissoudre et reprécipiter les atomes. Ceci peut se réaliser d'un côté, par le contexte volcanique qui peut aisément induire des températures élevées et des circulations d'eaux chaudes, et d'un autre côté par les simples conditions de température et d'humidité régnant à la surface de la terre qui font que les obsidiennes ont des durées de vie faibles au regard de l'échelle des temps géologiques. Ceci implique que la plupart des obsidiennes ont des âges inférieurs à 10 Ma bien que des âges nettement supérieurs aient parfois été rencontrés, comme celui exceptionnel, d'une obsidienne du nord de l'Australie datée à 80 Ma (datation par traces de fission, Bonetti *et al.*, 1998).

#### I.2.4. Processus de formation

Les obsidiennes appartiennent de par leur composition chimique dominée par la silice à la famille des "rhyolites". Elles se différencient des autres roches du même type par leur texture dite "hyaline", c'est-à-dire essentiellement vitreuse. Des cristaux accompagnent souvent le verre cependant leur taille est faible : pratiquement toujours des nanocristaux (dimensions  $< 500 \text{ \AA}$ ), des microlites ( $< 50 \text{ }\mu\text{m}$ ) voire des microphénocristaux (50 à 200  $\mu\text{m}$ ) enfin plus rarement des phénocristaux (taille  $> 200 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Les obsidiennes, avec leurs fortes teneurs en silice, représentent le liquide magmatique le plus évolué, les laves les plus "différenciées", car elles sont l'aboutissement ultime des processus d'évolution d'une chambre magmatique. Ces évolutions partent d'un magma parental qui va produire au cours de son évolution des roches liées par une certaine continuité, les séries magmatiques, depuis un pôle basique (basalte,  $\text{SiO}_2 < 53\%$ ) jusqu'aux roches les plus différenciées.

Un magma primaire est issu de la fusion partielle d'une partie du manteau supérieur ou de la croûte inférieure, qui forment un liquide n'ayant pas la même composition que la roche initiale, en fonction des phases qui sont dissoutes : c'est le processus de "fusion partielle". Ce magma peut gagner rapidement la surface, formant une roche de composition peu modifiée, ou se retrouver transitoirement piégé dans une chambre magmatique. Son évolution peut alors se faire en système clos, sans échange avec l'extérieur. La température baisse progressivement et des cristaux vont se former dans le magma en sélectionnant les éléments chimiques nécessaires à leur structure. Si le refroidissement est suffisamment lent et si les cristaux formés restent en interaction avec le liquide c'est le processus de "cristallisation à l'équilibre". Si les cristaux se

séparent du liquide en allant, par gravité, se déposer ou flotter dans la chambre magmatique, la composition du liquide va changer, évoluer en fonction des cristallisations successives donnant des magmas de plus en plus *différenciés* s'enrichissant en silice, en alcalins et en éléments dits magmaphiles. Ce processus d'évolution par cristallisation fractionnée de la composition chimique du magma va former des séries de roches de plus en plus évoluées à partir du magma primaire.

L'évolution peut aussi se faire en système ouvert, avec des échanges chimiques au contact des roches qui l'entourent, c'est le processus de "contamination", ou bien par la réalimentation de la chambre magmatique par un autre magma d'origine plus profonde : on parlera alors de "mélange magmatique".

L'ensemble de ces processus peuvent conduire à la formation d'obsidiennes avec éventuellement la combinaison de plusieurs d'entre eux, avec en particulier le fait que les magmas très évolués ont séjourné longtemps dans la croûte et peuvent avoir des histoires complexes.

### I.2.5. L'obsidienne sur le terrain

L'obsidienne se trouve dans des contextes de volcanisme récent ayant produit des laves acides suffisamment riches en aluminium et silicium. Ce volcanisme se rencontre sur de nombreux lieux de la planète. Il s'agit majoritairement des zones de confrontation entre plaques tectoniques (zones de subduction, zones de collision) qui forment des arcs volcaniques comme sur le pourtour de l'Océan Pacifique ; mais aussi des volcanismes intra-plaques souvent producteurs d'obsidiennes à caractère peralcalin.

La chimie des laves rhyolitiques fait qu'elles sont très visqueuses, et qu'en dehors des volcanismes explosifs de type ignimbrite les épanchements rhyolitiques sont de faible volume. Cette forte viscosité favorise des épanchements en forme de dôme ou dôme-coulée qui sont les plus classiques. Les ignimbrites peuvent quant à elles recouvrir de vastes surfaces (20 000 km<sup>2</sup> ou plus).

Les coulées composées uniquement d'obsidienne sont très rares : celles de Lipari (sur l'île du même nom, Italie), de Glass Mountain (Californie, USA) sont célèbres. La plupart du temps l'obsidienne se rencontre sous forme de ségrégations vitreuses à l'intérieur de roches plus ou moins finement cristallisées. En effet les magmas de composition "rhyolitique" conduisent à des laves largement cristallisées, les rhyolites, la forme aphyrique : l'obsidienne, ne représentant qu'une faible partie de l'ensemble du volume de la rhyolite. L'ensemble de la roche possède une même caractéristique de composition, seule la structure vitreuse différencie l'obsidienne. Les ségrégations d'obsidienne se présentent sous forme de volumes allant du millimètre à plusieurs dizaines de centimètres. Sachant qu'elles peuvent se rencontrer en nodules, ou en "couches", litages qui peuvent affleurer en surface sur plusieurs mètres (photos 1 et 2).

Dans les ignimbrites, l'obsidienne est parfois présente. Les ségrégations de verres massifs sont plus ou moins nombreuses et surtout leur volume plus ou moins important.

L'histoire géologique et climatique d'une région peut faire qu'une ancienne coulée rhyolitique contenant des blocs d'obsidienne ou un épanchement ignimbritique à obsidienne soit partiellement ou totalement érodée, ce qui fait qu'à l'heure actuelle on ne puisse retrouver que des répartitions de galets ou de blocs d'obsidienne représentant le reliquat d'une coulée composée de matériaux plus altérables.

Avec l'érosion, le transport des matériaux (fluviate, glaciaire, gravitaire) permet d'avoir des dépôts d'obsidienne éloignés de la coulée originelle qui sont qualifiés de "sources secondaires". Ces sources offrent de la matière première mais avec des volumes et des quantités utilisables inférieures à celles disponibles sur une source primaire. Au-delà de leur existence et de leur repérage sur le terrain, en termes d'étude de provenance ces sources doivent être considérées en fonction du caractère "exploitable" pour la taille préhistorique. En effet, pour avoir été utilisée au-delà d'une exploitation occasionnelle, donc avoir une signification archéologique, la matière première doit être présente et accessible en quantité et qualité suffisantes.

#### I.2.6. "Prédispositions" pour les études de provenance

L'obsidienne est une roche qui a été exploitée dans toutes les régions du globe où elle se trouve. Cette roche est en effet une matière première de choix pour la réalisation d'outils et d'objets divers. Son caractère vitreux en fait un matériau aux qualités mécaniques isotropes. Lors de la taille, les ondes de choc peuvent ainsi se propager "librement" sans préférence directionnelle. Cette image n'est pas seulement "idéale", il est naturellement possible de trouver de l'obsidienne s'en rapprochant. Le tailleur expérimenté n'est alors contraint que par la forme du bloc qu'il va débiter, forme qu'il va travailler de façon à obtenir les produits désirés. Au-delà des propriétés mécaniques parfaitement adaptées à la taille, l'obsidienne possède des qualités esthétiques : brillance, couleur, etc. qui lui ont permis d'acquérir un prestige particulier. En effet, en dehors des zones de source où ce matériel est naturellement abondant, l'obsidienne est un matériau qui a été recherché, échangé sur de très grandes distances. On peut citer pour le Pacifique des distances d'environ 4 000 km (Bird, 1991), pour le continent nord-américain, 2 000 km (Glascook, 1994) et pour le Proche-Orient 900 km (Yellin *et al.*, 1996).

L'obsidienne a eu un rôle particulier dans les sociétés passées. En effet, en dehors de l'exploitation dans les zones de sources, les vastes réseaux d'échange dont elle a fait l'objet la rendent présente dans des sites lointains. Cependant cette présence reste généralement faible (à cause de la distance) ce qui ne permet pas de lui attribuer une réelle place économique, une nécessité vitale. Mais cette présence est suffisamment constante pour qu'elle ne soit pas considérée comme anecdotique. L'obsidienne avait donc un prestige certain, qui la rendait "nécessaire" dans bon nombre de sociétés. Le rôle précis de l'obsidienne dans ces sociétés est cependant encore assez mal connu pour les périodes préhistoriques, car souvent peu d'éléments

existent, d'autant que l'estimation de ce rôle, au niveau social/symbolique, nécessite une connaissance très fine des cultures en question afin de pouvoir aborder la préhistoire des mentalités.

L'obsidienne est donc un très bon marqueur des échanges et des contacts, pour son utilisation sur de larges intervalles chronologiques et pour sa distribution sur de vastes territoires.

D'un autre côté, l'obsidienne est un matériau particulièrement adapté aux études de provenance. Le nombre de sources d'obsidienne est limité, il est donc possible en principe de les inventorier. De plus, de par la nature des processus éruptifs, celles-ci ont une étendue géographiquement restreinte. Le caractère homogène du matériau fait que la signature chimique d'un prélèvement actuel sur la source sera la même que celle d'un objet prélevé sur celle-ci par les préhistoriques. Cette signature chimique sera aussi stable à travers le temps, l'obsidienne étant peu sujette aux échanges chimiques dans son volume (mis à part l'hydratation superficielle), ce qui en fait un matériau quasi inaltérable sur les intervalles de temps archéologiques. Les processus de formation de l'obsidienne lui donnent en général une signature chimique différente d'une source à l'autre.

Il est donc possible d'avoir une analyse des pièces archéologiques représentative de leur source, par la composition élémentaire et d'être en principe capable de différencier les sources et donc de faire le lien entre l'objet et sa source qu'il est possible de circonscrire géographiquement. Les obsidiennes sont donc souvent citées en exemple des études de provenance (Tite, 1972 ; Goffert, 1983 ; Kempe et Harvey, 1983 ; Pollard et Heron, 1996).

Afin de donner une idée de l'étendue des domaines géographiques dans lesquels l'homme a été un utilisateur d'obsidienne et des études qui lui sont consacrées, nous donnons un aperçu des régions ayant fait l'objet de travaux avec quelques références récentes. Ainsi pour le continent américain : l'Alaska (Wheeler et Clark, 1977), l'Ouest des Etats-Unis (Shackley, 1995), l'Amérique Centrale (Mexique, Guatemala : Cobean *et al.*, 1991 ; Honduras : Glascock *et al.*, 1991), l'Amérique Andine (Argentine : Vazquez et Escola, 1995 ; Colombie : Gnecco *et al.*, 1993 ; Chili : Seelenfreund *et al.*, 1996 ; Equateur : Asaro *et al.*, 1994 ; Pérou : Brooks *et al.*, 1997). Pour l'Europe, il s'agit surtout du pourtour du bassin méditerranéen : France (Williams-Thorpe *et al.*, 1984 ; Crisci *et al.*, 1994) ; Italie (Tykot, 1997), Grèce (Kilikoglou *et al.*, 1996) ; l'Europe centrale (Williams et Nandris, 1977). Le Proche-Orient est une vaste région d'étude avec la Turquie (Cauvin *et al.*, 1998), l'Arménie et le Caucase (Keller *et al.*, 1996), mais aussi la Mer Rouge (Francaviglia, 1996). L'Afrique est présente avec essentiellement en Afrique de l'Est le Kenya (Merrick et Brown, 1984) et l'Ethiopie (Muir *et al.*, 1976 ; Francaviglia, 1990). Une autre grande zone d'étude est le Pacifique, avec les sources d'Océanie et du Pacifique (Summerhayes *et al.*, 1993 ; Bird, 1991), et celles du Japon (Suzuki et Tomura, 1983).

L'intérêt pour l'étude de l'obsidienne d'un point de vue archéologique se manifeste aussi par le nombre de méthodes qui ont pu lui être appliquées, au-delà de l'approche classique de la composition élémentaire et des méthodes que cela implique. Aujourd'hui encore des

recherches se poursuivent autour d'autres propriétés utilisables pour caractériser l'obsidienne. Comme travaux nous pouvons citer : la thermoluminescence (Huntley et Bailey, 1978), la spectrométrie Mössbauer (Longworth et Warren, 1979), les propriétés magnétiques (McDougall *et al.*, 1983), la chimie isotopique (Gale, 1981), la spectroscopie d'électrons rétrodiffusés "BSE" (Kayani et McDonnell, 1996), la radioactivité naturelle (Leach *et al.*, 1978).

L'actualité de la problématique "obsidienne" est aussi attestée par l'existence d'une association : l'*International Association for Obsidian Studies* qui publie un bulletin deux fois par an et est représentée par un site internet (<http://www.peak.org/obsidian/obsidian.html>) destiné à l'échange d'informations. Un recueil bibliographique régulièrement mis à jour est aussi édité par cette association. Il compte plus de 2000 références sur l'ensemble du thème "obsidienne" autour de l'archéologie.

### I.2.7. La provenance de l'obsidienne : historique des études

Certaines informations présentées dans cette section, en particulier la présentation de l'évolution de l'idée de provenance en archéologie, sont dues à un article de M.-C. Cauvin (1998).

L'historique des études de provenance de l'obsidienne passe aussi par celui de l'évolution de l'idée et de l'intérêt des études de provenance en archéologie, c'est-à-dire par la prise de conscience par les archéologues de l'importance que pourrait avoir la connaissance de la circulation des matières premières sur l'histoire des groupes humains.

La démarche d'étude de provenance est ancienne. Squier et Davis (1848) pensaient que connaître l'origine de l'obsidienne présente dans des sites de la vallée du Mississippi (USA) permettrait de définir le sens des migrations humaines. Par la suite la démarche s'est intensifiée et l'intérêt pour le matériau s'est répandu : avec l'obsidienne du Mexique (Ordonez, 1892), celle signalée à Melos (Grèce) par Bosanquet (1904), les descriptions et considérations sur les couleurs d'obsidiennes d'Arménie par Morgan (1927), avec le postulat que ceci pouvait permettre de reconnaître cette origine. Par la suite Garstang (1953) décrit les objets néolithiques en obsidienne du site de Mersin (Turquie) mais remarque aussi un dépôt naturel sur le plateau anatolien avec la présence de pièces issues de la taille, c'est-à-dire l'exploitation de cette source. Il considère aussi les possibilités d'accès, qu'il remarque aisées (Portes de Cilicie). Une analyse par spectrométrie d'émission optique réalisée à l'Université de Cambridge (GB) montre même la ressemblance entre ce gîte et le site.

L'ensemble de la problématique est donc en place en 1953, de la recherche des sources et des ateliers de taille à l'observation de l'obsidienne sur les sites archéologiques, avec leur caractérisation pour prouver la provenance de ces dernières : donc la recherche des liens entre les gîtes et les habitats en considérant aussi les voies de circulation possibles.

Au même moment, avec l'étude des roches dures utilisées pour la réalisation des haches préhistoriques en Europe, Clark (1955) dans son ouvrage "L'Europe préhistorique, les

fondements de son économie” montre l’intérêt que peuvent prendre les études de provenance pour la connaissance des sociétés anciennes et souligne l’importance de l’intégration de ces études dans la recherche archéologique.

L’intensification des travaux et la mise en place de la recherche de provenance par des analyses de composition va se développer en 1964 sous l’impulsion de Renfrew et Cann à l’Université de Cambridge (Cann et Renfrew, 1964). Ils étudient l’obsidienne de Méditerranée Occidentale, de la Mer Egée et du Proche-Orient par spectrométrie d’émission optique (Cann et Renfrew, 1964 ; Renfrew *et al.*, 1966). Cette approche chimique qui montre ses capacités va bientôt s’universaliser, avec, pour des obsidiennes du Wyoming (USA), les premières analyses par activation neutronique (Gordus *et al.*, 1967). Celles-ci furent suivies par l’étude d’objets du Proche-Orient apportés aux Etats-Unis par Renfrew (Wright, 1969). D’autres méthodes d’analyse élémentaire sont alors utilisées : fluorescence X (Cobean *et al.*, 1971), mais aussi d’autres approches de caractérisation comme la datation par traces de fission (Watanabe et Suzuki, 1969). Les zones d’étude se répartissent alors sur le continent américain (Mexique : Hammond, 1972 ; Pires-Ferreira, 1973, Hester *et al.*, 1971 ; Stevenson *et al.*, 1971 ; etc), la Méditerranée (Durrani *et al.*, 1971 ; Belluomini et Taddeucci, 1971 ; Bigazzi et Bonadonna, 1973 ; Courtin, 1973), le Proche-Orient (Dixon *et al.*, 1968 ; Cann *et al.*, 1969 ; Wright et Gordus, 1969), le Japon (Kaneoka et Suzuki, 1970 ; Suzuki, 1973) ou le Pacifique (Key, 1968 ; Ambrose et Green, 1972).

Les études de provenance de l’obsidienne sont donc aujourd’hui largement répandues. Malgré les nombreuses années de travail depuis les premières analyses de Cann et Renfrew (1964), et l’étendue des zones déjà étudiées, de nombreux problèmes restent d’actualité.

Tout d’abord, un certain nombre de régions n’ont été qu’abordées, où l’essentiel reste à faire. D’un autre côté, des travaux détaillés sur les sites archéologiques et les sources révèlent des lacunes jusqu’alors insoupçonnées. De plus certains aspects, comme la recherche des ateliers de taille et l’exploitation des informations qu’ils peuvent fournir, sont parfois des démarches récentes même dans des régions pourtant pionnières comme la Turquie (Cauvin *et al.*, 1998).

De nombreux travaux sont donc encore à réaliser, en tenant compte des acquis antérieurs mais en bénéficiant des développements de nouvelles techniques analytiques.

### I.3. L’hydratation de l’obsidienne et les datations archéologiques

En 1960 a été proposée une méthode pour dater l’exposition d’une surface externe sur un objet en obsidienne. Cette méthode : *Obsidian Hydration Dating* (OHD) est basée sur l’hydratation superficielle au cours du temps de l’obsidienne (Friedman et Smith, 1960). Par échange ionique avec le milieu la vapeur d’eau atmosphérique pénètre superficiellement

l'obsidienne, altère la frange externe d'un objet en créant une couche de matériau hydraté dont l'épaisseur (1 à 30  $\mu\text{m}$ ) est liée au temps d'exposition de la surface. Cette épaisseur d'hydratation peut facilement s'observer et se mesurer par microscopie optique en transmission sur la lame mince d'une section de surface.

Il a été proposé une relation entre le temps (t) écoulé depuis l'obtention de la surface et l'épaisseur (x) de la couche hydratée de la forme :

$$x^2 = k t$$

k étant le taux d'hydratation, exprimant la vitesse d'hydratation. Celle-ci dépendant des conditions d'environnement (température, humidité) et de la composition de l'obsidienne.

Cette méthode se présentait comme très intéressante par sa possibilité de dater un événement ayant une signification archéologique : la taille d'un objet. De plus celle-ci était accessible directement sur l'objet, donc pouvait s'appliquer très largement. Cependant très vite il s'est avéré que les dates fournies par cette méthode étaient très incertaines, car les paramètres d'environnement affectent la détermination de k : humidité, température sont difficiles à déterminer et elles interagissent selon des processus mal connus.

Il a été tenté de calibrer les datations par hydratation à l'aide d'âges obtenus par la datation carbone 14 sur des restes contemporains, pour une région où les conditions sont considérées comme comparables. Mais ceci s'est avéré très limité à cause du peu de matériel disponible pour les datations  $^{14}\text{C}$  en relation directe avec l'objet en obsidienne.

Des approches expérimentales ont été développées, pour reproduire en laboratoire le processus d'hydratation. Le taux d'hydratation s'est avéré suivre une loi d'Arrhenius, la relation temps / épaisseur d'hydratation devenant :

$$x^2 = K t e^{-E/RT}$$

Où K est la constante d'hydratation, E l'énergie d'activation du processus d'hydratation, T la température Kelvin effective d'hydratation, et R la constante des gaz parfaits.

Il faut donc déterminer par l'expérience K et E pour chaque composition chimique d'obsidienne (chaque source), T devant être estimée par des mesures et/ou modèles sur la zone climatique et/ou les conditions d'enfouissement au sein du site archéologique.

En complément de ces recherches sur le phénomène, de nombreuses voies ont été explorées pour la détermination expérimentale de l'épaisseur de la couche d'hydratation. Depuis la simple observation au microscope optique (Scheetz et Stevenson, 1988), des conditions particulières d'observation ont souvent été proposées pour améliorer cette mesure (Stevenson *et al.*, 1987 ; Scheetz et Stevenson, 1988). Des déterminations ont aussi été réalisées par mesure de profils de concentration par des méthodes d'analyse par faisceau d'ions (Lee *et al.*, 1974 ; Tsong *et al.*, 1978). Actuellement la tendance est toujours basée sur l'utilisation du microscope optique mais avec des moyens d'imagerie actuels, CCD haute résolution associés

aux techniques de traitement d'image (Ambrose, 1993). Cependant une alternative avec une technique non optique a été proposée par l'emploi d'un spectromètre optique à transformée de Fourier (Kondo et Matsui, 1992).

Malgré la possibilité de pouvoir reconnaître les sources d'obsidienne et de caractériser leur comportement en laboratoire, les résultats fournis par la datation par hydratation de l'obsidienne posent encore des problèmes et ne permettent pas de considérer l'hydratation de l'obsidienne comme une méthode de datation absolue.

Plus de 30 ans après avoir été proposée, cette méthode est encore au stade de la recherche et développement. Afin de mieux modéliser les processus en jeu, les travaux se poursuivent pour tenter de mieux comprendre le phénomène d'hydratation (Tremaine et Fredrickson, 1988), les effets des paramètres environnementaux (température et humidité relative) et de la composition chimique. De plus les problèmes soulevés par la détermination des variables environnementales, surtout ceux posés par leur variation avec le temps conduisent à penser que cette méthode ne pourrait être applicable que dans des régions "climatiquement stables", qui sont les zones équatoriales (Ridings, 1996). Ce besoin de connaître ces variables conduit à des études climatologiques à l'échelle locale (Jones M. *et al.*, 1997). Au-delà de ces aspects théoriques et de la maîtrise des paramètres influant l'hydratation, des problèmes sont aussi rencontrés sur le plan expérimental. En particulier à cause des effets de dissolution en surface de l'obsidienne qui sont combinés à l'hydratation. Ces effets sont parfois suffisamment importants pour influencer la mesure de la couche d'hydratation au point de produire des âges trop jeunes. Ceci implique des précautions particulières à prendre lors de la détermination expérimentale de l'épaisseur hydratée (Ambrose, 1994). Récemment Stevenson *et al.* (1998) donnent une vision optimiste pour l'applicabilité de la méthode, en estimant que les progrès réalisés ces dernières années sont prometteurs pour disposer d'une méthode de datation absolue fiable.

Les efforts de recherche nécessaires pour la promotion de l'hydratation de l'obsidienne comme méthode de datation absolue sont cependant encore très importants : études expérimentales, théoriques, paléo-climatologiques. Actuellement la recherche est active en Nouvelle Zélande (*Center for Archaeological Research and Department of Anthropology, University of Auckland*) en Australie (*Department of Archaeology and Natural History, Australian National University, Canberra*) et aux Etats-Unis (par exemple : *Diffusion Laboratory, ASC Group Inc., Columbus, Ohio ; Northwest Research Obsidian Studies Laboratory, Corvallis, Oregon ; etc...*). L'Europe, elle, ne s'est jamais investie dans cette méthode.



Photo 1 et 2 : Vues d'affleurements d'obsidiennes.



# Chapitre II

## Méthodes



## Méthodes

### II.1. Une méthode d'analyse par faisceaux d'ions : la méthode PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*)

Les méthodes d'analyse par faisceau d'ions (*Ion Beam Analysis* : IBA), dérivées de la physique nucléaire, se sont orientées vers les applications les plus diverses avec l'aboutissement des travaux théoriques. Les champs très vastes de la science des matériaux, mais aussi des applications à la biologie, l'environnement, la géologie ou l'étude des objets d'art et d'archéologie se sont développés dès le début des années 70 (Coote *et al.*, 1972). Les instruments initialement construits pour la physique nucléaire sont ainsi devenus partiellement disponibles et les progrès en matière d'instrumentation ont permis la mise sur le marché de machines plus "légères", fiables, satisfaisant aux contraintes d'autres applications, ce qui a conduit à des installations dédiées aux analyses par faisceau d'ions.

Les différentes techniques : RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), NRA (Nuclear Reaction Analysis), PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission), PIXE ont trouvé des applications en art et archéologie (Swann, 1997 ; Climent-Font *et al.*, 1998). Ces techniques conviennent particulièrement aux contraintes de l'analyse des objets du patrimoine culturel, par leurs possibilités d'analyse non destructive mais aussi par les faibles volumes nécessaires, ce qui autorise le cas échéant des prélèvements restreints. Cette dernière caractéristique est aussi intéressante pour des analyses ponctuelles, des analyses de parties d'objets composites (joaillerie, peintures, ...). Les études d'objets d'art et d'archéologie ont aussi largement bénéficié des développements des faisceaux extraits qui ont rendu analysables les objets de grands volumes et ceux ne pouvant tolérer une mise sous vide.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à une seule de ces techniques : le PIXE.

#### II.1.1. Principe

La méthode PIXE est basée sur l'émission de raies X caractéristiques induites par l'interaction de particules chargées légères avec les atomes constitutifs des matériaux. Les particules généralement utilisées sont des protons dans une gamme d'énergie permettant des interactions avec les électrons des couches internes.

Le principe est le même que celui régissant la méthode fluorescence X (XRF) ou la microsonde électronique (EMP), la différence provenant de la source d'excitation des atomes.

Etape 1 : Ejection d'un électron K par un proton.

Etape 2 : Réajustement de l'arrangement électronique par transition électronique et émission d'un rayonnement X.

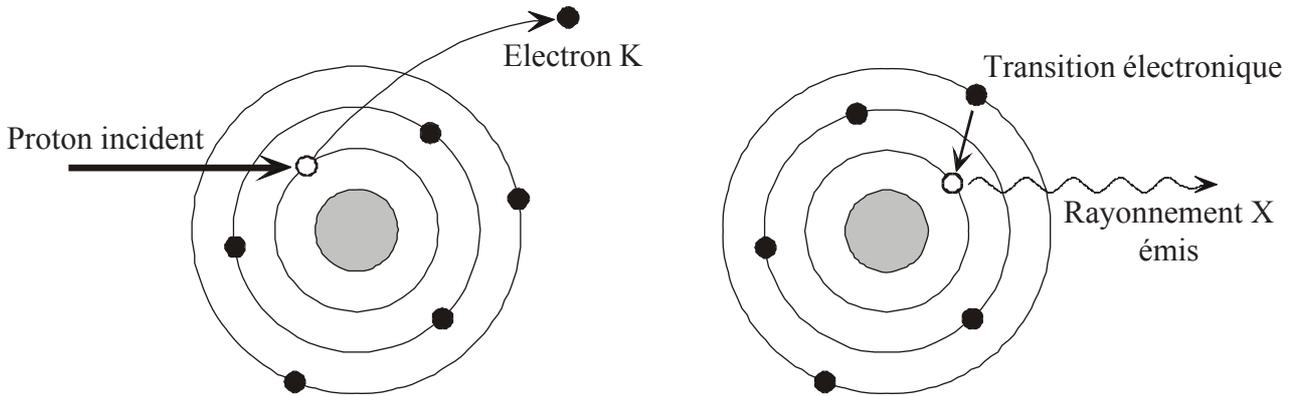


Figure II-1 : Principe de l'émission de rayonnements X sous faisceau de protons.

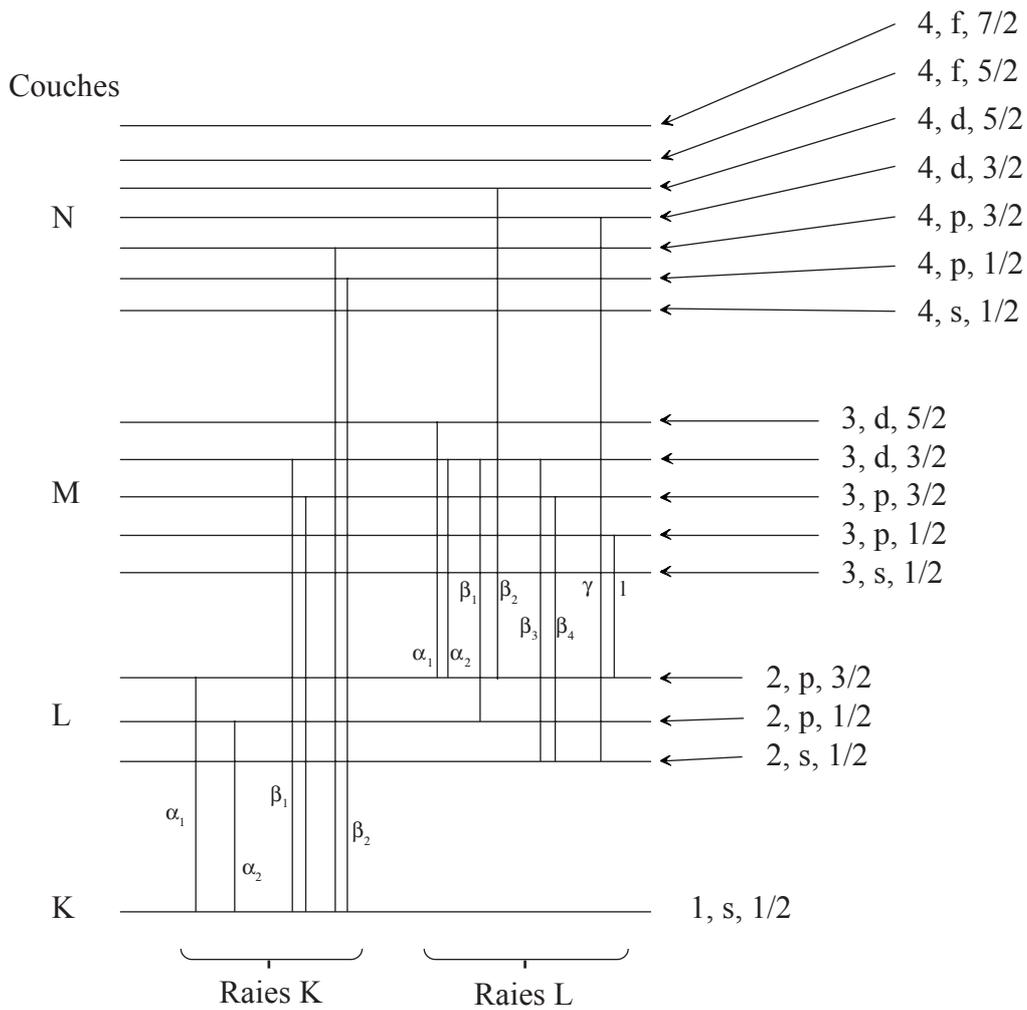


Figure II-2 : Schéma partiel des niveaux d'énergie d'un atome montrant les transitions K et L.

Les rayonnements X caractéristiques émis sont générés par un processus à deux étapes. La première, (illustrée par la figure II-1), où un proton passe à proximité d'un atome et par interaction coulombienne communique son énergie à un électron d'une couche interne lui permettant ainsi de quitter l'atome. La seconde étape est un réajustement de l'environnement électronique de l'atome dans les  $10^{-14}$  à  $10^{-12}$  secondes qui suivent pour pallier le déséquilibre introduit. Cela consiste (figure II-1) au remplacement de la lacune interne précédemment créée par un des électrons externes, qui va transiter de son niveau initial vers celui de la lacune en perdant une partie de son énergie qu'il émet sous forme de rayonnement X. L'énergie de celui-ci est définie par la différence d'énergie entre le niveau initial et le niveau final de l'électron.

Les transitions entre les niveaux sont limitées aux transitions dites permises par les règles de sélection de la physique quantique. Les rayonnements sont répertoriés selon le nom de la couche initiale d'ionisation (figure II-2) :  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ , L, M. Pour un atome le nombre et l'énergie de ces rayonnements sont donc définis, ils sont représentatifs des niveaux d'énergie des couches électroniques qui dépendent uniquement du nombre d'électrons de l'atome, donc de sa nature ainsi identifiable.

Le spectre résultant, émis par l'échantillon sous le faisceau de protons, est constitué de la somme des raies d'émission de chacun des constituants chimiques.

La détection des rayonnements permet par la détermination de leurs énergies de connaître les constituants chimiques d'un échantillon : analyse qualitative ; la mesure de l'intensité de chacun des pics permet d'obtenir des analyses quantitatives, les proportions des différents constituants de l'échantillon.

### II.1.2. Le dispositif AGLAE

AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire) est un accélérateur tandem Pelletron NEC (*National Electrostatics Corporation*) de 2 MV dédié à l'analyse par faisceau d'ions d'objets archéologiques et d'objets d'art (Menu *et al.*, 1990). L'installation est située au Laboratoire de Recherche des Musées de France (LRMF) et a été conçue pour répondre à la spécificité des analyses en archéométrie et permettre une évolution de l'instrument et la mise en oeuvre de techniques supplémentaires.

Le hall expérimental possède une surface sans piliers de  $15 \times 30$  m<sup>2</sup> (figure II-3) et est entouré de murs de 0,8 à 1 m d'épaisseur en béton, plafond et sol inclus, pour satisfaire aux normes de protection contre les émissions de neutrons et autres rayonnements. Il se situe au coeur d'un bâtiment en sous-sol (salle située à 12 m de profondeur, sous le jardin des Tuileries). L'accès au hall expérimental se fait par une chicane principale et une chicane de service. L'entrée et la sortie d'objets de grande taille se fait par une porte coulissante en béton de 80 cm d'épaisseur. Une vue générale d'AGLAE est donnée par la photo 3.

La salle de contrôle abrite l'unité de pilotage de l'accélérateur et d'acquisition des données, l'ensemble de ces opérations pouvant ainsi être conduites à distance.

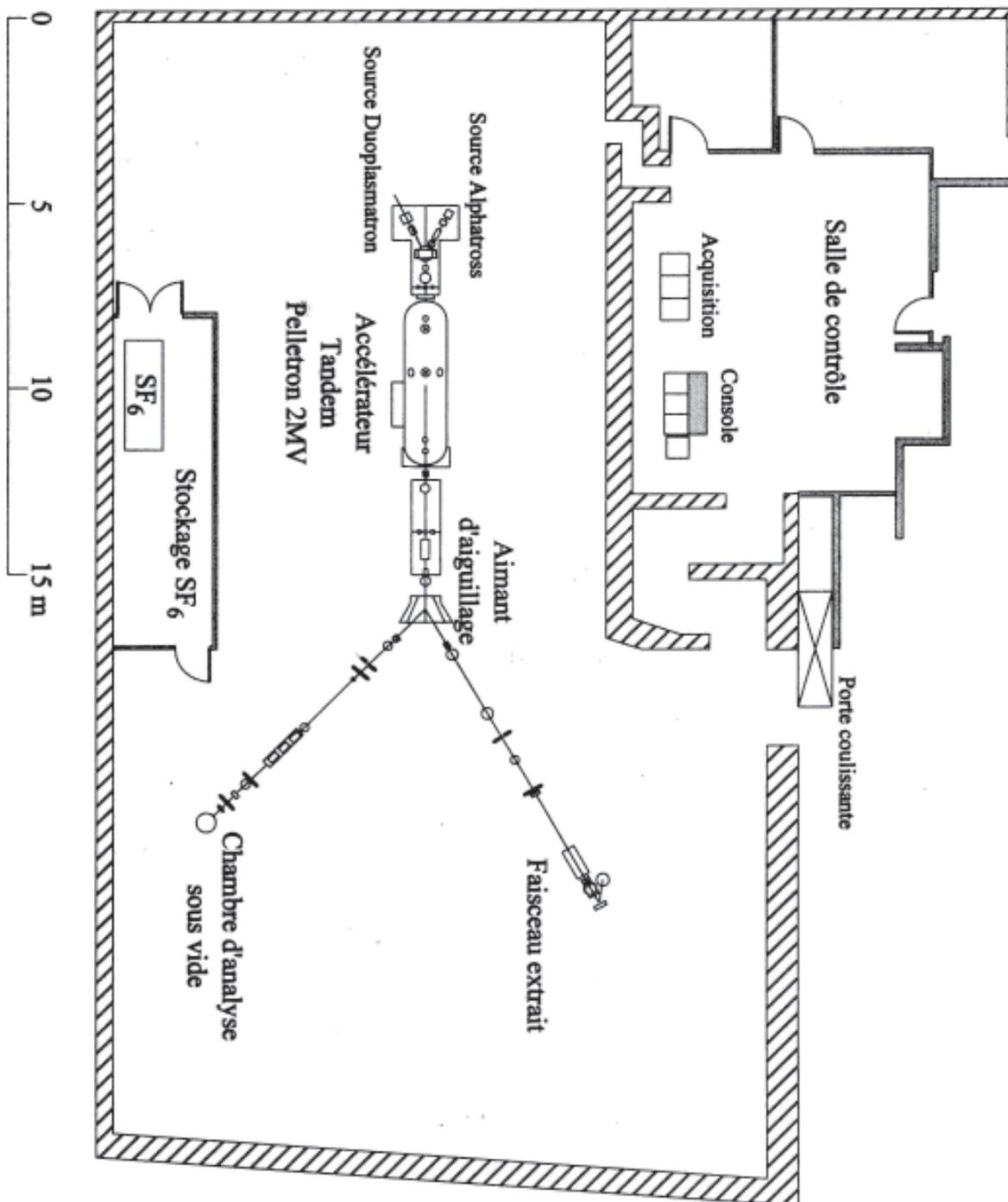


Figure II-3 : Plan général de l'installation AGLAE (modifié d'après Menuet *al.*, 1990).

Une ligne d'analyse PIXE par faisceau extrait a été développée (Calligaro *et al.*, 1996). Les intérêts de l'utilisation d'un faisceau extrait sont multiples (Mandò, 1994). En particulier, il permet de réaliser des analyses en dehors des contraintes liées à l'utilisation d'une chambre à vide. L'analyse d'objets ne pouvant être soumis au vide, d'objets de grande taille, et d'objets de géométrie complexe pour lesquels le positionnement en face du faisceau est facilité par la manipulation à l'extérieur du vide de l'accélérateur. Les analyses sous faisceau dans l'air permettent aussi l'évacuation des charges et donc d'éviter la métallisation des objets isolants, incompatible avec l'étude d'oeuvres d'art. Les analyses ainsi réalisées sont non destructives.

Le dispositif d'analyse PIXE en faisceau extrait est conçu pour permettre des performances optimales, comparables à celles obtenues sous vide. Deux détecteurs sont utilisés pour l'analyse séparée et simultanée des rayonnements X émis par les éléments légers et des éléments lourds. La détection des rayonnements de basse énergie fait l'objet d'une attention particulière avec un dispositif spécial permettant l'analyse des éléments chimiques à partir du sodium ( $Z=11$ ).

### ***Principe de l'accélérateur Tandem Van de Graff***

Le principe d'un accélérateur Tandem est d'accélérer des charges en deux phases de part et d'autre d'une seule électrode, le terminal, placée à un fort potentiel. Des charges négatives sont créées par une source. Celles-ci sont injectées dans la première partie du tube accélérateur où une succession de résistances établit un potentiel croissant entre la masse (potentiel zéro) et la très haute tension du terminal établie par transport de charges avec une chaîne conductrice tournante. Les charges négatives sont donc continûment accélérées le long de potentiels croissants. Au sein du terminal, une inversion de charge est réalisée. Les ions négatifs sont ionisés par leur passage dans un gaz, provoquant un épluchage d'électrons ("*stripping*"). Transformés en ions positifs ils vont alors entrer dans la seconde partie du tube accélérateur et être de nouveau accélérés selon la décroissance des potentiels entre le terminal et l'autre extrémité du tube accélérateur. Ce type de dispositif permet donc de tirer un maximum de profit de la très haute tension établie au terminal en combinant deux étapes d'accélération grâce au changement de charge de la particule.

#### ***II.1.2.1. AGLAE : description technique***

##### ***La source***

Les premières analyses (1995) ont été réalisées avec une source Alphasross, par la suite une source Duoplasmatron a été installée et utilisée pour la production des faisceaux de protons.

##### ***La source RF Alphasross***

Un gaz est soumis à un champ électromagnétique de 80 MHz. L'oscillation produite

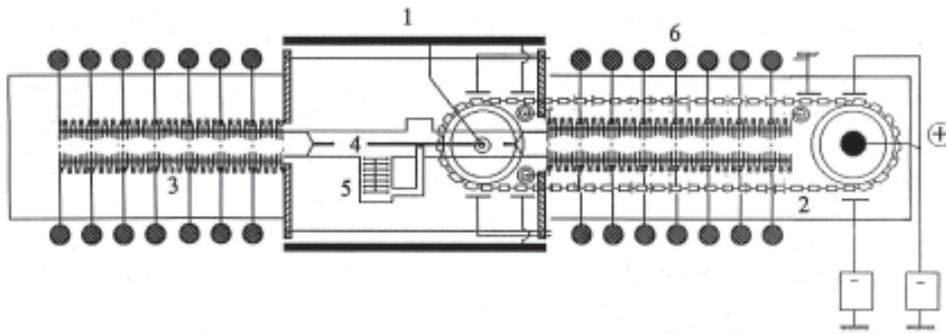


Figure II-4 : Représentation schématique du Pelletron 6SDH-2.  
 1- terminal, haute tension, 2- chaînes, 3- résistances, 4- canal éplucheur, 5- pompe turbomoléculaire pour la circulation du gaz éplucheur, 6- colonne de l'accélérateur. (d'après Dran, 1997)

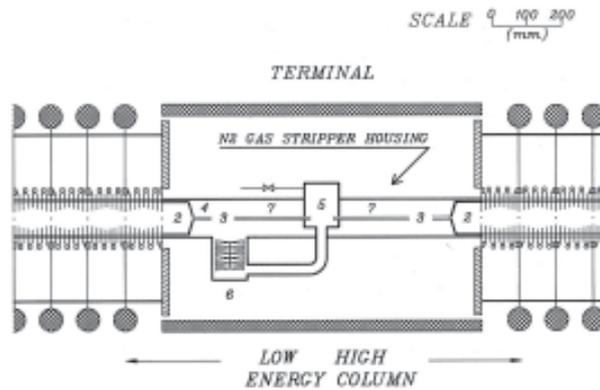


Figure II-5 : Schéma du terminal et du système d'épluchage.  
 2- zone sans variation de champ, 3- orifices de pompages de diamètres réduits, 5- chambre de réinjection du gaz, 6- pompe turbomoléculaire, 7- tube éplucheur. (modifié d'après Amsel *et al.*, 1990)

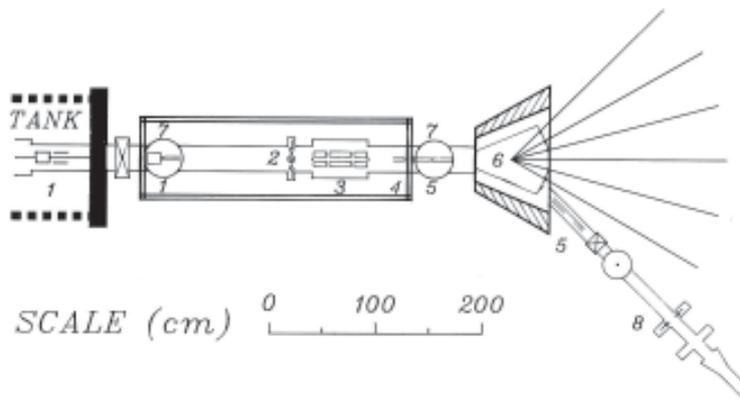


Figure II-6 : Schéma du système de transport du faisceau de haute énergie.  
 1- déflecteurs électrostatiques, 2- double fente, 3- triplet de quadropôles électrostatiques, 4- cage de Faraday 6- aimant d'aiguillage. (modifié d'après Amsel *et al.*, 1990)

permet l'ionisation du gaz formant un plasma duquel les particules sont extraites à travers un canal métallique. Les ions négatifs nécessaires à l'entrée du Tandem sont produits par un four à Rubidium placé juste après la bouteille de quartz. Le Rb cède facilement des électrons et la collision d'un proton avec un atome de rubidium va entraîner la capture d'un électron. Deux collisions permettent alors d'obtenir un ion négatif pour constituer le faisceau de basse énergie. Actuellement cette source est essentiellement utilisée pour la production des faisceaux d'hélium.

#### *La source Duoplasmatron*

Une cellule de quartz (chambre d'ionisation) contient un filament de tungstène traversé par un courant de quelques dizaines d'ampères dans une atmosphère d'hydrogène. Les électrons du filament ionisent le gaz, produisant un plasma. Ce dernier s'écoule par un diaphragme dans une deuxième chambre. Le centre du plasma est alors constitué d'ions  $H^+$ , sa périphérie d'ions  $H^-$ . Une lentille polarisée positivement en position décentrée permet d'extraire les ions  $H^-$  qui sont focalisés par des lentilles électrostatiques vers l'injecteur.

#### *Injecteur*

Un aimant d'injection dévie de  $30^\circ$  les ions issus de la source pour les introduire dans l'accélérateur. Avant l'accélérateur une double fente permet d'écarter les parties non utiles du faisceau basse énergie et une lentille d'Einzel permet de réduire les aberrations sphériques et optimise la transmission vers l'accélérateur.

#### *L'accélérateur Tandem 6SDH2 Pelletron*

Le potentiel de 2 MV du terminal est obtenu avec deux chaînes tournant à 20 m/s sur lesquelles sont fixés des godets en aluminium (figure II-4) ; chacune des chaînes permet le transport de charges jusqu'à  $150 \mu A$ . Des pointes corona permettent de réguler la tension au terminal. La distribution linéaire de potentiels est assurée par 72 résistors de  $555 M\Omega$  de chaque côté du terminal. Deux électrodes de court-circuit permettent de travailler à de faibles tensions ainsi que d'assurer une certaine constance du champ d'accélération et des caractéristiques des lentilles d'entrée correspondantes. Un gaz diélectrique ( $SF_6$ ) est utilisé pour isoler les différentes parties de l'accélérateur et permettre l'existence de très fortes différences de potentiel, la cuve de l'accélérateur en est remplie et peut être pressurisée à 9 bars. La cuve a été recouverte d'une couche de plomb de 12 mm permettant un niveau de radiation négligeable en fonctionnement normal.

#### *Système "d'épluchage"*

Ce système a été spécifiquement conçu avec NEC afin d'améliorer la transmission de la machine et de réduire la dispersion en énergie du faisceau. Le gaz éplucheur utilisé est de

l'azote dont la circulation est assurée par une pompe turbomoléculaire. Pour réduire la pression dans le tube accélérateur en augmentant l'impédance de pompage aux extrémités de l'éplucheur, celui-ci est fermé par deux tubes de 70 mm de long et de diamètre réduit (figure II-5). De chaque côté de l'éplucheur, sur une distance de 76 mm, est établie une zone sans variation de champ pour réduire les étalements d'énergie dus au changement de charge dans une zone où le champ électrique est trop élevé.

### ***Le transport du faisceau haute énergie***

Le vide est établi dans cette partie par deux pompes cryogéniques placées l'une juste à la sortie du tube accélérateur, l'autre avant l'aimant de distribution. Le faisceau à la sortie du tube accélérateur peut être réaligné par deux paires de déflecteurs électrostatiques placés avant la sortie de la cuve et à l'entrée du système de transport du faisceau haute énergie (figure II-6). Dans cette partie une double fente rejette les parties divergentes du faisceau. Un triplet de quadrupôles électrostatiques focalise le faisceau au travers de la chambre de l'aimant d'aiguillage vers la ligne de faisceau utilisée.

### ***L'aimant d'aiguillage***

Construit par la société Bruker selon des spécifications particulières il présente une ouverture de 30 mm. La chambre à vide possède 7 sorties ( $\pm 45^\circ$ ,  $\pm 30^\circ$ ,  $\pm 15^\circ$ ,  $0^\circ$ ). Elle est construite en acier inoxydable revêtu de tantale pour réduire les émissions gamma et les réactions mettant en jeu des deutons qui produisent des neutrons. Le champ créé, de par la forme des pôles, est tel que le faisceau est focalisé horizontalement et verticalement.

### ***La ligne d'analyse PIXE et le dispositif de faisceau extrait***

Cette ligne a été modifiée début 1997. Auparavant AGLAE possédait deux lignes distinctes : une de macro-faisceau extrait (sortie  $30^\circ$ ), une de micro-faisceau sous vide (sortie  $45^\circ$ ) en plus d'une ligne conventionnelle conduisant à une chambre à vide.

En 1997, les équipements spécifiques de la ligne micro-faisceau ont été installés sur la sortie  $30^\circ$  pour réaliser une ligne de macro- et micro-faisceaux extraits en utilisant les mêmes systèmes d'analyse, c'est le système actuel que nous allons décrire.

La ligne est réalisée avec des tubes d'acier inoxydable de 70 mm de diamètre (DN63) et le vide assuré par cinq pompes turbomoléculaires. Les fentes-objet définissent la forme finale du faisceau. Des déflecteurs sont placés avant et après celles-ci pour recentrer le faisceau dans l'axe de la ligne. Un diaphragme de définition (1 mm de diamètre) écarte les parties les plus divergentes du faisceau avant son entrée dans le système de focalisation. Celui-ci est composé de trois quadrupôles électromagnétiques. Les fentes-objets et les lentilles de focalisation sont montées sur une base anti-vibration et sont isolées de la ligne de faisceau.

La ligne est terminée par un nez conique d'environ 120 mm de long contenant la

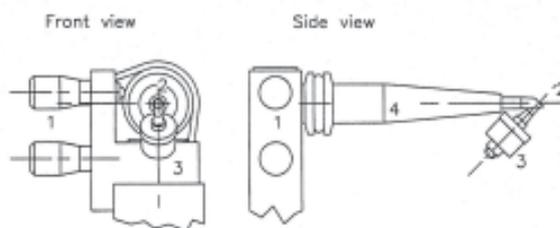


Figure II-7 : Schéma du nez terminant la ligne de faisceau extrait.

1- vis micrométriques, 2- fenêtre de sortie du faisceau, 3- détecteur RBS, 4- tube isolant en Téflon. (d'après Calligaro *et al.*, 1998)

fenêtre de sortie du faisceau (Calligaro *et al.*, 1998). Une extrémité est fixée sur le tube traversant le quadrupôle, l'autre extrémité reçoit la fenêtre et le système de mesure de la dose d'ions (figure II-7). La fenêtre de sortie du faisceau est située 160 mm après le dernier quadrupôle. Les deux extrémités du nez sont isolées l'une de l'autre par un tube de Téflon permettant, dans le cas d'analyse d'échantillons isolants, une estimation de l'intensité du faisceau en reliant un ampèremètre entre l'extrémité du nez et la masse. La position du faisceau au centre de la fenêtre de sortie est contrôlée par le déplacement micrométrique horizontal et vertical du nez. Pour les analyses PIXE la fenêtre utilisée est une feuille d'aluminium de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur placée à 45° du faisceau. Cette orientation permet à un détecteur à barrière de surface de collecter les protons rétrodiffusés pour le "monitoring" du faisceau.

Par une caméra le déroulement des analyses est visualisé depuis la salle de contrôle. Elle est aussi utilisée pour le positionnement des échantillons sous le faisceau. Les échantillons sont placés sur une table pilotée en XYZ depuis la salle de contrôle. La distance d'analyse est fixée à 45 mm de l'extrémité du nez. Un faisceau laser est placé pour converger avec le faisceau d'analyse à cette distance du nez. Un curseur vidéo est surimposé sur l'image de la caméra, la position de l'échantillon est déterminée en superposant le curseur placé dans le plan de focalisation de la caméra avec l'impact du laser sur l'échantillon. Le contrôle de la distance entre le nez et l'échantillon est ainsi assuré à moins de 0,1 mm.

### ***Les détecteurs SiLi : la détection des rayonnements X***

Le spectre X est enregistré à l'aide de deux détecteurs silicium-lithium Si(Li) spécialisés pour l'un dans la détection des rayonnements X de basse énergie, pour l'autre de haute énergie. Ils sont placés à 45° par rapport au faisceau et à l'échantillon, le détecteur de basse énergie à l'horizontale, celui de haute énergie à la verticale (photo 4). Ce dispositif permet le dosage simultané des éléments légers ( $8 < Z < 26$ , représentant les constituants majeurs de nos échantillons) et lourds ( $Z > 26$ , correspondant aux traces), avec une seule irradiation de l'échantillon. Ceci minimise le temps d'analyse, les éventuels dommages d'irradiation et assure que l'analyse des majeurs et des traces est réalisée en un même point.

Le détecteur basse énergie est un KEVEX possédant un cristal Si(Li) de 2 mm d'épaisseur et une surface de 10 mm<sup>2</sup>. Le détecteur possède une fenêtre ultra-fine SuperQuantum en nitrure de bore (BN) de 0,25 µm d'épaisseur. Le cristal fin est caractérisé par une efficacité centrée sur les rayonnements de basse énergie, les rayonnements de haute énergie pouvant le traverser sans interagir. La limite basse de détection est fixée par la fenêtre SuperQuantum aux rayons X de 523 eV correspondant à l'oxygène, la limite haute à 10 keV étant fixée par l'épaisseur de 2 mm du cristal.

Un flux d'hélium est maintenu entre le détecteur et l'échantillon afin que les rayonnements de basse énergie soient le moins possible absorbés par l'atmosphère entre le détecteur et l'échantillon.

Les protons du faisceau rétrodiffusés par l'échantillon pourraient d'une part endommager progressivement le détecteur, et d'autre part, par l'énergie qu'ils apportent, perturber l'électronique de détection et ainsi augmenter le temps mort et détériorer la résolution. Pour éliminer la plupart de ces protons rétrodiffusés, un aimant a été placé devant le détecteur. Celui-ci établit sur une distance de 40 mm un champ de 0,9 T permettant le rejet de plus de 90 % des protons rétrodiffusés (Calligaro *et al.*, 1996). Le détecteur, sensible à la lumière, est protégé de celle-ci par une feuille de carbone de 0,5 µm d'épaisseur. Dans ce dispositif, la distance entre l'échantillon et le cristal Si(Li) est de 60 mm.

Le détecteur haute énergie est un KEVEX basé sur un cristal Si(Li) de 5 mm d'épaisseur et une surface de 50 mm<sup>2</sup>. Il est fermé par une fenêtre de béryllium de 5 µm. L'épaisseur de ce cristal donne une sensibilité accrue pour les rayonnements de haute énergie mieux arrêtés par le cristal. Pour ne pas saturer le détecteur avec les rayonnements de basse énergie une fenêtre d'aluminium de 49 µm est placée devant le détecteur. Cette fenêtre a aussi l'avantage de stopper les protons rétrodiffusés.

Pour ce détecteur, la distance entre l'échantillon et le cristal est de 20 mm. Les distances entre les détecteurs et l'échantillon ainsi que les surfaces des cristaux utilisés donnent un angle solide de détection nettement supérieur pour le détecteur haute énergie, qui facilite la collection des rayons X caractéristiques des éléments en trace.

### *II.1.2.2. Traitement du signal et enregistrement des spectres PIXE*

Les signaux analogiques de chacun des détecteurs sont amplifiés et mis en forme dans un préamplificateur et un amplificateur spectroscopique KEVEX 4561A. Ce dernier est situé dans la salle de contrôle, les signaux sont transportés par des câbles coaxiaux blindés pour minimiser les phénomènes d'interférences et conserver la résolution des détecteurs. Les impulsions sont codées dans un ADC et sont stockées dans un analyseur multicanal Seiko EGG 7800.

Un dispositif introduisant une correction de temps mort par une électronique spécifique sur chacun des détecteurs peut être utilisée, cependant les conditions d'analyse

utilisées ne nécessitent pas l'utilisation de cette correction.

Les spectres sont transmis à travers un réseau local vers une station de travail pour archivage. Cette opération et le déroulement des analyses sont réalisés sous le contrôle d'un logiciel fonctionnant sous Windows : "Comète", développé au LRMF. Il permet : de lancer les analyses (passage du faisceau sur l'échantillon), de décompter la dose utilisée pour l'analyse, contrôler les taux de comptage, nommer les spectres pour archivage. Cette interface de pilotage des analyses sous environnement Windows introduit une grande convivialité pour les utilisateurs.

### II.1.3. Conditions de travail

Le protocole expérimental utilisé, caractéristiques de faisceau et paramètres de dépouillement des spectres, a été choisi pour être particulièrement robuste. Par exemple le protocole de dépouillement des spectres (voir partie II.1.4) mis en oeuvre ne nécessite pas une mesure précise des doses utilisées.

Les conditions habituelles des analyses PIXE sont déterminées pour satisfaire aux conditions de fonctionnement des détecteurs avec des temps d'analyse suffisamment longs pour obtenir la statistique nécessaire au dosage satisfaisant des éléments traces. Nous utilisons des protons de 3 MeV, le courant utilisé est d'environ 1 nA, la charge est de 0,5  $\mu\text{C}$  pour des temps d'analyse d'environ 500 s. Les taux de comptage sont alors de 2 000 c/s pour le détecteur basse énergie et de 400 à 1 200 c/s pour le détecteur haute énergie selon les échantillons et leurs composition. Le diamètre du faisceau utilisé est d'environ 1 mm.

### II.1.4. Le dépouillement des spectres PIXE : le logiciel GUPIX

Le traitement des spectres X pour obtenir des compositions chimiques quantitatives est réalisé à l'aide de la version 1995 du logiciel GUPIX développé par J. A. Maxwell, W. T. Teesdale et J. C. Campbell à l'université de Guelph (Ontario, Canada).

Nous n'allons donner ici que quelques généralités sur le fonctionnement du logiciel (de plus amples détails sont donnés dans Maxwell *et al.* (1989 et 1995) ainsi que dans les fichiers de documentation fournis avec le logiciel : GUPIX 1995 *documentation package*, Maxwell, 1995) et préciser les conditions dans lesquelles nous l'avons utilisé. Ce logiciel a été choisi car c'est un des plus répandus à l'heure actuelle pour les analyses quantitatives en PIXE et il fait l'objet de mises à jour régulières.

Le but de GUPIX est de déterminer quantitativement la composition élémentaire par comparaison du spectre expérimental avec un spectre théorique ajusté par itérations. Ce dernier est obtenu en utilisant des bases de données des raies d'émission, des absorptions... et

connaissant les caractéristiques du dispositif expérimental (énergie du faisceau, géométrie de détection, détecteurs utilisés...). Une fois les intensités des raies déterminées, le passage à la composition est réalisé en utilisant une constante instrumentale à déterminer par l'utilisateur. En principe cette méthode est absolue, cependant la détermination de cette constante instrumentale liée à la géométrie du dispositif est difficile à réaliser. C'est pourquoi une condition externe doit être utilisée. Ceci peut être un standard de composition connue, mais dans notre cas particulier nous utilisons un autre procédé.

Nous avons deux spectres à traiter, un pour les éléments majeurs, l'autre pour les traces. Dans le cas de l'analyse des obsidiennes, pour le dépouillement du spectre basse énergie nous imposons la "normalisation à 100 %". Pour chacun des échantillons analysés, comme le taux d'hydratation des verres est très faible (inférieur à 1 %), nous fixons la constante instrumentale pour obtenir une somme des éléments majeurs exprimés en oxydes égale à 100 %.

Pour le spectre haute énergie, c'est la teneur en fer issue du dépouillement du spectre basse énergie qui est imposée.

GUPIX permet le traitement des spectres en deux étapes avec le calcul intégré des oxydes. Pour le calcul des traces la composition de la matrice calculée dans le même échantillon est réutilisée pour prendre en compte les absorptions correspondantes.

### ***Modélisation des spectres***

Le spectre d'un élément chimique est constitué de l'ensemble de ses raies d'émission : K, L et éventuellement M. La base de données des raies X donne les caractéristiques de ces raies et leurs intensités relatives qui sont ajustées selon l'efficacité du détecteur, les filtres absorbants et les effets d'absorption de la matrice de l'échantillon. Il faut donc pour reproduire le spectre d'un élément ajuster un seul paramètre : la hauteur gaussienne de la raie principale (généralement  $K\alpha_1$ ) les autres en étant déduites.

Le spectre modélisé de l'échantillon est donc la somme de l'ensemble de ces spectres d'éléments individuels.

### ***Traitement du bruit de fond***

Dans le spectre calculé pour reproduire le spectre expérimental, le bruit de fond, essentiellement constitué d'un rayonnement de freinage des électrons secondaires, n'est pas modélisé.

Cette composante de bruit de fond est en fait éliminée du spectre expérimental par un filtre numérique. Ce filtre agit comme un filtre passe-bande pour éliminer les basses fréquences du spectre, c'est-à-dire un continuum, alors que les hautes fréquences, les structures de pics sont conservées. Ceci suppose seulement que le bruit de fond varie suffisamment lentement pour être localement considéré comme linéaire et retiré du spectre. Cependant ce filtre numérique modifie l'aspect des pics (figure II-8) et le spectre modélisé doit lui aussi être traité par ce filtre.

Le spectre expérimental est traité une fois en début de calcul, par contre comme le

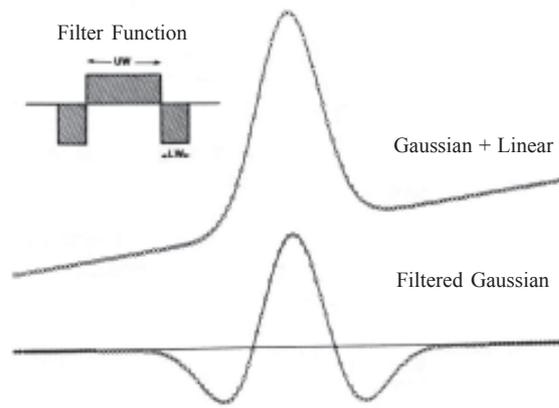


Figure II-8 : Filtre numérique utilisé par GUPIX pour supprimer le bruit de fond d'un spectre et son effet sur un signal modèle composé d'une gaussienne et d'une contribution linéaire. (d'après Maxwell *et al.*, 1995)

spectre numérique est recalculé à chaque itération du processus d'ajustement, il est à chacune de celles-ci retraité par le filtre numérique pour que la comparaison calcul/expérimental se fasse entre spectres filtrés.

### ***Les paramètres d'ajustement***

Le but du logiciel est de simuler un spectre et de le rendre par itérations successives le plus proche possible du spectre expérimental. Pour modéliser le spectre le nombre total de paramètres utilisés est de cinq, plus le nombre d'éléments chimiques recherchés.

Trois paramètres sont utilisés pour la relation entre canaux et énergies (cette relation est généralement linéaire, un troisième terme est éventuellement introduit pour rendre compte de faibles écart à la linéarité). La largeur d'un pic est proportionnelle à la racine carrée de son énergie, ce qui introduit deux variables de plus. Un seul paramètre supplémentaire par élément chimique présent est nécessaire, celui représentant la hauteur du pic de la raie principale de cet élément.

L'écart entre le spectre calculé et le spectre expérimental est évalué par un test de chi 2. Pour le minimiser la version 95 de GUPIX utilise un ajustement de moindres carrés non linéaires, car la méthode utilisée procède par essais successifs en testant la meilleure solution. Au cours de ces calculs le processus suivant est appliqué pour tester la présence d'un élément. Lors des premières itérations, la hauteur d'un pic peut diminuer mais n'est pas autorisée à descendre en-dessous d'une certaine valeur (0,1 coup). A la sortie de l'itération tous les éléments dont les pics sont en-dessous d'une certaine valeur (0,2 à 1 coup) sont considérés comme non présents et sont retirés de la liste d'éléments recherchés dans la suite du calcul. Ces itérations sont réalisées jusqu'à ce qu'aucun élément ne soit dosé en-dessous de la valeur de minimale permise.

Une seconde étape d'ajustement met en oeuvre des calculs plus simples en utilisant des moindres carrés linéaires. Elle est réalisée individuellement pour chaque hauteur de raie

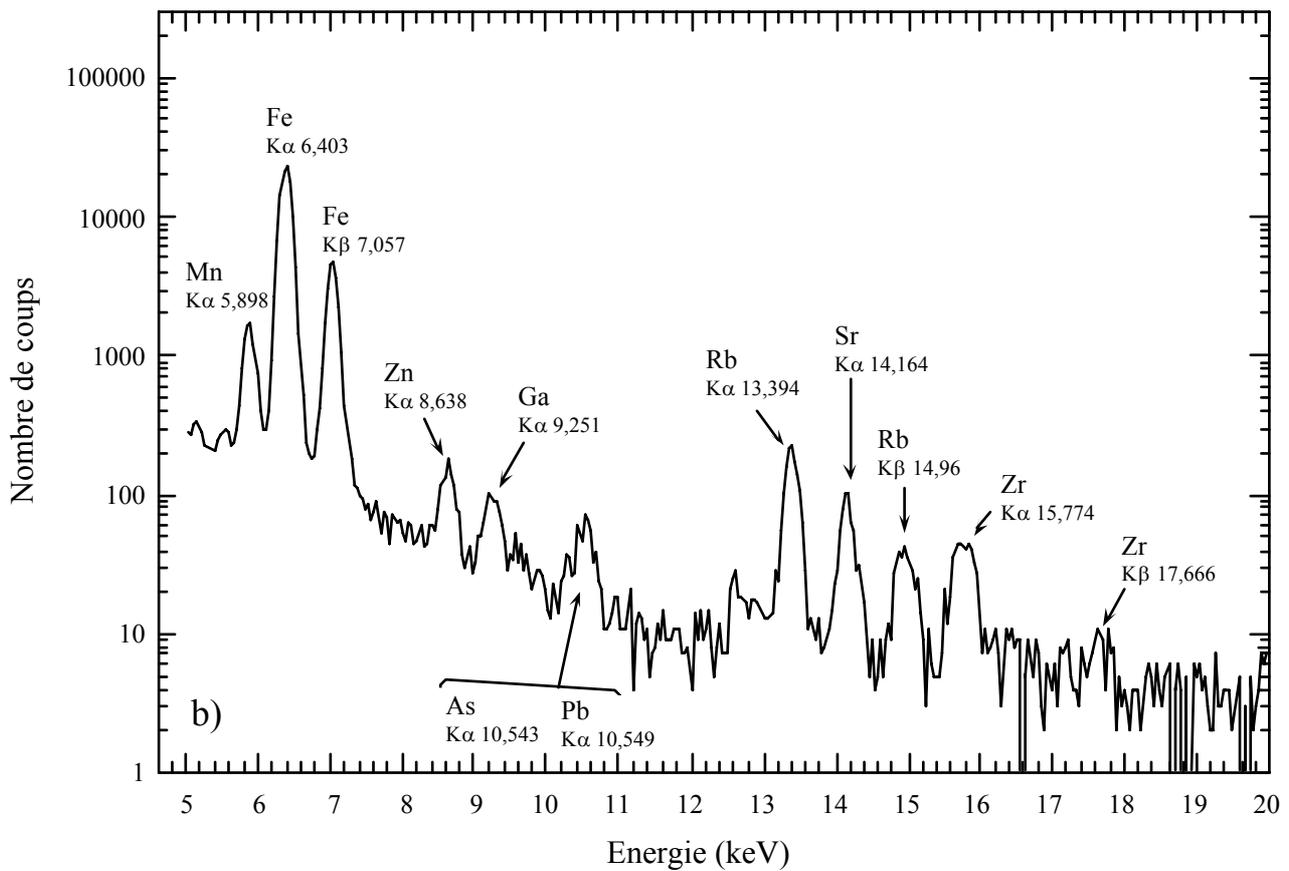
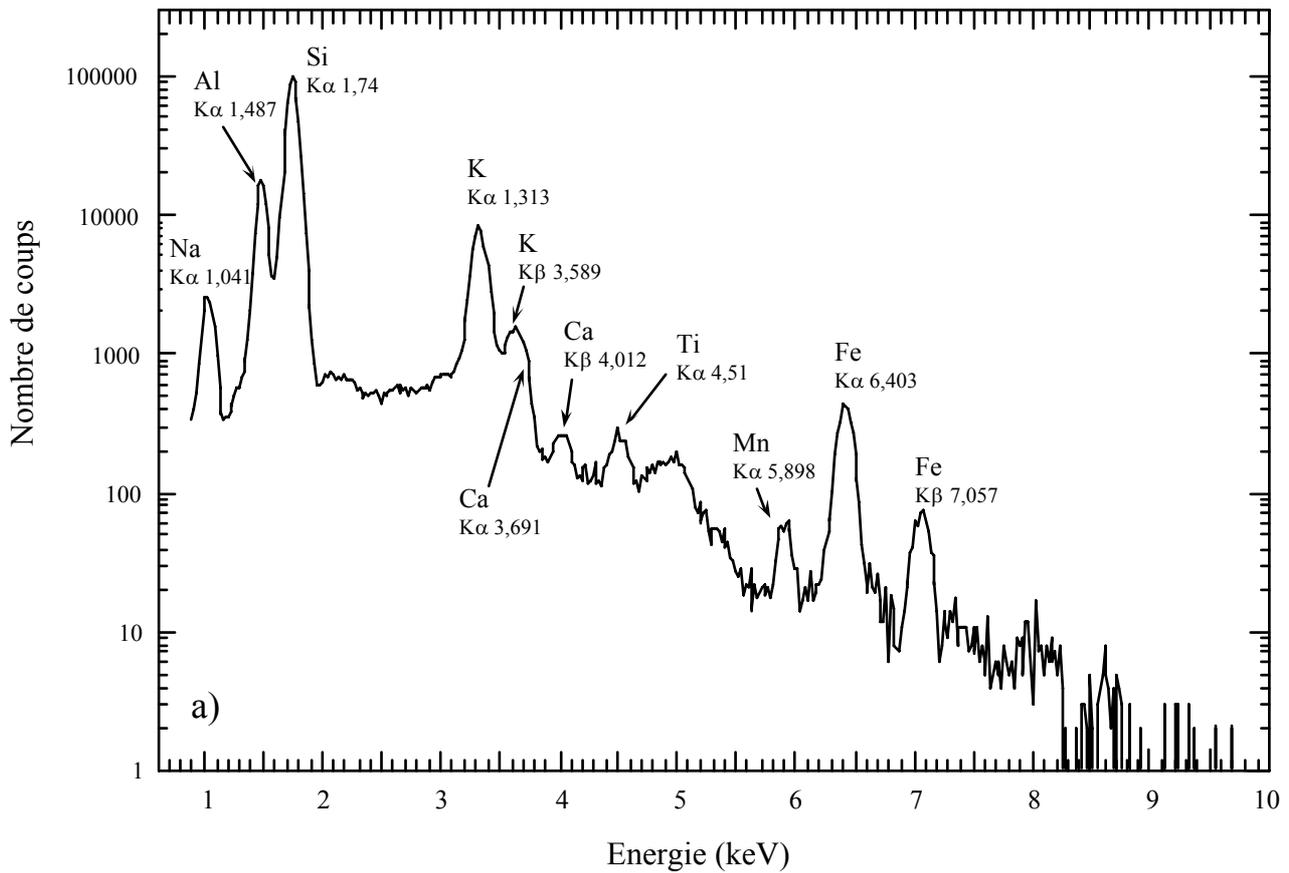


Figure II-9 : Exemple de spectres PIXE pour une obsidienne d'Equateur (QSC E) avec l'indexation des principaux pics.

a) Spectre issu du détecteur basse énergie.

b) Spectre issu du détecteur haute énergie.

principale d'un élément, en considérant les valeurs précédentes pour les autres éléments et pour les 5 paramètres caractérisant le spectre. Ceci étant, chaque hauteur de pic varie individuellement et si le meilleur ajustement donne une hauteur inférieure à zéro, celle-ci est mise à zéro pour cette itération mais l'élément n'est pas exclu de la procédure. Tous les éléments sont ajustés selon cette procédure et celle-ci est reprise itérativement jusqu'à ce que les hauteurs de pics ne soient pas modifiées d'une valeur supérieure à une valeur seuil entre deux itérations successives.

### ***Estimation des erreurs***

Le logiciel GUPIX fournit des teneurs élémentaires mais aussi une estimation des erreurs sur la détermination de celles-ci. Trois erreurs sont données. L'erreur prenant en compte l'ajustement du spectre (lors de la seconde phase de calcul), l'erreur statistique sur le nombre de coups comptés, et une erreur systématique basée sur le recouvrement possible estimé entre les pics. Cette dernière est aussi donnée combinée avec l'erreur statistique pour fournir une estimation plus générale de l'erreur. Un dernier type d'erreur est laissé à l'estimation de l'utilisateur, il concerne l'erreur sur les paramètres donnés au programme pour obtenir des concentrations (i. e. : la constante utilisateur). Les différentes erreurs données par le logiciel fournissent à l'utilisateur une base pour juger les teneurs obtenues.

Un autre élément significatif est calculé, c'est une limite de détection qui est déterminée pour chacun des éléments recherchés dans le cas particulier du spectre traité.

Ces paramètres permettent au logiciel d'indiquer automatiquement un jugement sur la capacité à doser un élément "Y, N ou ?" : oui/non, avec pour les cas tangents, une troisième possibilité indiquant un jugement à la charge de l'utilisateur.

### ***Les éléments dosés***

Les analyses PIXE ont essentiellement porté sur des échantillons de Colombie et d'Equateur (voir chapitre III). Quelques échantillons d'autres régions destinés au contrôle de la qualité des mesures ont été aussi analysés (voir paragraphe II.3.). Un exemple de spectres PIXE obtenus par les deux détecteurs SiLi est donné sur la figure II-9. Il correspond à une obsidienne d'une source d'Equateur représentative de l'essentiel des échantillons analysés. Nous avons indexé les principaux pics avec l'indication des éléments et énergies des raies correspondantes. Nous pouvons voir la spécialisation des deux détecteurs, avec pour les basses énergies la visualisation des éléments de Z compris entre 11 et 26 (respectivement Na et Fe) et pour les hautes énergies, de 25 à 40 (Mn et Zr). Le fer est correctement mesuré sur les deux spectres et il est toujours présent dans nos échantillons à des teneurs significatives. A la suite du dépouillement du spectre basses énergies réalisé en imposant un "bouclage" à 100 % des oxydes, c'est donc la teneur en fer issue de celui-ci qui est imposée pour le dépouillement du spectre haute énergie. Les éléments convenablement dosés en routine dans l'ensemble des obsidiennes traitées sont au nombre de treize. Sept, Na, Al, Si, K, Ca, Ti et Fe, sont déterminés à partir du spectre basse énergie. Pour le Mn c'est la teneur issue du spectre hautes énergies qui est retenue en raison de la plus grande sensibilité pour cet élément sur ce détecteur. Six autres

éléments sont donc déterminés sur le spectre haute énergie : Mn, Zn, Ga, Rb, Sr et Zr. Il faut cependant noter pour les éléments traces que le fait de déterminer ou pas un élément est essentiellement lié à sa concentration. Avec des obsidiennes présentant d'autres caractéristiques chimiques il pourrait donc être possible de doser des éléments supplémentaires, tout comme certains éléments déterminés ici ne seraient peut-être pas mesurés.

### II.1.5. Préparation des échantillons

Les analyses sur nos échantillons sont réalisées soit sur une section polie, soit directement sur les objets de façon non destructive. Une partie des échantillons d'obsidienne que nous avons analysés en PIXE ont aussi été datés par traces de fission de l'uranium. Cette méthode de datation est "destructive", c'est-à-dire qu'elle nécessite le prélèvement d'un aliquote sur la pièce archéologique. Ceci donne la possibilité de prélever aussi une lamelle pour la réalisation d'une section polie pour l'analyse PIXE. Une partie des échantillons nous ont cependant été confiés afin d'être analysés en préservant leur intégrité. C'est sur ceux-ci que sont réalisées les analyses non-destructives.

La réalisation de sections polies pour l'analyse par PIXE d'obsidiennes n'est pas une nécessité. Un certain nombre de travaux ont d'ailleurs été réalisés directement sur de tels objets (Bird, 1994). Cependant, le fait de travailler sur des sections polies permet tout d'abord de faciliter les mesures. En effet le positionnement sous le faisceau et le choix de plusieurs points d'analyse sont grandement simplifiés par la géométrie de la section polie. De plus un certain nombre d'incertitudes liées au travail sur l'objet (planéité, éventuelles hétérogénéités de surface) sont éliminées par la réalisation de sections polies.

Les sections polies sont réalisées par la découpe avec une scie diamantée ou une scie à fil (suivant la taille des artefacts ou le prélèvement autorisé pour analyse) d'une lamelle d'au moins 5 mm<sup>2</sup> d'obsidienne. Dans un moule cette lamelle est ensuite incluse dans une résine époxy polymérisant à froid. Un pré-polissage manuel est ensuite réalisé à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie : P320, P600 et P1200 (correspondant respectivement à des diamètres de grain d'environ : 46, 26 et 15 µm). Un polissage en mode automatique est ensuite réalisé avec des pâtes diamantées (diamant polycristallin) de granulométries successives : 6, 3, 1 et 1/10 de micron, pendant des temps allant progressivement de une à trois heures pour chaque granulométrie. La préparation d'un grand nombre d'échantillons nous a conduit à écarter la phase de prépolissage manuel, et à la remplacer par l'utilisation de deux grilles diamantées de prépolissage sur polisseuse : RG2, équivalent à un papier P180 (~ 75 µm) et RP2, donnant une finition meilleure qu'un papier P1200. Ceci permet de produire rapidement un état de surface satisfaisant à la suite duquel peut débiter le polissage avec les pâtes diamantées.

Pour l'analyse sous faisceau extrait les sections polies obtenues seront simplement collées sur un porte-échantillon avec une bande adhésive double face.

Les échantillons traités de façon non destructive sont nettoyés et brossés à l'eau,

ensuite passés dans une cuve à ultra-sons pendant quelques minutes, avant d'être finalement nettoyés à l'alcool. La fixation sur porte-échantillon devant le faisceau extrait est simplement réalisée en utilisant des pâtes adhésives. Sur un objet en obsidienne les cassures conchoïdales permettent d'avoir localement des surfaces approximativement planes. L'échantillon est fixé de façon à présenter la surface choisie pour l'analyse perpendiculairement au faisceau extrait. Les échantillons sont bien entendu manipulés de façon à analyser une surface "propre".

Pour le contrôle du positionnement du faisceau sur les échantillons le laser de pointage est généralement inutilisable à cause de la transparence de certains échantillons ou simplement de la présence de la surface polie qui ne renvoie pas une image précise du rayon. Mais sur l'ensemble des échantillons d'Amérique du Sud analysés une luminescence sous le faisceau de protons est observée ce qui permet le repérage exact du point d'analyse.



Photo 3 : Vue générale d'AGLAE.

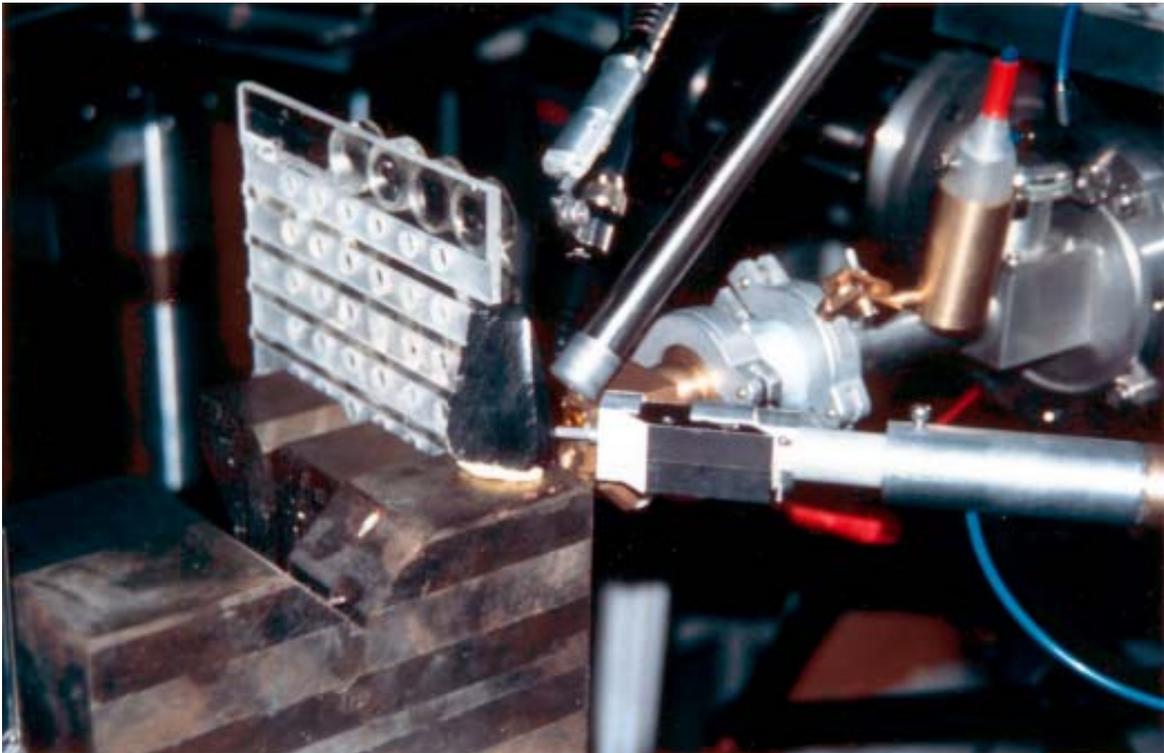


Photo 4 : Vue de l'extrémité de la ligne de faisceau extrait.

## Méthodes

### II.2. Les méthodes de spectrométrie basées sur les plasmas couplés par induction (*Inductively Coupled Plasma* : ICP)

Les sources de plasma couplées par induction (sources ICP) peuvent être associées soit à un spectromètre d'émission atomique (spectrométrie de rayonnements visibles), on parlera alors d'ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*), soit avec un spectromètre de masse, il s'agit alors d'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*). Dans les deux cas le processus d'excitation est le même, une flamme de plasma d'argon dont les régions internes sont à des températures supérieures à 10 000 K. Ces instruments sont basés sur les propriétés ionisantes d'un plasma d'argon qui permet :

- avec l'ICP-AES, la mesure des émissions ioniques et atomiques des éléments présents dans l'échantillon, avec des intensités de bruit de fond très faibles.
- avec l'ICP-MS, la séparation avec un spectromètre de masse des ions correspondants aux éléments présents dans l'échantillon, avec un grand pouvoir de résolution.

Les premières sources ICP couplées à des spectromètres d'émission atomique sont apparues au début des années 70. Les sources ICP sont apparues particulièrement bien adaptées pour l'extrême excitation fournie à l'échantillon. L'association à un spectromètre de masse arrive dans les années 80 avec en 1983 l'apparition des premiers appareils commerciaux. Ces techniques ont connu des développements très rapides sous l'impulsion des fabricants par l'étendue du marché potentiel de l'analyse qui est visé avec un champ d'applications très large (Jarvis *et al.*, 1992).

L'ICP-MS en particulier s'est imposée en une quinzaine d'années comme une méthode de prédilection pour l'analyse élémentaire. Associée à des protocoles expérimentaux dérivés de la dilution isotopique, elle s'est même imposée pour le laboratoire du *National Institute for Standards and Technologies* (USA) comme la méthode de détermination “définitive” des caractéristiques des standards géochimiques (SRM) en vue de leur certification (Kane *et al.*, 1995).

Les applications en archéométrie sont encore limitées, au vu du nombre d'études publiées (Gratuze *et al.*, 1993a ; Tykot et Young, 1996 ; Young *et al.*, 1997), mais de nombreux laboratoires les utilisent déjà, laissant supposer dans ce domaine aussi une explosion des applications.

### ***La source de Plasma Couplé par Induction***

Un plasma couplé par induction est un volume de gaz à pression ambiante appauvri en électrons (fortement ionisé) confiné dans un faible volume par des champs magnétiques. Ces champs magnétiques sont induits par des tubes de cuivre, enroulés au sommet d'une torche de verre, et parcourus par des courants électriques oscillants dans les fréquences radio. Le gaz ainsi stabilisé dans un état de plasma permet l'utilisation des fortes énergies développées en son centre (température  $\sim 10\ 000\ \text{K}$ ) pour ioniser les atomes d'un échantillon à analyser.

L'échantillon est généralement introduit en solution (d'autres systèmes peuvent être utilisés, voir ci-après), celle-ci ayant été préalablement vaporisée en un fin aérosol. Celui-ci, amené au coeur du plasma est rapidement dissous (rejet du solvant à partir de l'échantillon liquide), vaporisé au niveau moléculaire et dissocié en atomes dont certains sont ionisés. Les ions ainsi créés dans le plasma reviennent à leur état fondamental dans la queue de la flamme en émettant les rayonnements caractéristiques correspondant aux réarrangements du cortège électronique. C'est cette émission caractéristique qui est mesurée par un spectromètre optique pour l'ICP-AES. Quant à l'ICP-MS les ions eux-mêmes sont extraits du plasma vers un spectromètre de masse qui les sépare selon leur masse, permettant ainsi leur identification.

### ***Les torches***

Les torches d'ICP sont constituées de trois tubes de quartz concentriques. La torche est conçue pour maintenir en son sommet un plasma d'argon stable, capable de recevoir en son coeur l'injection de l'échantillon. La figure II-10 montre une torche ICP avec la position du plasma. Le plasma est entouré par un flux de gaz refroidissant d'argon injecté par le tube concentrique externe. Ce flux de gaz est introduit tangentiellement pour créer un tourbillon qui stabilise le plasma au centre de la torche tout en refroidissant les parois de la torche afin de prévenir tout risque de fonte. C'est à travers le tube interne (capillaire) que l'échantillon est injecté dans le plasma par un courant d'argon.

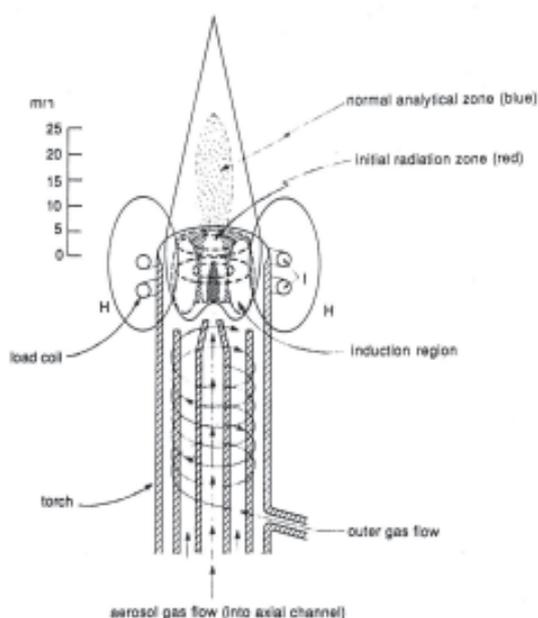


Figure II-10 : Schéma d'une torche à plasma couplée par induction, des courants de gaz et du champ magnétique. (d'après Jarvis *et al.*, 1992)

### *Formation du plasma*

Un tube de cuivre refroidi à l'eau est enroulé autour de la partie supérieure de la torche à plasma (figure II-10). L'enroulement est connecté à un générateur de radio-fréquences (entre 27 et 40 MHz avec une puissance entre 0,9 et 1,5 kW), qui crée un champ magnétique oscillant à l'intérieur du courant d'argon qui s'écoule à travers la torche. Le courant d'argon passant à travers la torche est initialement appauvri en électrons, en général en utilisant une étincelle de haut voltage. Les électrons sont soumis aux intenses oscillations du champ magnétique créé par l'enroulement inductif et ils entrent alors en collision avec les atomes d'argon créant ainsi l'ionisation. Chaque particule formée dans le courant de gaz est contrôlée par le champ magnétique qui la maintient à l'intérieur de la torche, dans une zone annulaire fermée. La résistance au mouvement induit des particules produit le chauffage ohmique du courant de gaz qui atteint rapidement des températures de l'ordre de 10 000 K. Ce transfert d'énergie par couplage inductif pour former un plasma de haute température est la caractéristique majeure d'une ICP.

La combinaison de la torche, de l'enroulement inductif et des courants de gaz est conçue pour contenir un plasma toroïdal stable centré sur l'ouverture du tube de refroidissement en quartz (figure II-10).

### *Le gaz à plasma*

L'argon est le gaz le plus approprié car il présente les propriétés suivantes :

- il est inerte et donc pas apte à réagir chimiquement avec les échantillons.
- sa première énergie d'ionisation est élevée (15,75 eV), ce qui produit l'ionisation effective de la plupart des autres éléments.
- il est optiquement transparent.
- il possède une conductivité thermique modérément basse, ce qui retient la chaleur au coeur du plasma.

### ***Echantillonnage, introduction de l'échantillon***

Pour l'ICP tous les échantillons doivent être introduits dans le canal central du courant d'argon sous forme d'un gaz, de vapeur ou d'un aérosol de fines gouttelettes ou de particules solides. Le passage de l'échantillon solide à un échantillon transporté par un courant de gaz vers la torche ICP peut se faire de différentes façons.

Le système le plus communément utilisé en ICP-MS, celui-ci étant le seul utilisé pour l'ICP-AES, est la mise en solution de l'échantillon solide. Celle-ci est réalisée par des attaques et des dissolutions par et dans des acides qui sont choisis pour briser la structure solide des échantillons, les maintenir en solution tout en évitant d'introduire des perturbations au niveau de la mesure des teneurs.

Une pompe péristaltique envoie la solution vers un nébulisateur par l'intermédiaire d'un tube capillaire flexible. La majorité des équipements utilisent un nébulisateur pneumatique où une grande vitesse des courants de gaz entraîne la dispersion en fines gouttelettes de la

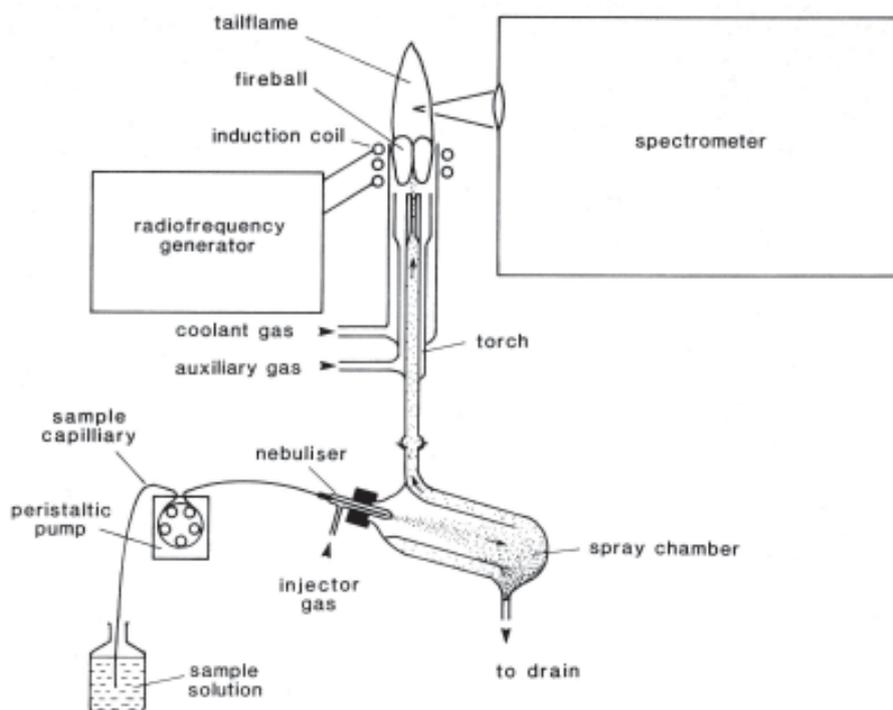


Figure II-11 : Système d'introduction des échantillons en phase liquide généralement utilisé dans les appareillages de spectrométrie ICP. (d'après Jarvis et Jarvis, 1992)

solution à analyser. L'aérosol passe dans une chambre (figure II-11) où les plus grosses gouttelettes sont écartées, n'autorisant que le passage de celles ayant un diamètre inférieur à 8  $\mu\text{m}$ , qui sont entraînées vers la torche par le courant de gaz qui injecte l'échantillon dans le plasma. Cette sélection est nécessaire pour obtenir l'ionisation de l'échantillon lors de son passage à travers le plasma. Cependant ce système simple et fiable est peu performant. En effet, seuls quelques pour cent de l'échantillon pompé arrivent au plasma, le reste étant perdu dans la chambre de nébulisation.

Pour les appareillages d'ICP-MS, en fonction des applications, d'autres systèmes sont utilisés ou sont développés (Kenison Falkner, 1995). Nous allons simplement mentionner le système d'ablation laser qui présente un intérêt particulier en archéométrie. Ce système utilise un laser (Nd YAG ou rubis) qui par transfert d'énergie à l'échantillon solide va progressivement le volatiliser en formant un cratère de 20 à 30  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'échantillon vaporisé est entraîné par un courant d'argon directement vers la torche à plasma. Ces analyses ne nécessitent pas de traitement de surface préalable, et donc autorisent le travail sur un échantillon brut. Les points d'analyse, des cratères de quelques dizaines de microns, sont invisibles à l'oeil nu sur un objet, la mesure peut donc être qualifiée de "non-destructive".

Cette méthode attrayante nécessite la maîtrise d'un certain nombre de facteurs comme les efficacités d'ablation et plus généralement la calibration quantitative des analyses (Perkins *et al.*, 1997). Un certain nombre de travaux utilisent le principe de standards internes avec pour l'échantillon la détermination par une autre méthode d'un élément servant de référence pour calculer les autres concentrations (Pearce *et al.*, 1996). Les nombreux progrès réalisés ces

dernières années pour la mise en oeuvre de cette méthode montrent sa capacité à s'imposer dans le domaine des analyses élémentaires ponctuelles et non destructives.

### II.2.1. La spectrométrie d'émission atomique :

#### *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*

La quantification des abondances en éléments par ICP-AES est basée sur la capacité à séparer un spectre d'émission complexe selon les différentes longueurs d'onde qui le composent. Ceci doit se faire avec une sensibilité et une résolution suffisantes pour mesurer précisément l'intensité lumineuse de chaque longueur d'onde caractéristique de chaque élément. Le passage de l'échantillon dans le plasma excite principalement les électrons des couches externes. Les rayonnements issus des réarrangements, des transitions entre couches externes, sont typiquement compris entre l'ultra-violet (170 nm) et la limite du visible (780 nm). Différents montages expérimentaux existent, faisant appel à des montages optiques plus ou moins complexes de fentes, miroirs, réseaux et photomultiplicateurs. Les montages monochromateurs, polychromateurs, ou même mixtes, cherchent à optimiser les précisions expérimentales, les durées de chaque analyse et le coût initial de l'appareillage. Les solutions retenues tiennent compte de ces différents facteurs.

La figure II-12 montre les deux principaux types de spectromètres polychromateurs et monochromateurs. Le montage : a) de la figure II-12 est un montage polychromateur. Un premier réseau fixe permet l'analyse des raies diffractées du premier ordre (typiquement entre 175 et 500 nm) par un jeu de photomultiplicateurs fixes. Un montage supplémentaire avec un autre réseau fixe utilisant la lumière réfléchi par le premier permet l'analyse d'autres domaines de longueur d'ondes (entre ~ 500 et 800 nm) avec un autre jeu de photomultiplicateurs fixes. L'utilisation d'objets fixes prédétermine par leurs positions les raies et donc les éléments analysés. Un tel système permet la détection et la mesure simultanée de l'ensemble des éléments désirés sur des temps de comptages inférieurs à deux minutes.

Le montage : b) de la figure II-12 est un montage monochromateur. Il est seulement composé d'un photomultiplicateur combiné avec un réseau mobile. Le réseau sélectionne une longueur d'onde vers le photomultiplicateur. Le mouvement de rotation du réseau permet le balayage de l'intervalle de longueur d'ondes mises en jeu par l'émission atomique. L'analyse se fait donc de manière séquentielle sur les éléments à analyser, ce qui implique des temps d'analyse longs, car répétés sur chaque élément. Mais en contrepartie, ce système est simple d'utilisation et très simple de conception, compensant de ce fait sa lenteur.

Les limitations sont essentiellement liées à des phénomènes d'interférences spectrales, c'est-à-dire à la superposition de l'émission atomique d'éléments différents. Les spectromètres sont conçus afin d'offrir la plus grande possibilité de séparation des longueurs d'onde, mais les interférences sur certaines raies ne peuvent être résolues, il faut donc analyser pour un élément chimique les raies d'émission les moins sensibles à de possibles interférences.

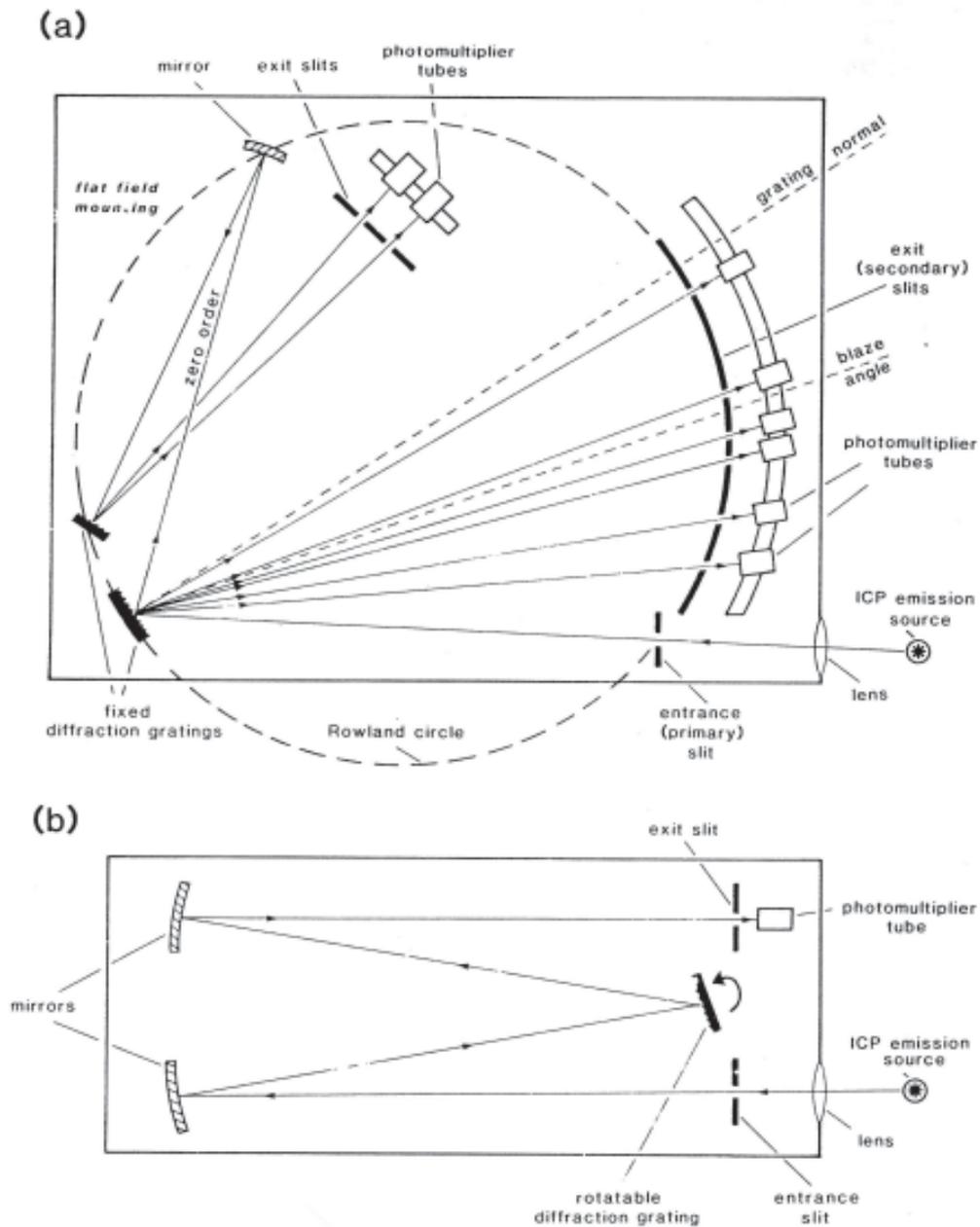


Figure II-12 : Représentation des deux types de spectromètres généralement utilisés pour l'analyse des émissions atomiques produites dans un plasma couplé par induction (ICP-AES).

Schéma : a) montage polychromateur.

b) montage monochromateur.

(d'après Jarvis et Jarvis, 1992)

### *Dispositif expérimental*

Les mesures ont été effectuées à l'Institut Dolomieu sur une ICP-AES Jobin Yvon, JY 24. Ce dispositif utilise les principes d'introduction et d'excitation de l'échantillon précédemment décrits et il fonctionne selon un mode d'analyse séquentiel des rayonnements, car équipé d'un spectromètre à montage monochromateur. Un générateur d'azote permet de mettre sous atmosphère d'azote l'intérieur du spectromètre, permettant une faible absorption des rayonnements optiques en particulier dans l'infra-rouge, ce qui permet d'utiliser une large gamme de longueurs d'onde et de faibles signaux pour le dosage de certains éléments comme le phosphore.

### II.2.2. La spectrométrie de masse :

#### *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)*

Les principes de l'ICP-MS sont assez simples. Pour presque tous les éléments présents dans un échantillon, des ions peuvent être générés par une source ionisante convenable, comme par exemple une ICP. Les ions sont physiquement extraits du plasma vers un spectromètre de masse puis mesurés par un détecteur d'ions. Ce processus de sélection par la masse est rapide et l'instrument est capable d'obtenir des spectres pour tous les éléments compris entre le  ${}^7\text{Li}$  et  ${}^{238}\text{U}$  en environ une minute.

Un schéma général du dispositif est présenté par la figure II-13.

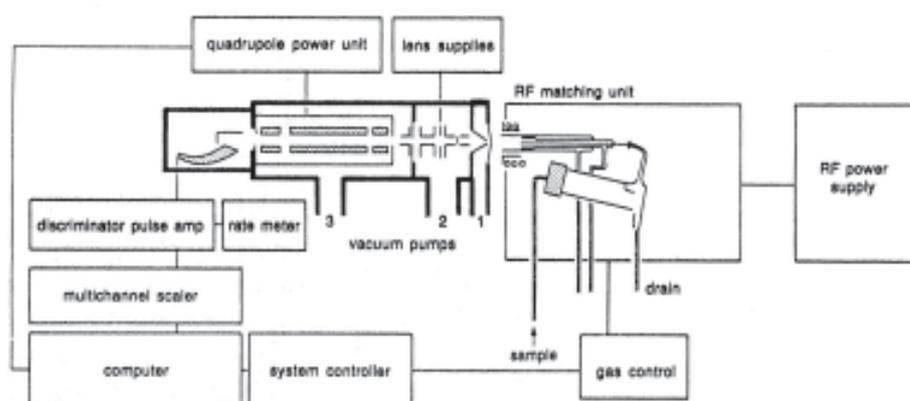


Figure II-13 : Présentation générale d'une ICP-MS montrant ses principaux composants. (d'après Jarvis *et al.*, 1992)

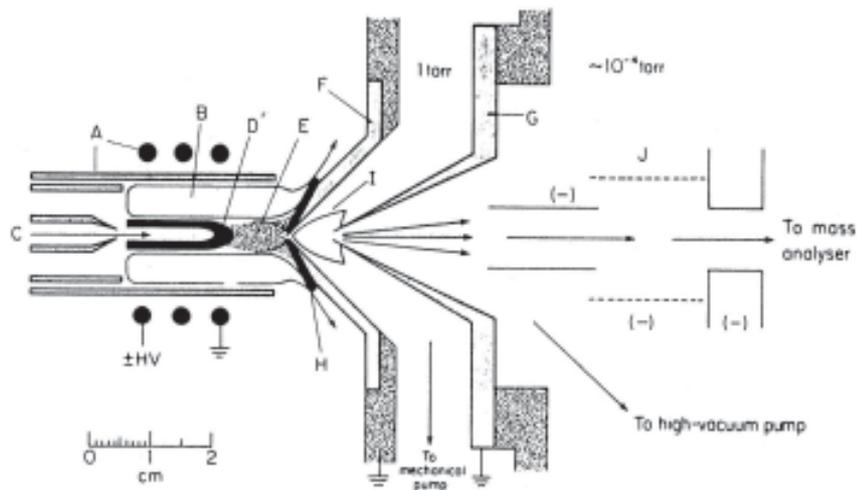


Figure II-14 : Interface d'échantillonnage pour une ICP-MS.

A : torche et enroulement inductif, B : région où règne l'induction, C : flux de gaz transportant l'échantillon sous forme d'aérosol, D : zone de radiations initiales, E : zone d'analyse normale, F : cône échantillonneur, G : écumoire (ou "skimmer"), H : couche frontière du gaz ICP "déflecté" hors du cône échantillonneur, I : jet supersonique, J : lentilles électromagnétiques.  
(d'après Jarvis *et al.*, 1992)

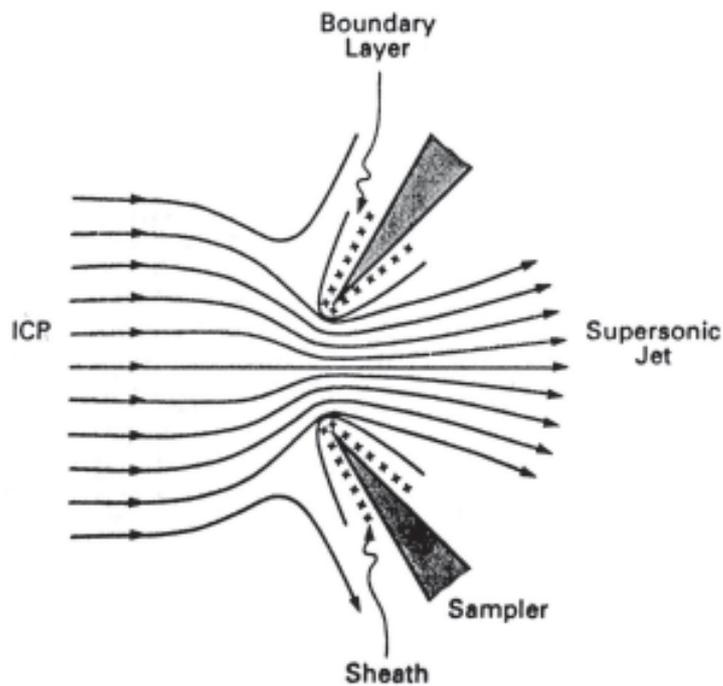


Figure II-15 : Interaction du plasma avec le cône échantillonneur montrant les différentes zones créées ainsi que le courant d'ions à travers l'orifice du cône. (d'après Jarvis *et al.*, 1992)

### ***Extraction des ions***

L'échantillon est toujours introduit sous forme de solution dans le plasma à l'aide d'un courant d'argon. Quand l'échantillon entre dans les régions de haute température, il est rapidement volatilisé, dissocié, excité et finalement ionisé. Les analytes émergent de la torche comme une mixture d'atomes, d'ions, de fragments de molécules non dissociées et de particules non volatilisées. Les ions sont extraits à partir du canal central par l'ouverture d'un cône échantillonneur. Cette opération est primordiale pour l'ICP-MS car le principe de la méthode est basé sur la réalisation effective de cette extraction. Le dispositif réalisant cette opération est montré sur la figure II-14.

Les ions s'écoulent tout d'abord au travers d'un orifice qui effectue l'échantillonnage (diamètre ~1mm) vers une chambre où règne un vide primaire réalisé par pompage mécanique. C'est dans cette chambre que le jet supersonique se forme car le gaz contenant les ions atteint des vitesses supersoniques en se détendant dans la chambre à vide. La partie centrale du jet passe par l'orifice de "l'écumoire" ("*skimmer*") d'un diamètre avoisinant aussi le millimètre. Les ions parcourent la distance entre échantillonneur et écumoire en quelques microsecondes ce qui n'autorise que de faibles changements dans la nature ou les proportions relatives des ions au cours de l'extraction.

Dans une première approximation, on considère que les ions collectés s'écoulent simplement par l'orifice de l'échantillonneur puis par l'orifice de l'écumoire. Mais le plasma interagit suivant plusieurs processus avec ces parties de l'appareillage. La figure II-15 illustre l'interaction entre le plasma et le cône échantillonneur. Celui-ci est déflécté et refroidi par le contact avec le métal du cône. Une couche frontière de gaz se forme sur les surfaces du cône, introduisant une zone de température intermédiaire entre celles du cône et du plasma. C'est dans cette région propice que certaines réactions chimiques se produisent, comme des formations d'oxydes. Il faut alors que l'ensemble cône et écumoire soit conçu de façon à ce que les oxydes formés dans cette couche ne passent pas à travers l'écumoire, avec principalement un diamètre inférieur pour l'orifice de l'écumoire.

Les interactions sont aussi de nature électrique entre le plasma et le cône métallique conducteur. En effet le plasma électriquement neutre est constitué d'ions positifs et d'électrons. La mobilité des électrons étant plus grande que celle des ions, le courant d'électrons vers la surface est plus fort que le courant d'ions. La surface devient alors négative par rapport au plasma et une enveloppe dépeuplée en électrons se forme autour des surfaces où les ions positifs sont donc en excès ("*sheath region*" sur la figure II-15). Le potentiel négatif de la surface envers le plasma repousse alors les électrons et attire les ions, compensant ainsi le flux créé par les différences de mobilités. Ces différentes régions coexistent malgré les dynamiques de collisions, d'échanges et d'écoulements en jeu pour chacune d'elles.

Le jet supersonique formé par détente est constitué d'une région d'expansion libre (appelée "zone silencieuse") entourée par des ondes de choc causées par les collisions entre les atomes rapides du jet et le gaz ambiant. L'embouchure de l'écumoire est placée dans la partie avant de ces zones de chocs pour éviter la perte d'ions par collision et rétrodiffusion. La partie

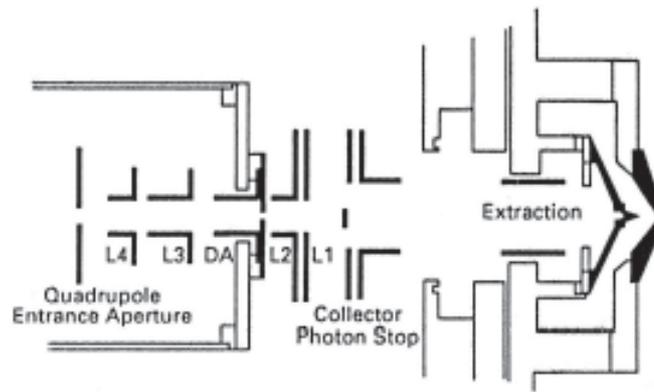


Figure II-16 : Dispositif de lentilles électromagnétiques destiné à la focalisation du faisceau d'ions issu du système d'extraction. (d'après Jarvis *et al.*, 1992)

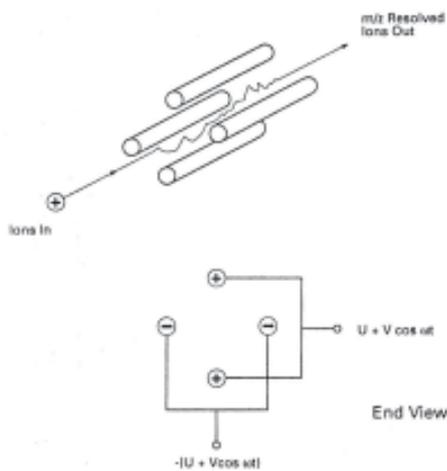


Figure II-17 : Représentation des quatre tiges polarisées d'un spectromètre de masse à quadrupôle, montrant la trajectoire des ions le traversant. Une vue en coupe indique les tensions appliquées à chaque tige. (d'après Jarvis *et al.*, 1992)

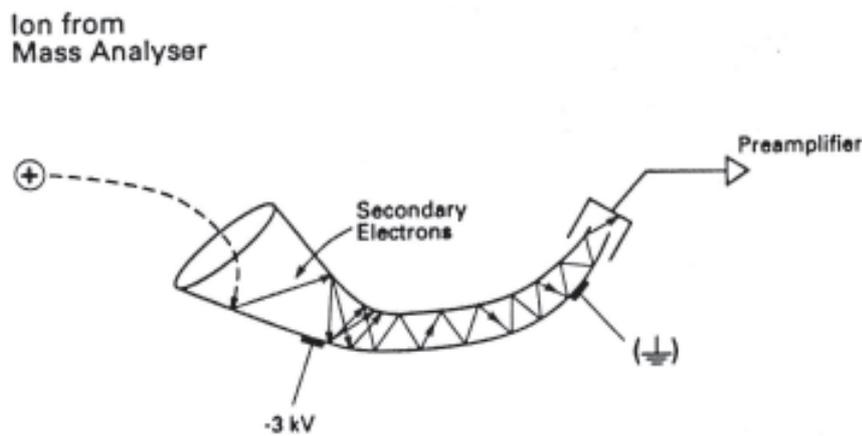


Figure II-18 : Principe de fonctionnement d'un multiplicateur d'électron "Channeltron". (d'après Jarvis *et al.*, 1992)

centrale de la zone de silence passe alors par l'écumoire vers le vide secondaire.

Dans cette région un jeu de lentilles électromagnétiques focalise le faisceau résiduel vers l'ouverture du spectromètre de masse. Ces lentilles incorporent aussi un disque sur le centre de la trajectoire des ions pour stopper les photons produits dans le coeur du plasma et éviter qu'ils atteignent le détecteur qu'ils pourraient endommager. Un des montages possibles pour ces lentilles est présenté par la figure II-16.

### *Séparation des ions selon leurs masses*

Les spectromètres de masse utilisés sont des spectromètres à quadrupôles qui agissent comme un filtre de masse. La figure II-17 schématise un de ces dispositifs. Ils sont constitués de quatre tiges de métal disposées parallèlement et équidistantes à un axe. Ces pièces sont fabriquées et montées avec très haute précision (tolérance inférieure à 10  $\mu\text{m}$ ). Les tiges diamétralement opposées sont connectées entre elles par paires, parcourues par des tensions ayant des composantes continues (U) opposées et des composantes alternatives (V) en opposition de phase. Ce montage électrique est présenté sur la figure II-17 par la vue en coupe des tubes du quadrupôle.

Les ions à séparer sont introduits le long de l'axe par l'une des extrémités du quadrupôle avec des vitesses déterminées par leurs énergies et leurs masses. Les tensions alternatives appliquées entraînent tous les ions sur des chemins oscillants à travers les tiges. Si les tensions continues et alternatives sont convenablement choisies, seuls les ions ayant un rapport masse sur charge ( $m/Z$ ) donné vont avoir un chemin stable entre les tubes et vont émerger par l'autre extrémité. Les autres ions trop fortement déviés vont frapper les tubes et seront alors neutralisés, perdus.

Ce système de sélection fonctionne donc selon un mode séquentiel, les ions d'une certaine masse sont sélectionnés les uns après les autres en faisant varier les tensions de façon continue. Cette opération s'effectue très rapidement, avec typiquement des temps de 0,01 s par  $m/Z$  analysé. Pour augmenter la précision, les balayages sont répétés sur les régions de  $m/Z$  intéressants, donnant ainsi une idée de la reproductibilité de la mesure et donc de sa crédibilité.

La résolution de tels systèmes est suffisante pour séparer complètement les ions de masse adjacente, mais elle est inapte à résoudre les petites différences de masses qui séparent les ions polyatomiques des pics élémentaires qui leurs correspondent. Le dispositif de production et de sélection des ions peut inopinément produire des ions polyatomiques qui peuvent être comptabilisés comme un élément simple plus lourd. Les procédures de dépouillement des résultats doivent contrôler ou inclure certaines interférences, et une attention particulière doit être portée sur les résultats pour déceler d'éventuelles anomalies. Le système peut aussi produire des ions doublement chargés qui avec l'analyse en  $m/Z$  seront comptabilisés comme des ions deux fois plus légers. Cependant les systèmes sont développés pour rendre négligeable la production des ions doublement chargés.

### ***Détection et comptage des ions***

La détection des ions se fait avec des multiplicateurs d'électrons "Channeltron", dont un schéma est reproduit sur la figure II-18. Le principe opératoire est similaire à celui des photomultiplicateurs, mais ici les dynodes ne sont pas discrètes. A la place de celles-ci, un tube de verre s'ouvrant en cône à l'une de ses extrémités est utilisé. L'intérieur du tube et du cône sont métallisés avec un oxyde de plomb semi-conducteur. Les connections électriques sont réalisées par des bandes de métal.

Pour la détection des ions positifs, le cône est polarisé avec un très fort potentiel négatif ( $\sim -3$  kV) et l'arrière du tube près du collecteur est relié à la masse. Comme la métallisation est réalisée pour que sa résistance varie de façon continue avec la position d'un bout à l'autre du tube, quand on applique une tension à une extrémité du tube il existe avec la position à l'intérieur du tube un gradient continu de potentiel. Donc, quand un ion positif quitte l'analyseur de masse il est attiré sur le cône par le potentiel négatif. Quand il heurte la surface, un ou plusieurs électrons secondaires sont éjectés. Le potentiel variant continûment avec la position le long du tube, les électrons secondaires avancent dans le tube vers les régions plus proches de la masse. Ces électrons secondaires vont à leur tour toucher une autre partie de la métallisation et d'autres électrons secondaires plus nombreux sont émis, amplifiant ainsi le signal. Ce processus est répété jusqu'à ce que les électrons secondaires sortent du tube. Le résultat est un "pulse" contenant une centaine d'électrons au niveau du collecteur pour un ion frappant l'entrée du détecteur.

Ce pulse est pris en charge puis façonné par un pré-amplificateur rapide. En sortie du pré-amplificateur le signal est traité par un discriminateur digital puis enregistré par un circuit de comptage qui prend seulement en compte les signaux ayant des amplitudes au dessus d'un certain seuil. Ce seuil étant établi pour rejeter les signaux provenant d'effets parasites.

Le problème de ces compteurs est une réponse qui devient non linéaire pour les grands taux de comptage. Ceci à cause de deux contributions, tout d'abord un gain qui décroît et entraîne l'élimination d'un plus grand nombre de signaux, et ensuite à cause de l'empilement possible des signaux, c'est-à-dire de l'arrivée de deux pulses dans le temps inférieur à la possibilité de réponse du circuit de comptage.

### ***Interférences***

Les spectres de masse obtenus par ICP-MS sont en général simples. Deux types d'interférences majeures existent. Les interférences isobariques, mais le plus souvent il est possible de trouver un isotope ne présentant pas d'éventuel recouvrement. Les interférences dues aux ions polyatomiques, c'est-à-dire aux complexes que peuvent former certains éléments avec en particulier l'argon du plasma, ou les oxydes avec l'oxygène des solutions. Pour ces interférences de masses, quand elles sont identifiées, des corrections sont envisageables en retirant la contribution estimée de l'élément interférant que l'on mesure par ailleurs.

Les acides utilisés pour les solutions peuvent aussi apporter du soufre ( $H_2SO_4$ ) ou du chlore (HCl), sources de molécules. D'où le choix de certains acides comme l'acide nitrique

(HNO<sub>3</sub>). Dans la préparation des solutions (séparation de certains éléments) ou le dépouillement des spectres (prise en compte d'interférences modérées) certaines précautions doivent être prises pour minimiser l'impact de ces interférences sur les résultats.

### ***Dispositif expérimental***

Les mesures ont été effectuées à l'Institut Dolomieu sur une ICP-MS Fisons Plasma Quad turbo 2+. Celle-ci est installée dans une “salle propre” (air filtré, surpressurisé, accès via un sas), afin d'éviter toute contamination des solutions et toute perturbation des analyses. Une vue de l'appareil est donnée sur la photo 5.

### II.2.3. Préparation des échantillons pour les ICP

Les obsidiennes à analyser sont cassées, légèrement broyées, et 100 à 200 mg de fragments internes sans surfaces de coupe ou externes sont sélectionnés à la loupe binoculaire. Ceci afin d'éviter d'éventuelles pollutions.

L'ensemble des étapes suivantes faisant intervenir des préparations chimiques sont réalisées dans une “salle propre” (comme la salle de l'ICP-MS), afin d'éviter toute contamination des solutions. De plus, les attaques ou évaporations des solutions sont réalisées dans des boîtes à gants résistantes aux vapeurs d'acides. En raison des acides utilisés et pour s'affranchir de pollutions éventuelles, l'ensemble des récipients utilisés sont en téflon. Pour le stockage des solutions obtenues, des tubes plastiques neufs sont à chaque fois utilisés.

### ***Préparation de la solution mère***

Dans une bombe téflon fermée par un couvercle à vis, après détermination de leur masse par une double pesée, les fragments d'obsidienne sont dissous à chaud (120°C) dans environ 4 ml d'acide fluorhydrique (HF, 40%) et une dizaine de gouttes d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>, 6N) pendant 12 heures. Les obsidiennes ne présentent pas de phases résistantes à ces acides et des dissolutions complètes sont toujours obtenues. La solution est ensuite évaporée à sec, afin d'éliminer l'HF néfaste pour la verrerie des instruments. Pendant cette évaporation la silice constituant 70% de l'échantillon s'évapore sous forme de fluorure de silicium. Ceci permet d'éliminer le principal constituant des échantillons qui pourrait gêner (interférences, masquage) le dosage des autres éléments. Par la suite le dosage de la silice peut être obtenu par différence à 100% avec les compositions en oxydes des autres majeurs.

Après l'évaporation à sec, le résidu solide est dissous avec du HCl 6N et transféré dans un tube plastique pour le stockage. La bombe en téflon et son couvercle étant rincés à l'HCl 6N jusqu'à avoir 40 mg de solution pour reprendre la totalité de l'échantillon traité. Une goutte d'HF est ensuite ajoutée pour stabiliser la solution, prévenir l'éventuelle réprécipitation de certaines phases (cette faible concentration d'HF est alors acceptable pour les instruments).

Cette solution, dite “solution mère” va servir de base pour les préparations destinées aux différentes analyses par ICP-AES et ICP-MS.

La solution mère obtenue est pesée, pour obtenir, à partir de la masse d'échantillon initiale et du facteur de dilution (environ 300), la concentration de l'échantillon dans la solution.

Avec chaque série d'échantillons “un blanc” est préparé, en procédant à toutes les étapes de la préparation, sans introduire d'échantillon au départ. Cette solution “blanc chimie” permettra de connaître la contribution analytique (le bruit de fond) des acides et des conditions de préparation.

### ***Préparation des solutions et mesure pour l'ICP-AES***

Pour le passage en ICP-AES une simple dilution dans de l'eau bidistillée d'un aliquote de la solution mère est réalisée. La solution prélevée, puis la solution obtenue, sont pesées pour obtenir la concentration de l'échantillon dans la solution d'analyse. Suivant les éléments et leur concentration dans les échantillons plusieurs solutions sont préparées. Les éléments les moins concentrés (généralement : P, Mg, Ti, Mn, Ca) sont mesurés sur la solution mère (dilution 300). Les autres éléments (Al, Na, K, Fe) sur des dilutions allant de 3 000 à 15 000.

L'ICP-AES est utilisée pour le dosage des éléments majeurs. Exprimés en oxydes les éléments suivants sont dosés :  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , MnO, MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$  et  $P_2O_5$ .

Les raies d'émission atomique utilisées pour le dosages de ces éléments sont données dans le tableau II-1.

Quatre solutions étalons synthétiques sont préparées au laboratoire à partir de solutions d'éléments purs avec des niveaux de concentration encadrant ceux des échantillons à analyser. Ces solutions permettent d'établir les droites de calibration pour chacun des éléments mesurés. Des standards géologiques internationaux préparés en même temps que les échantillons permettent le contrôle de la calibration ainsi obtenue. La dérive de la machine est prise en compte en repassant tous les quatre échantillons le standard donnant le point haut de la courbe de calibration, permettant la correction de celle-ci.

Elément	Longueur d'onde (nm)
Al	396,152
Fe	238,204
Mn	257,61
Mg	279,553
Ca	422,673
Na	588,995
K	766,49
Ti	337,28
P	177,44

Tableau II-1 : Longueurs d'onde des raies d'émission atomique utilisées en ICP-AES pour le dosage des éléments majeurs.

## *Préparation des solutions et mesure pour l'ICP-MS*

Au cours de ce travail, les protocoles expérimentaux utilisés pour le dosage des traces et des terres rares ont évolué. Ces modifications concernent essentiellement le principe de calibration des mesures, mais des préparations différentes en découlent, et certaines préparations spécifiques ont parfois été utilisées.

Trois types de protocoles ont été utilisés. Le premier est le dosage sur une même solution des traces et des terres rares par une calibration avec des standards externes. Le second combine sur deux préparations et mesures différentes, d'une part l'utilisation des standards externes pour les traces et d'autre part la calibration par étalon interne (spike) des terres rares. Pour ce dernier, le dosage des terres rares était précédé d'une phase de séparation chimique de celles-ci. Le dernier protocole, actuellement en oeuvre utilise, sur une même préparation pour les traces et les terres rares, une mesure calibrée par étalon interne.

La comparaison des résultats obtenus par l'ensemble de ces procédés est discutée dans la partie II.3.

Pour la mesure des éléments traces et des terres rares en ICP-MS quel que soit le type de calibration utilisé, les mêmes isotopes sont utilisés (tableau II-2).

Elément	Isotope	Elément	Isotope
Co	59	Gd	157
Rb	85	Tb	159
Sr	86	Dy	163
Y	89	Ho	165
Zr	90	Er	167
Nb	93	Tm	169
Cs	133	Yb	174
Ba	135	Lu	175
La	139	Hf	177
Ce	140	Ta	181
Pr	141	Pb	208
Nd	146	Th	232
Sm	147	U	238
Eu	151		

Tableau II-2 : Isotopes utilisés en ICP-MS pour le dosage des éléments traces.

### *Dosage des traces avec calibration en étalon externe*

Un aliquote de la solution mère (5 g) est prélevé puis dilué dans 40 g d'eau bidistillée pour obtenir un coefficient de dilution d'environ 2000-3000. Dans chaque solution d'échantillon est ajouté 0,5 ml d'une solution d'Indium et Rhenium (In/Re) représentant un dopage à environ 10 ppb de la solution analytique.

Les éléments Co, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Tm, Hf, Ta, Th et U sont dosés.

Les réponses obtenues sur des standards géologiques préparés en même temps que les échantillons (BHV-01, BIR-1, JR-1, RGM-1, UB-N, WS-E...) permettent de définir pour chaque élément une droite d'étalonnage, permettant de passer du nombre de coups aux concentrations. La mesure des concentrations connues en In/Re dans les solutions analysées permet de corriger les dérives de la machine.

En plus des éléments mentionnés ci-dessus, certaines analyses ICP-MS ont été réalisées en dosant aussi directement selon ce protocole les terres rares : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu.

### *Dosage par étalon interne des terres rares après séparation chimique*

Pour ce dosage des terres rares nous avons utilisé un protocole spécifique développé à l'Institut Dolomieu par Jean-Alix Barrat (Barrat *et al.*, 1996).

Nous utilisons le principe d'une séparation chimique des terres rares pour éliminer de la solution à analyser les autres éléments qui pourraient introduire des interférences. Pour la quantification des mesures un principe dérivé de la dilution isotopique est utilisé. L'échantillon est dopé ("spike") avec un isotope, et le dosage de cet isotope (étalon interne) va permettre de calibrer les mesures.

Un aliquote de la solution mère est dopé avec une solution de thulium (Tm) pure. La quantité ajoutée est d'environ 400 à 700 µg de Tm pour 200 mg d'échantillon (0,5 mg de Tm pour 5 g de solution mère). La solution est évaporée à sec, puis le résidu est repris avec 0,4 ml d'un mélange d'HNO<sub>3</sub> et HCl (3 part de HNO<sub>3</sub> 3M pour une part de HCl 2,5M). Cette solution est passée sur une colonne d'une résine échangeuse d'ions. Trois à sept millilitres (en fonction de la calibration des colonnes) du mélange HNO<sub>3</sub> et HCl, sont passés à travers la colonne. Les terres rares sont retenues par la résine, les autres éléments (jusqu'au Ba) étant évacués avec l'acide.

Les terres rares sont recollectées dans un bécher de téflon en faisant passer environ 30 ml d'HNO<sub>3</sub> 6M sur la colonne. Cette solution est évaporée à sec, puis le résidu est repris par 1 ml d'HNO<sub>3</sub> concentré, transféré dans un tube plastique et dilué avec 40 g d'eau bidistillée.

Le principe d'utiliser une terre rare comme dopant permet d'avoir, lors de la séparation chimique, un comportement de l'étalon interne identique à celui des éléments d'intérêt. De plus, le fait d'avoir l'étalon interne à l'intérieur de la solution tout au long de son traitement permet de s'affranchir de la rigueur de pesées intermédiaires, ou du risque de perte

d'une fraction de l'échantillon pendant la préparation. Car le rapport entre la concentration en isotope étalon interne et l'échantillon sera toujours le même et la quantification des mesures est réalisée selon ce rapport.

Les teneurs en terres rares (REE) de l'échantillon sont calculées à partir de la quantité de Tm ajoutée ( $M_{Tm}$ ). Tout d'abord la teneur en Tm provenant de l'échantillon est extrapolée des teneurs en Er et Yb (terres rares de masse voisines) de la solution en utilisant la forme du diagramme de normalisation des terres rares selon les abondances chondritiques (Eversen *et al.*, 1978). Ceci est réalisé par la formule suivante :

$$C_{Tm*} = 0,02561 \sqrt{\frac{C_{Er}}{0,166} \frac{C_{Yb}}{0,1651}}$$

A partir de la concentration mesurée d'un élément X dans la solution ( $C_x$ ) sa concentration dans l'échantillon est donnée par :

$$[X]_{ppm} = \frac{M_{Tm} \cdot C_x}{M (C_{Tm} - C_{Tm*})}$$

Où : M est la masse de l'échantillon en g et  $C_{Tm}$  la concentration en Tm mesurée.

Pour la prise en compte d'un certain nombre d'interférences entre terres rares, des solutions pures contenant les éléments (Tb et Sm), (Pr et Nd), Ce et Ba sont analysées avec les échantillons. Les mesures obtenues permettent d'évaluer les interférences et d'introduire les corrections adaptées dans le calcul des concentrations. Les dérives instrumentales sont prises en compte par la mesure répétée d'un étalon tous les quatre échantillons.

#### *Dosage par étalon interne des traces et des terres rares*

Ce protocole a été mis en place avec Jean-Alix Barrat pour optimiser le traitement des échantillons. A partir de l'hypothèse que les interférences sur les terres rares par le baryum peuvent être correctement estimées et corrigées, le processus de préparation a été simplifié. Les échantillons ne subissent plus la séparation chimique sur colonne pour la mesure des terres rares. L'ensemble des éléments, traces et terres rares, sont déterminés en une seule mesure, sur la même préparation.

Un aliquote de la solution mère est dopé avec une solution de thulium (Tm) pur selon le principe précédemment décrit. Cette préparation est évaporée à sec, puis le résidu est repris avec 1 ml d' $HNO_3$  concentré transféré dans un tube plastique et dilué avec 40 g d'eau bidistillée. Cette solution est ensuite analysée par ICP-MS.

Le principe de calcul des concentrations en utilisant la quantité de spike de Tm ajouté

(voir ci-dessus) est utilisé pour l'ensemble des éléments traces et terres rares. L'estimation des interférences sur et entre terres rares est ici aussi évaluée de la même façon que lors du dosage des terres rares seules. Les dérives sont aussi corrigées à l'aide de la mesure répétée d'un standard tous les quatre échantillons.

Ce protocole n'utilise qu'un seul passage en machine des éléments traces et des REE en s'affranchissant de la séparation préalable des REE. Ceci permet une réduction du temps et des étapes nécessaires pour le traitement d'un d'échantillon. Pour les obsidiennes, les résultats obtenus selon ce protocole simplifié se sont avérés satisfaisant (voir paragraphe II.3).

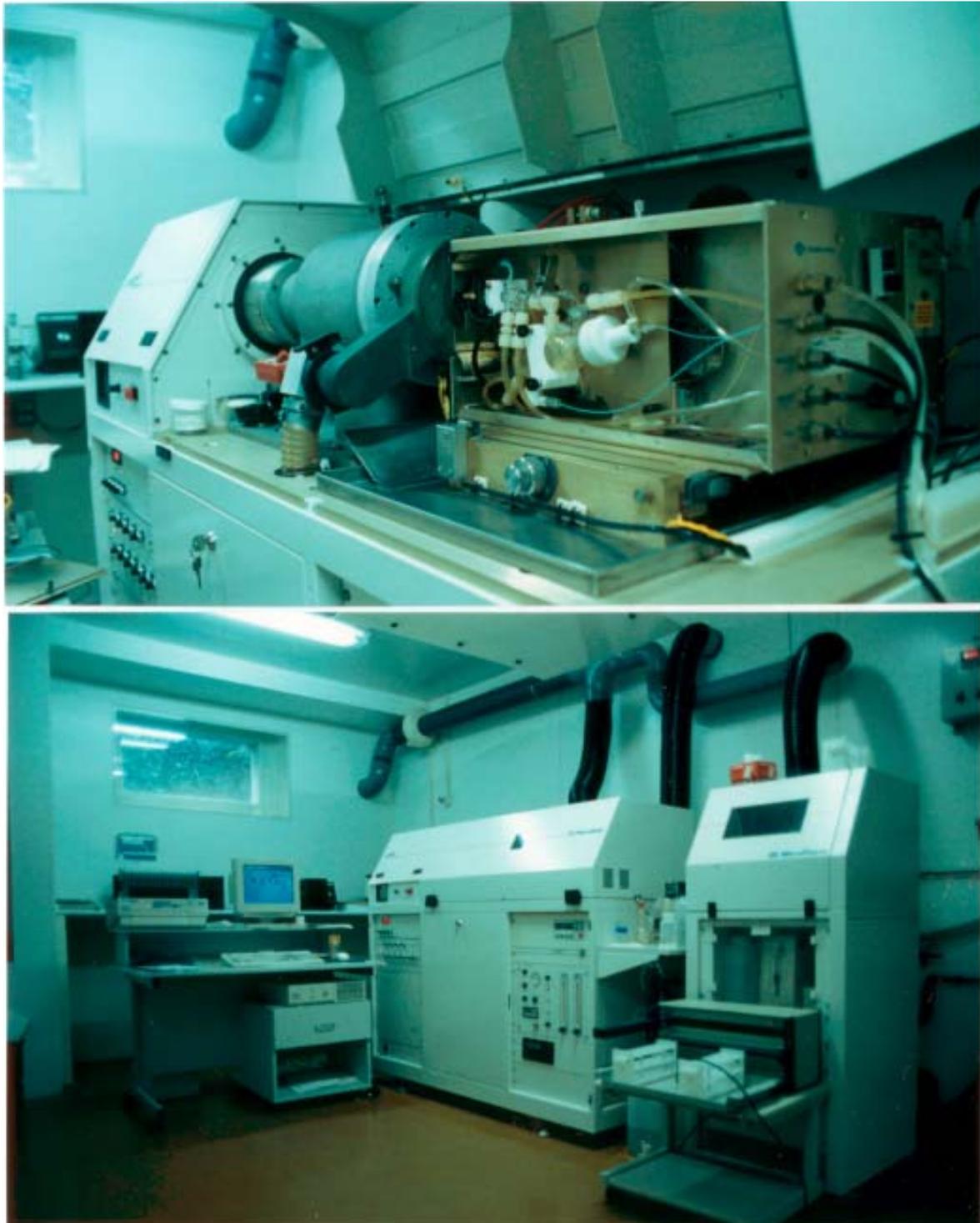


Photo 5 : Vues de l'ICP-MS de l'Institut Dolomieu.

## Méthodes

### II.3. Fiabilité des mesures

Nous allons discuter de celles-ci pour les analyses PIXE puis pour les analyses ICP-AES et ICP-MS avec des mesures réalisées sur des échantillons ayant fait l'objet d'analyses dans différents laboratoires et/ou de standards géologiques internationaux. Nous comparerons ensuite les résultats obtenus par les deux approches sur des échantillons identiques.

Le tableau II-3 donne la liste des échantillons analysés dans ce travail et dans d'autres laboratoires pour l'estimation des résultats obtenus. Des données nous ont été communiquées en communications personnelles par Michael D. Glascock (*Missouri University Research Reactor, MURR, Columbia* ; analyses par INAA ; Glascock et Anderson, 1993), et par Bernard Gratuze (Centre Ernest Babelon, Orléans ; analyses par ICP-MS avec ablation laser : LA-ICP-MS).

Les échantillons PCC et GTT (références utilisées à Grenoble) sont respectivement des obsidiennes de Sierra de Pachuca (Mexique) et Glass Buttes (Oregon) distribués par Michael D. Glascock dans le cadre d'un programme de comparaison inter-laboratoires (Glascock, 1999).

Deux obsidiennes de Méditerranée occidentale ont été distribuées sous forme de poudre par Vincenzo Francaviglia (CNR, Rome), avec les références ARC-URS et PAN-BTO. Elles proviennent respectivement de Uras (Monte-Arci, Sardaigne) et Balata dei Turchi (Pantelleria). Pour les analyses PIXE, nous avons pu obtenir auprès de V. Francaviglia des fragments centimétriques de ces échantillons qui sont des reliquats des blocs ayant servi à la préparation des poudres initialement distribuées.

Dans le cadre d'une comparaison en cours des résultats obtenus à Grenoble par ICP-AES et ICP-MS et au Centre Ernest Babelon (Orléans) par LA-ICP-MS, en plus des échantillons disponibles dans les deux laboratoires deux autres échantillons ont été échangés. Il s'agit de deux obsidiennes venant de sources de Turquie dans la région de Bingöl. Ces échantillons viennent de la collection de l'Institut de Préhistoire Orientale (Jalès), confiés à Grenoble par Marie-Claire Cauvin, dont des aliquotes ont été envoyés à Orléans. Ce sont un échantillon du gîte de Çavuslar et un du gîte d'Ala Tepe, qui présentent des compositions chimiques différentes.

Parmi les six échantillons présentés ci-dessus, des compositions différentes sont représentées, avec trois d'entre elles (PCC, PAN-BTO et Cavuslar1) qui ont un caractère peralcalin (teneurs enrichies pour la plupart des éléments traces, voir compositions complètes obtenues par ICP). L'ensemble permet donc de couvrir une large étendue des teneurs possibles pour les obsidiennes.

Echantillons		Données obtenues		Données disponibles	
PAN-BTO	Pantelleria	Italie	ICP-AES, ICP-MS	LA-ICP-MS (B. Gratuze)	
ARC-URS	Monte-Arci	Italie	ICP-AES, ICP-MS	LA-ICP-MS (B. Gratuze)	
PCC	Sierra de Pachuca	Mexique	ICP-AES, ICP-MS	LA-ICP-MS (B. Gratuze)	INAA (M.D. Glascock)
GTT	Glass Buttes	Oregon, USA	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	
Cavuslar1	Cavuslar	Turquie	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	
Ala Tepe1	Ala Tepe	Turquie	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	
CAL102	Callejones	Equateur	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	INAA (M.D. Glascock)
CAL103	Callejones	Equateur	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	INAA (M.D. Glascock)
MCI012	Mullumica	Equateur	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	INAA (M.D. Glascock)
QSEC01	Quiscatola	Equateur	ICP-AES, ICP-MS	PIXE	INAA (M.D. Glascock)
WME070	Site archéologique	Equateur		PIXE	INAA (M.D. Glascock)
HON 2a	Río Hondo	Colombie	ICP-AES, ICP-MS		INAA (M.D. Glascock)
HON 2d	Río Hondo	Colombie		PIXE	INAA (M.D. Glascock)

Tableau II-3 : Liste des analyses réalisées dans ce travail et des données disponibles sur les échantillons, permettant des comparaisons (voir texte).

Quelques autres échantillons ont permis des comparaisons, grâce à des échanges d'échantillons d'Amérique du Sud avec Michael D. Glascock qui nous a communiqué ses données obtenues par INAA (Glascock, comm. pers.). Ceci concerne les échantillons CAL102, CAL103, MCI012 et QSEC01 (sources équatoriennes) et WME070 (artefact, El Inga, Equateur) reçus à Grenoble et les échantillons HON2a et 2c envoyés à Columbia.

### II.3.1. PIXE

#### *La reproductibilité*

Celle-ci a été principalement évaluée sur un échantillon de notre collection de sources d'Amérique du Sud sur lequel les analyses ont été multipliées. C'est un échantillon de la source équatorienne de Quiscatola-Yanaurcu portant la référence QSCE. Lors de chacune des séances d'analyses PIXE cet échantillon a été analysé, les points d'analyse se trouvant en des lieux différents de la section polie. Le nombre cumulé de mesures est de 73. Le tableau II-4 donne la moyenne et l'écart-type calculé sur l'ensemble de ces mesures. Exprimé en proportion cette dispersion permet de voir qu'elle est toujours inférieure à 10 % pour les 13 éléments correctement dosés dans cet échantillon.

Des mesures ont aussi été répétées sur les échantillons PCC et GTT, elles sont au nombre de sept, pour lesquelles les moyennes, écarts-types et dispersions ont aussi été reportés dans le tableau II-4. Pour l'échantillon PCC la liste des éléments dosés est différente. En effet le strontium n'a pas pu être dosé car il est présent à des teneurs inférieures à la limite de détection de cet élément, située vers 10 ppm. Par contre les teneurs plus élevées en Cl et Y permettent de proposer le dosage de ces éléments.

L'ensemble de ces mesures illustre la bonne reproductibilité qu'il est possible d'obtenir avec les analyses PIXE. Elles montrent aussi que cette reproductibilité est fortement liée aux teneurs présentes pour chaque élément, donc directement aux statistiques de comptage. En effet l'évolution est visible pour plusieurs éléments présents à des teneurs différentes dans chaque échantillon. Par exemple pour le calcium, avec une dispersion de 1,7 % pour une teneur d'environ 5500 ppm (GTT) alors qu'elle est de 5,9 % avec une teneur autour de 750 ppm (PCC). Il en est de même pour le zirconium : dispersion 1,3 % pour une teneur de 1000 ppm (PCC), alors que la dispersion est de 7,7 % avec une teneur d'environ 100 ppm (GTT).

Pour les échantillons PCC et GTT sont aussi indiquées les moyennes des erreurs indiquées par le logiciel GUPIX pour chacune des mesures en prenant en compte l'erreur statistique et l'erreur "systématique" (voir II.1.4.). Ces données montrent que les moyennes des erreurs et les dispersions des mesures sont du même ordre de grandeur pour l'ensemble des éléments. L'écart-type sur le nombre de points de mesure réalisés est donc significatif des erreurs estimées par GUPIX. Les variations sur plusieurs point d'analyse, prenant en compte l'homogénéité de l'échantillon et la reproductibilité des mesures, ne sont donc pas supérieures à l'erreur

QSC E : Quiscatola (Equateur)

Teneurs ppm élément	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr	
73 mesures	28161	68189	363817	34596	3767	643	309	3665	23	15	177	84	60	
	Ecart Type	711	415	496	444	105	43	16	96	1	1	11	5	
	Ecart %	2,52	0,61	0,14	1,28	2,79	6,71	5,18	2,61	5,89	9,49	6,12	6,46	9,44

PCC : Sierra de Pachuca (Mexique)

Teneurs ppm élément	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Y	Zr
7 mesures	38311	60562	356912	1647	33866	769	1028	1008	15587	221	29	211	109	1008
	Ecart type	800	418	458	116	45	29	24	154	4	1	8	9	13
	Ecart %	2,09	0,69	0,13	7,05	5,87	2,80	2,42	0,99	1,79	4,89	4,00	8,54	1,30
	Moy. erreurs GUPIX (%)	0,92	0,44	0,14	5,66	13,79	4,46	0,83	0,17	1,53	7,33	3,14	7,57	1,84

GTT : Glass Buttes (Oregon, USA)

Teneurs ppm élément	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
7 mesures	28523	69811	360446	32352	5565	788	291	6072	27	15	105	73	105
	Ecart type	688	322	452	283	38	11	110	2	2	6	5	8
	Ecart %	2,41	0,46	0,13	0,87	4,85	3,64	1,81	9,20	12,29	6,12	6,60	7,66
	Moy. erreurs GUPIX (%)	1,10	0,40	0,14	0,55	6,07	1,78	0,26	5,88	10,22	4,34	5,84	7,05

Tableau II-4 : Données PIXE sur trois échantillons montrant la reproductibilité des mesures sur les éléments dosés, pour chacun d'eux. Sont indiquées les moyennes, les écart types et la dispersion relative. Pour les échantillons PCC et GTT nous donnons aussi la moyenne des erreurs fournies par le logiciel GUPIX sur les sept mesures.

estimée sur une seule mesure. Cependant le traitement systématique des échantillons avec trois points de mesure permet d'identifier et écarter un problème, toujours possible, sur une seule détermination.

### *La justesse*

Les étalons géologiques internationaux sont disponibles sous forme de poudre et dans le cas présent les échantillons d'obsidiennes sont analysés sous forme solide. Nous avons donc préféré pour tester la justesse de nos analyses dans des conditions analytiques équivalentes, la mesure d'obsidiennes disponibles sous forme solide et analysées dans plusieurs laboratoires. Les données PIXE ont été obtenues selon le protocole standard de nos analyses : sur section polie, avec le calcul d'une moyenne sur trois points d'analyse différents. Sur trois échantillons, GTT, PCC et QSCE, un nombre plus important de points d'analyse ont été effectués, sept pour les deux premiers et 73 pour le dernier, car ils ont été utilisés pour tester la reproductibilité des mesures.

La figure II-19 illustre la comparaison des données obtenues avec les données au Centre Ernest Babelon d'Orléans pour les éléments dosés en commun sur les échantillons ARC-URS, PAN-BTO, PCC et GTT. Les données PIXE obtenues pour ARC-URS et PAN-BTO sont données dans le tableau II-5, celles concernant PCC et GTT se trouvent dans le tableau II-4. Pour les éléments Na, Al, Si, K et Mn les données sont groupées pour les quatre échantillons, avec des écarts de l'ordre de, ou inférieurs à, 10 %. Pour Ca et Fe l'échantillon qui s'écarte est celui

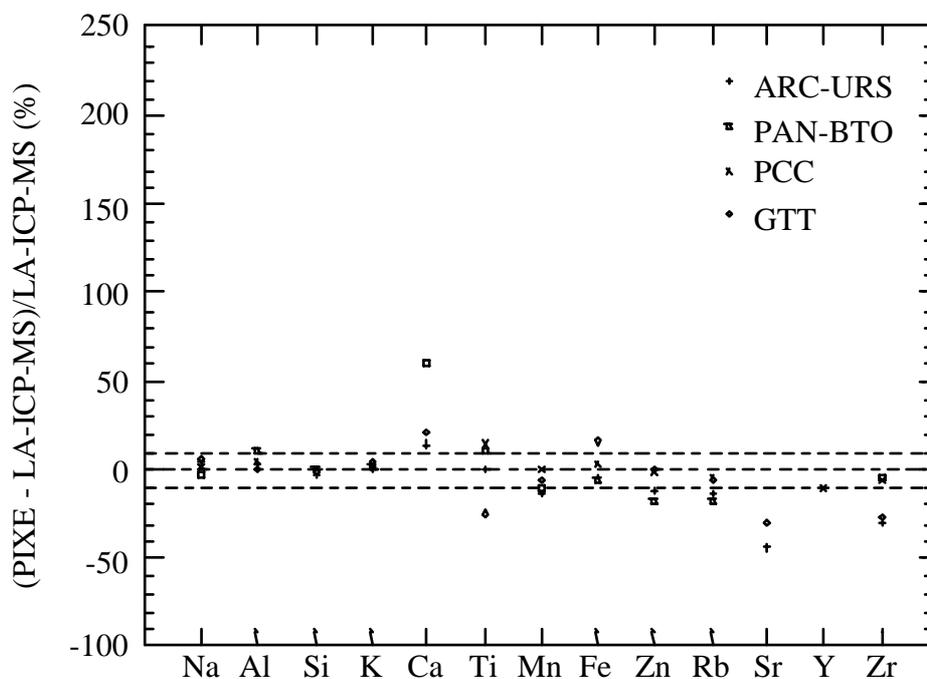


Figure II-19 : Représentation de l'écart relatif entre les mesures PIXE et LA-ICP-MS. L'axe vertical représente l'écart relatif, exprimé en pour-cent, entre les données PIXE et LA-ICP-MS, par rapport aux mesures PIXE.

qui présente la teneur la plus faible en ces éléments. L'écart constaté pour le Ca n'est pas imputable à un problème sur les mesures PIXE, nous verrons plus loin que la mesure de celui-ci est en bon accord avec nos mesures ICP-AES. Pour le Ti (un seul échantillon présente un net écart), Y (un seul échantillon dosé), Zn et Rb, les données présentent une homogénéité satisfaisante et un écart acceptable entre les deux méthodes. Pour le Sr la correspondance n'est pas très bonne pour les deux seuls échantillons où il est dosé. Nous verrons cependant que les mesures du Sr en PIXE correspondent assez bien avec nos mesures ICP-MS. Pour le Zr les quatre échantillons forment deux groupes, la moins bonne correspondance étant constatée pour les échantillons ayant les plus faibles teneurs.

La figure II-20 compare les données disponibles en commun avec le MURR. Sept échantillons sont présentés. Les valeurs obtenues en PIXE sont données dans l'annexe A.III.1. Une bonne correspondance et une bonne homogénéité est visible pour Na, Mn, Fe et Rb, mais aussi dans une moindre mesure pour K et Zn. Pour le Sr, deux groupes se forment, rassemblant les échantillons de teneurs "faibles" et ceux de teneur plus forte. Le même type de comportement est visible pour le Zr mais avec des valeurs qui s'écartent très nettement pour les plus faibles teneurs. Ceci est à mettre en relation avec les niveaux de teneur en question (minimum mesuré < 80 ppm pour Sr et Zr) : en effet comme signalé dans Glascock et Anderson (1993) ces deux éléments se trouvent ici à proximité des limites de détections de l'INAA (environ 80 ppm pour le Sr et 100 ppm pour le Zr) donc difficiles à déterminer.

Les dispersions constatées pour ces comparaisons doivent aussi tenir compte de la reproductibilité des mesures PIXE.

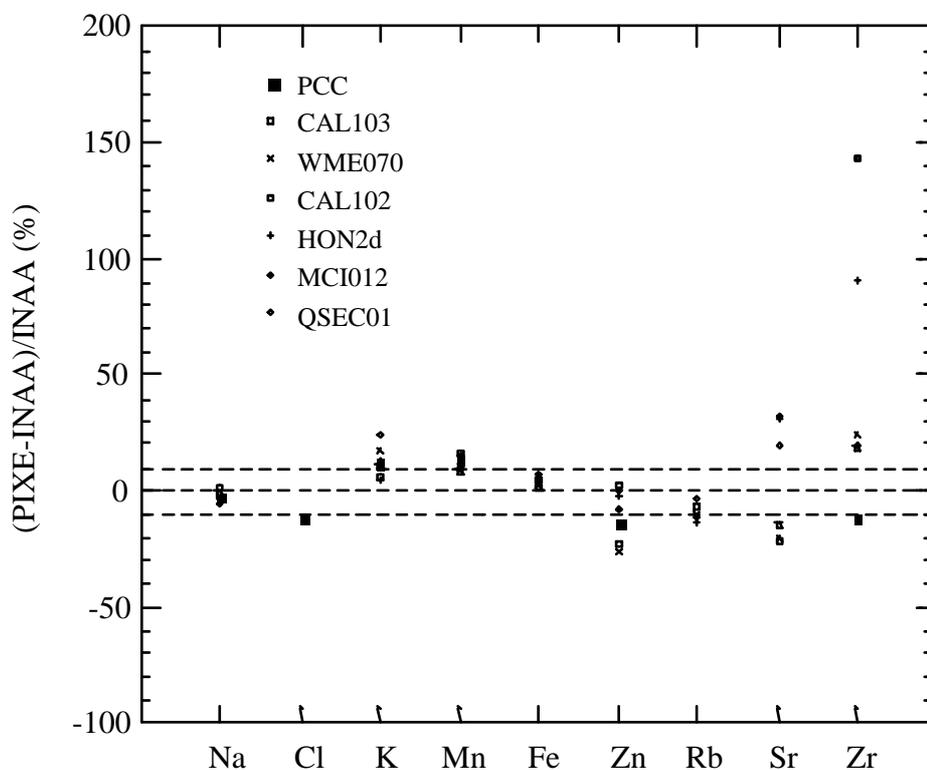


Figure II-20 : Représentation de l'écart relatif entre les mesures PIXE et INAA. L'axe vertical représente l'écart relatif, exprimé en pour-cent, entre les données PIXE et INAA, par rapport aux mesures PIXE.

	Na	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
<b>ARC-URS</b>														
Moyenne	25536	73138	352847		39615	3960	552	416	9446	87	27	284	33	89
Ecart type	164	405	344		123	74	9	10	421	1	2	7	0	11
<b>PAN-BTO</b>														
Moyenne	51087	39578	332565	4625	31893	1873	1150	2220	57694	483	41	219	<10	2023
Ecart type	393	450	20	64	119	55	89	22	64	2	2	4		48

Tableau II-5 : Données PIXE obtenues sur les échantillons ARC-URS et PAN-BTO.

Même si le nombre d'éléments pour lesquels une comparaison est possible n'est pas toujours exhaustif, ceci permet de juger d'une bonne cohérence des données obtenues par PIXE avec les données issues d'autres laboratoires.

### II.3.2. ICP-AES et ICP-MS

#### *La reproductibilité*

Celle-ci a été évaluée avec la préparation répétée de plusieurs échantillons. C'est le cas des six échantillons utilisés comme comparaison avec le laboratoire d'Orléans qui ont fait l'objet de trois préparations et trois mesures (PCC, GTT, PAN-BTO, ARC-URS, Ala Tepe1 et Cavuslar1). Les tableaux II-6 a, b et c donnent les moyennes obtenues sur les trois préparations et mesures avec les écarts-types et dispersions correspondantes. Le protocole expérimental utilisé en ICP-MS est le dosage simultané des traces et des terres rares par dopage Tm (voir II.2.3.).

Les mesures ICP-AES montrent une reproductibilité généralement inférieure à 5 %. Certaines teneurs faibles, comme P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,006 %) pour Cavuslar1 peuvent montrer des dispersions plus importantes (16 %). Pour les éléments majeurs, l'ordre de grandeur des dispersions pour les mesures ICP-AES est donc comparable à celui obtenu avec les mesures PIXE.

Pour les mesures ICP-MS, les dispersions sont ici aussi inférieures à 5 %. Cependant pour une grande partie des éléments elles peuvent se situer en-dessous de 2 %. Quelques éléments, pour certains échantillons, montrent des dispersions élevées. C'est le cas du baryum pour Cavuslar1, PCC et PAN-BTO où il est présent à des teneurs plus faibles (respectivement 7 ; 16 et 32 ppm ; pour des dispersions de 27 ; 22 et 10 %) par rapport aux autres échantillons (teneurs de 150 à 1200 ppm). Les faibles teneurs pour cet élément sont responsables des dispersions élevées. Il en est de même pour le cobalt, où les dispersions constatées pour PCC et Cavuslar1 sont à mettre en relation avec les niveaux de teneurs.

Ces faibles dispersions pour les éléments traces montrent les performances de la méthode. Il faut souligner, en particulier, que pour les réponses en ICP-MS, les écarts sur les

	GTT : Glass Buttes (Oregon, USA)			PCC : Sierra de Pachuca (Mexique)		
	Moyenne (3)	Ecart-Type	Ecart (%)	Moyenne (3)	Ecart-Type	Ecart (%)
<b>ICP-AES</b>						
(%)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,38	0,37	2,74	10,43	0,39	3,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,05	5,47	2,33	0,08	3,47
MnO	0,043	0,001	3,11	0,159	0,006	4,05
MgO	0,100	0,003	2,60	0,0539	0,0002	0,37
CaO	0,87	0,03	3,95	0,105	0,002	1,50
Na <sub>2</sub> O	3,81	0,08	2,17	5,29	0,09	1,70
K <sub>2</sub> O	3,80	0,08	2,03	3,75	0,09	2,31
TiO <sub>2</sub>	0,088	0,006	6,39	0,175	0,004	2,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,017	0,001	6,64	0,0060	0,0001	2,49
<b>ICP-MS</b>						
(ppm)						
Co	0,44	0,01	3,17	0,06	0,03	48,50
Rb	93,90	1,34	1,43	184,9	1,5	0,81
Sr	66,75	0,73	1,09	2,34	0,07	3,01
Y	25,77	0,33	1,29	117,0	0,7	0,59
Zr	106,1	1,6	1,49	1005	12	1,21
Nb	7,91	0,10	1,25	91,23	0,92	1,01
Cs	4,29	0,06	1,34	4,82	0,04	0,89
Ba	1237	14	1,12	16,66	3,75	22,52
La	25,92	0,28	1,07	37,63	0,42	1,11
Ce	49,72	0,63	1,27	92,70	0,58	0,63
Pr	5,44	0,05	0,93	11,02	0,10	0,86
Nd	18,39	0,24	1,29	38,05	0,25	0,66
Sm	3,52	0,03	0,86	9,93	0,03	0,34
Eu	0,587	0,002	0,35	1,54	0,01	0,69
Gd	3,47	0,05	1,45	11,13	0,05	0,44
Tb	0,572	0,003	0,49	2,29	0,01	0,27
Dy	3,57	0,04	1,13	15,55	0,11	0,70
Ho	0,79	0,01	0,83	3,61	0,02	0,44
Er	2,38	0,01	0,54	11,12	0,11	0,95
Yb	2,73	0,05	1,83	12,28	0,09	0,71
Lu	0,45	0,01	1,47	1,93	0,02	0,85
Hf	3,82	0,05	1,33	27,98	0,17	0,61
Ta	0,738	0,003	0,38	5,43	0,03	0,57
Pb	16,20	0,19	1,18	28,14	0,15	0,55
Th	8,15	0,06	0,73	16,98	0,09	0,54
U	3,35	0,02	0,62	6,08	0,02	0,34

Tableau II-6 a : Compositions moyennes obtenues par ICP-AES (majeurs) et ICP-MS (traces) sur trois préparations des échantillons de Sierra de Pachuca et Glass Buttes. Sont indiqués les moyennes, les écarts-types et la dispersion relative.

	Cavuslar1 (Bingöl, Turquie)			Ala Tepe1 (Bingöl, Turquie)		
	Moyenne (3)	Ecart-Type	Ecart (%)	Moyenne (3)	Ecart-Type	Ecart (%)
<b>ICP-AES</b>						
(%)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,52	0,39	3,68	14,53	0,14	0,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,76	0,03	0,69	1,96	0,07	3,37
MnO	0,0622	0,0003	0,49	0,043	0,001	2,34
MgO	0,0025	0,0001	2,14	0,172	0,004	2,46
CaO	0,174	0,003	1,76	0,796	0,013	1,62
Na <sub>2</sub> O	5,26	0,02	0,46	4,99	0,07	1,41
K <sub>2</sub> O	4,23	0,10	2,37	4,53	0,07	1,59
TiO <sub>2</sub>	0,160	0,002	1,19	0,194	0,005	2,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,006	0,001	16,13	0,028	0,001	3,39
<b>ICP-MS</b>						
(ppm)						
Co	0,049	0,009	17,72	1,11	0,03	3,00
Rb	245,9	11,3	4,60	207,9	1,3	0,62
Sr	0,92	0,01	1,17	45,28	0,61	1,35
Y	148,66	4,55	3,06	30,40	0,12	0,40
Zr	1340	43	3,18	338,9	3,8	1,12
Nb	62,21	2,57	4,13	17,86	0,08	0,43
Cs	19,26	0,46	2,40	12,81	0,32	2,49
Ba	7,34	1,99	27,16	359,5	4,3	1,19
La	94,84	1,98	2,08	36,89	0,29	0,80
Ce	204,1	3,3	1,64	70,32	0,55	0,78
Pr	24,39	0,42	1,72	7,33	0,08	1,09
Nd	91,05	1,98	2,18	23,78	0,09	0,38
Sm	19,85	0,43	2,17	4,43	0,04	0,93
Eu	0,63	0,01	2,25	0,46	0,01	1,66
Gd	20,39	0,61	3,00	4,07	0,05	1,23
Tb	3,67	0,07	1,88	0,70	0,00	0,40
Dy	23,44	0,21	0,91	4,34	0,05	1,15
Ho	4,97	0,05	0,92	0,95	0,01	1,34
Er	14,51	0,12	0,83	2,88	0,06	1,92
Yb	13,86	0,11	0,80	3,23	0,01	0,17
Lu	2,09	0,01	0,38	0,515	0,001	0,25
Hf	31,21	0,21	0,66	8,40	0,13	1,57
Ta	4,84	0,03	0,71	1,72	0,01	0,52
Pb	42,03	0,26	0,62	26,97	0,32	1,20
Th	33,35	0,17	0,52	25,51	0,27	1,05
U	12,66	0,02	0,13	8,64	0,05	0,56

Tableau II-6 b : Compositions moyennes obtenues par ICP-AES (majeurs) et ICP-MS (traces) sur trois préparations des échantillons Cavuslar1 et Ala Tepe1. Sont indiqués les moyennes, les écarts-types et la dispersion relative.

	ARC-URS (Monte Arci, Sardaigne)			PAN-BTO (Pantelleria)		
	Moyenne (3)	Ecart-Type	Ecart (%)	Moyenne (3)	Ecart-Type	Ecart (%)
<b>ICP-AES</b>						
(%)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,47	0,52	4,18	7,79	0,07	0,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	0,03	1,43	8,57	0,27	3,09
MnO	0,065	0,002	2,52	0,326	0,006	1,78
MgO	0,095	0,002	2,00	0,039	0,001	2,37
CaO	0,659	0,005	0,70	0,295	0,004	1,20
Na <sub>2</sub> O	3,38	0,14	4,27	6,94	0,32	4,66
K <sub>2</sub> O	4,68	0,03	0,73	4,05	0,05	1,17
TiO <sub>2</sub>	0,083	0,003	3,11	0,223	0,002	0,76
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,071	0,001	1,82	0,0203	0,0006	3,01
<b>ICP-MS</b>						
(ppm)						
Co	3,75	0,04	0,99	0,20	0,01	5,35
Rb	238,9	2,8	1,19	170,6	2,4	1,41
Sr	43,21	0,09	0,22	5,30	0,25	4,70
Y	36,98	0,30	0,82	189,0	1,7	0,90
Zr	85,59	0,68	0,79	2003	53	2,64
Nb	50,77	0,37	0,72	393,9	7,1	1,79
Cs	4,79	0,03	0,58	2,99	0,04	1,47
Ba	154,9	1,3	0,84	32,13	3,18	9,90
La	21,19	0,22	1,04	223,54	1,21	0,54
Ce	51,14	0,15	0,29	432,8	4,9	1,13
Pr	6,36	0,02	0,38	48,29	0,40	0,83
Nd	23,70	0,19	0,79	172,0	0,2	0,11
Sm	6,57	0,03	0,41	33,19	0,13	0,40
Eu	0,323	0,004	1,35	3,96	0,03	0,65
Gd	6,15	0,08	1,27	31,68	0,29	0,92
Tb	1,08	0,01	0,81	5,32	0,02	0,34
Dy	6,27	0,05	0,85	31,71	0,24	0,74
Ho	1,21	0,01	0,87	6,50	0,01	0,13
Er	3,19	0,05	1,47	18,13	0,13	0,74
Yb	2,74	0,04	1,28	16,22	0,13	0,79
Lu	0,384	0,001	0,27	2,35	0,02	0,73
Hf	3,56	0,04	1,05	45,67	1,26	2,76
Ta	3,98	0,01	0,23	24,06	0,71	2,96
Pb	94,8	1,2	1,30	17,20	0,49	2,83
Th	14,91	0,08	0,53	31,31	0,92	2,93
U	5,29	0,01	0,16	9,94	0,28	2,80

Tableau II-6 c : Compositions moyennes obtenues par ICP-AES (majeurs) et ICP-MS (traces) sur trois préparations des échantillons ARC-URS et PAN-BTO. Sont indiqués les moyennes, les écarts-types et la dispersion relative.

trois comptages réalisés pour chaque mesure montrent une dispersion qui est souvent de l'ordre du pour-cent. C'est-à-dire que la dispersion que nous constatons sur trois préparations différentes en intégrant l'ensemble du processus de préparation des échantillons et de mesure se trouve être souvent seulement liée à une statistique de comptage. Pour cette méthode, où l'ensemble des processus précédant la mesure peuvent paraître complexes et source d'erreurs, il s'avère que cette étape est particulièrement fiable.

### *La justesse*

Celle-ci a pu être évaluée sur les obsidiennes échangées entre laboratoires, comme pour le PIXE, mais aussi sur quelques étalons géologiques internationaux.

Les standards analysés ont été choisis en raison de la similarité chimique avec les obsidiennes. Ces sont deux échantillons de composition rhyolitique. Le SRM278 (*Standard Reference Material*) décrit comme une obsidienne de Clear Lake (Newberry Crater, Oregon) préparée par le *National Institute for Standards and Technologies* (NIST, anciennement *National Bureau of Standards*, NBS, Etats-Unis) et le RGM-1, préparée par l'*US Geological Survey* (USGS) présentée comme une rhyolite et décrite comme provenant d'un seul bloc d'obsidienne massive de Glass Mountain (Californie). Deux basaltes préparés par l'USGS ont aussi été utilisés : le BHVO-1 un basalte de la caldeira du volcan Kilauea (Hawaii) et le BIR-1 un basalte d'Islande (Reykjavik). Un autre standard de composition basaltique a été utilisé, le WS-E, une dolérite du nord-est de l'Angleterre. Les données compositionnelles de référence utilisées sont issues, pour le WS-E de Govindarajuet al. (1994), et pour SRM278, RGM-1, BHVO-1 et BIR-1 de Govindaraju (1994). Pour le SRM278 et le RGM-1 nous avons aussi reporté les valeurs obtenues au MURR publiées par Glascock et Anderson (1993).

Les tableaux II-7a à II-7e présentent pour les standards SRM278, RGM-1, BHVO-1, BIR-1 et WS-E, les valeurs recommandées et les valeurs obtenues en ICP-MS sur les traces et les terres rares, et en ICP-AES pour les majeurs. Pour les mesures ICP-MS, des résultats ont été obtenus par des protocoles expérimentaux différents (voir II.2.3.). Pour les données ICP-AES une seule valeur est présentée, un seul protocole expérimental étant utilisé. Une bonne compatibilité avec les teneurs recommandées existe pour tous les échantillons, avec des teneurs de niveaux parfois très différents pour certains éléments. Les données concernant les éléments traces et terres rares montrent que les trois protocoles utilisés en ICP-MS permettent d'obtenir des résultats en bon accord avec les valeurs recommandées. La présentation des données issues de protocoles différents illustre aussi la cohérence des analyses sur l'ensemble des protocoles utilisés. Les résultats obtenus par chacun d'eux sont donc parfaitement comparables. Le protocole actuellement utilisé avec le dosage des traces et des terres rares par dopage Tm est particulièrement performant au niveau des reproductibilités analytiques et de la mise en oeuvre expérimentale.

RGM-1					
ppm	INAA, MURR	Valeurs recommandées	Traces et REE	Traces et REE	REE
			Sans séparation Sans spike Tm	Sans séparation Avec spike Tm	Séparées Avec spike Tm
Co	1,9	2,0	2,1	2,04	
Rb	145	149	147	154	
Sr	120	108	109,5	107,3	
Y		(25)	26	25,55	
Zr	150	219	239	252	
Nb		8,9	8,9	10,43	
Cs	9,78	9,6	9,96		
Ba	826	807	809,8	806,70	
La	23,3	24	23,87	22,99	22,60
Ce	46	47	47,2	45,88	46,89
Pr		(4,7)	5,22	5,27	5,37
Nd	21	19	19,8	19,24	18,58
Sm	4,34	4,3	4,21	3,79	3,70
Eu	0,592	0,66	0,76	0,57	0,57
Gd		3,7	4,17	3,52	3,35
Tb	0,578	0,66	0,63	0,60	0,57
Dy	3,34	4,08	3,88	3,54	3,60
Ho		(0,95)	0,78	0,76	0,78
Er		2,6	2,5	2,25	2,27
Tm		0,37	0,41		
Yb	2,54	2,6	2,66	2,39	2,49
Lu	0,382	0,41	0,42	0,40	0,39
Hf	6,13	6,2	6,12	6,53	
Ta	0,887	0,95	0,83	1,02	
Pb		24	23,1	26,24	
Th	13,76	15,1	14,7	12,62	
U	5,97	5,8	5,62	5,11	
(%)			ICP-AES		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,98	13,72	13,59		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,77	(1,86)	1,83		
MnO	0,042	0,036	0,034		
MgO		0,275	0,227		
CaO	1,26	1,15	1,11		
Na <sub>2</sub> O	3,94	4,07	4,03		
K <sub>2</sub> O	4,69	4,30	4,31		
TiO <sub>2</sub>	0,30	0,267	0,253		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		(0,048)	0,039		

Tableau II-7a : Valeurs obtenues sur le géostandard RGM-1. Pour l'ICP-MS les données sont issues de trois protocoles expérimentaux différents. Valeurs recommandés : Govindaradju (1994), les valeurs entre parenthèses sont indicatives. Données du MURR : Glascock et Anderson (1993).

SRM278						
	INAA MURR	Valeurs recommandées	Traces et REE Sans séparation Avec spike Tm	Traces et REE Sans séparation Avec spike Tm	Traces Sans spike Tm	REE Séparées Avec spike Tm
ppm						
Co	1,47	1,5	1,50	1,53	1,47	
Rb	128	127,5	134	131	125	
Sr	61	63,5	64,07	63,68	65,87	
Y		(41)	45,95	42,48	43,39	
Zr	208	(295)	344	324	281	
Nb		(18)	19,71	18,10	17,96	
Cs	5,21	5,5			4,92	
Ba	891	1140	880	875	885	
La	30,2	(33)	29,62	29,54		30,92
Ce	63,2	62,2	60,56	60,95		64,37
Pr		(7,2)	7,12	7,11		7,50
Nd	26,1	(30)	26,29	26,21		26,89
Sm	5,95	5,7	5,48	5,42		5,44
Eu	0,777	0,84	0,783	0,772		0,771
Gd		5,3	5,52	5,44		5,49
Tb	0,98	1,0	0,95	0,96		0,96
Dy	5,76	(6,3)	6,08	6,02		6,02
Ho		(1,31)	1,33	1,34		1,36
Er		(3,8)	4,04	4,00		4,05
Tm		(0,34)				
Yb	4,48	4,5	4,37	4,39		4,51
Lu	0,659	0,73	0,68	0,70		0,70
Hf	8,16	8,4	8,33	8,42	8,05	
Ta	1,30	1,2	1,41	1,42	1,39	
Pb		16,4	18,85	20,28	16,77	
Th	11,9	12,4	10,53	11,26	12,82	
U	4,68	4,58	3,94	4,31	4,75	
(%)			ICP-AES			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,08	14,15	14,62			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,03	2,04	2,10			
MnO	0,06	0,052	0,046			
MgO		0,23	0,21			
CaO	0,99	0,973	0,981			
Na <sub>2</sub> O	4,64	4,84	5,00			
K <sub>2</sub> O	4,18	4,16	4,43			
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,245	0,238			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,036	0,031			

Tableau II-7b : Valeurs obtenues sur le géostandard SRM278. Pour l'ICP-MS les données sont issues de trois protocoles expérimentaux différents. Deux mesures sont reportées pour l'un des protocoles. Valeurs recommandés : Govindaradju (1994), les valeurs entre parenthèses sont indicatives. Données du MURR : Glascock et Anderson (1993).

BIR-1				
	Valeurs recommandées	Traces et REE		REE
		Sans séparation Avec spike Tm	Sans spike Tm	Séparées Avec spike Tm
(ppm)				
Co	51,40	52,32	51,86	
Rb	0,25	0,33		
Sr	108	107,4	107,5	
Y	16	16,45	15,45	
Zr	(15,5)	15,64	15,92	
Nb	(0,6)	0,62		
Cs	(0,005)			
Ba	(7)	7,73	8,30	
La	0,62	0,59		0,61
Ce	1,95	1,89		1,93
Pr	0,38	0,37		0,37
Nd	2,5	2,35		2,02
Sm	1,1	1,09		1,08
Eu	0,54	0,524		0,512
Gd	1,85	1,68		1,80
Tb	0,36	0,36		0,36
Dy	2,5	2,55		2,56
Ho	0,57	0,59		0,59
Er	1,7	1,71		1,70
Tm	0,26			
Yb	1,65	1,64		1,66
Lu	0,26	0,25		0,25
Hf	0,6	0,65	0,55	
Ta	(0,04)	0,05		
Pb	(3)	3,67	3,25	
Th	(0,03)	0,03		
U	(0,01)	0,02		
(%)		ICP-AES		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,35	15,75		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,26	11,36		
MnO	0,171	0,141		
MgO	9,68	9,35		
CaO	13,24	12,83		
Na <sub>2</sub> O	1,75	1,86		
K <sub>2</sub> O	0,027			
TiO <sub>2</sub>	0,96	1,02		

Tableau II-7c : Valeurs obtenues sur le géostandard BIR-1. Pour l'ICP-MS les données sont issues de trois protocoles expérimentaux différents.

Valeurs recommandés : Govindaradju (1994), les valeurs entre parenthèses sont indicatives.

BHVO-1					
Valeurs recommandées		Traces et REE Sans séparation Sans spike Tm	Traces et REE Sans séparation Avec spike Tm	REE Séparées Avec spike Tm	
(ppm)					
Co	45	44,21	46,23		
Rb	11	10,24	9,34		
Sr	403	406,6	402,4		
Y	27,6	26,07	27,86		
Zr	179	163,52	182,62		
Nb	19	18,47	19,28		
Cs	(0,13)		0,13		
Ba	139	126,40	130,11		
La	15,8	15,29	15,45	15,15	
Ce	39	37,41	38,85	37,40	
Pr	5,7	5,10	5,49	5,29	
Nd	25,2	24,03	24,90	24,21	
Sm	6,2	6,09	6,07	5,95	
Eu	2,06	2,04	2,08	2,02	
Gd	6,4	5,61	6,20	6,09	
Tb	0,96	0,86	0,94	0,92	
Dy	5,2	4,90	5,21	5,24	
Ho	(0,99)	0,89	1,00	0,98	
Er	2,4	2,31	2,54	2,53	
Tm	0,33	0,32			
Yb	2,02	1,94	1,99	1,99	
Lu	0,291	0,28	0,29	0,28	
Hf	4,38	4,06	4,58		
Ta	1,23	1,30	1,24		
Pb	(2,6)	2,28	2,64		
Th	1,08	1,20	1,11		
U	0,42	0,47	0,41		
(%)		ICP-AES			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,80	14,32			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,23				
MnO	0,168	0,160			
MgO	7,23				
CaO	11,40				
Na <sub>2</sub> O	2,26	2,34			
K <sub>2</sub> O	0,52	0,35			
TiO <sub>2</sub>	2,71				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,273	0,260			

TableauII-7d : Valeurs obtenues sur le géostandard BHVO-1. Pour l'ICP-MS les données sont issues de trois protocoles expérimentaux différents.

Valeurs recommandés : Govindaradju (1994), les valeurs entre parenthèses sont indicatives.

WS-E				
	Valeurs recommandées	Traces Sans spike Tm	REE Séparées Avec spike Tm	REE Séparées Avec spike Tm
(ppm)				
Co	44	44,99		
Rb	25	25,52		
Sr	410	399,4		
Y	30,4	32,84		
Zr	195	204,1		
Nb	18	18,41		
Cs	0,5			
Ba	338	334,3		
La	27		26,87	26,67
Ce	61		60,92	61,18
Pr	7,8		7,90	8,08
Nd	33		32,74	32,89
Sm	8,8		8,38	8,50
Eu	2,25		2,13	2,20
Gd	7,2		6,89	6,99
Tb	1,1		1,06	1,06
Dy	6		6,06	6,16
Ho	1,2		1,17	1,20
Er	3		3,07	3,09
Tm	0,43			
Yb	2,5		2,57	2,52
Lu	0,37		0,37	0,37
Hf	5,3	5,05		
Ta	1,16	1,16		
Pb	13,8			
Th	3	2,89		
U	0,65	0,60		
(%)		ICP-AES		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,78	13,53		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,15	13,19		
MnO	0,17	0,16		
MgO	5,55	5,23		
CaO	8,95	8,48		
Na <sub>2</sub> O	2,47	2,32		
K <sub>2</sub> O	1,00	1,17		
TiO <sub>2</sub>	2,40	2,39		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	0,28		

Tableau II-7e : Valeurs obtenues sur le géostandard WS-E. Pour l'ICP-MS les données sont issues de deux protocoles expérimentaux différents. Deux mesures sont reportées pour l'un des protocoles. Valeurs recommandés : Govindaradju *et al.* (1994).

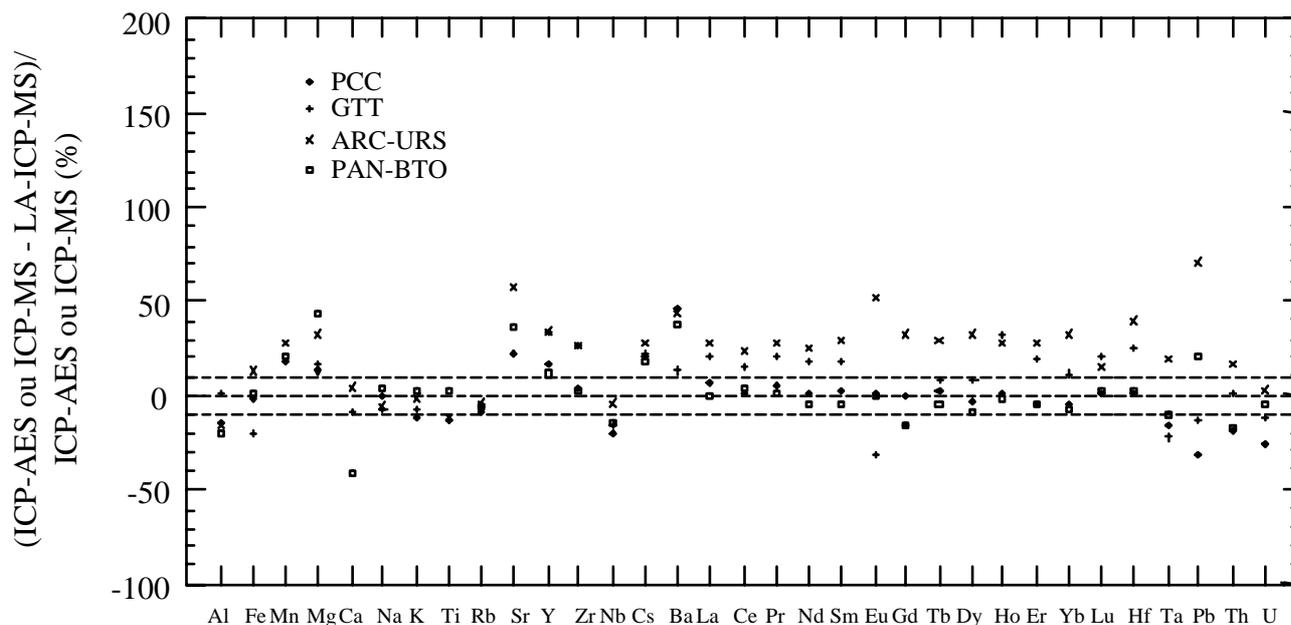


Figure II-21 : Représentation de l'écart relatif entre les mesures ICP-AES (majeurs) ou ICP-MS (traces) et LA-ICP-MS. L'axe vertical représente l'écart relatif, exprimé en pour-cent, entre les données ICP-AES ou ICP-MS et LA-ICP-MS, par rapport aux mesures ICP-AES ou ICP-MS.

Pour les obsidiennes échangées entre laboratoires, les analyses des échantillons ARC-URS et PAN-BTO ont été réalisées à Grenoble sur les poudres préparées par V. Francaviglia, et pour les analyses LA-ICP-MS à Orléans, sur des aliquotes solides des blocs ayant servi à la préparation des poudres.

La figure II-21 illustre la comparaison des données obtenues à Grenoble et à Orléans pour les échantillons actuellement analysés dans les deux laboratoires. Pour l'ensemble des terres rares (de La à Lu) et quelques éléments traces (Y, Zr, Hf et Ta), la correspondance entre les données est meilleure pour les échantillons peralcalins (PCC et PAN-BTO) qui possèdent des niveaux de teneur nettement plus élevés. Les divergences sont donc à mettre en relation avec la spécificité des mesures LA-ICP-MS et d'éventuelles difficultés pour les faibles teneurs de certains éléments. Ceci mis à part, la correspondance et la cohérence sont bonnes pour un certain nombre d'éléments : Al, Mn, Na, K, Ti, Rb, Nb. Un nombre plus important d'échantillons analysés avec les approches d'analyse en phase liquide et d'ablation laser serait nécessaire pour affiner les observations et mieux comprendre ces différences.

Pour les comparaisons avec les mesures réalisées au MURR avec les échantillons PCC, CAL102, CAL103, MCI012, QSEC01 et HON2a, la figure II-22 illustre les comparaisons obtenues pour les éléments dosés par les deux laboratoires. Les données concernant les échantillons CAL102, CAL103, MCI012, QSEC01 et HON2a sont présentées dans l'annexe A.III.2.1. Une bonne correspondance est constatée pour Fe, Mn, Na, K, Rb, Cs, La, Ce, Tb, Yb, Hf, Ta et Th. Un léger décalage existe pour le Co avec un échantillon qui s'écarte (QSEC01), mais pour celui-ci la teneur en Co donnée au MURR est particulièrement faible par rapport aux

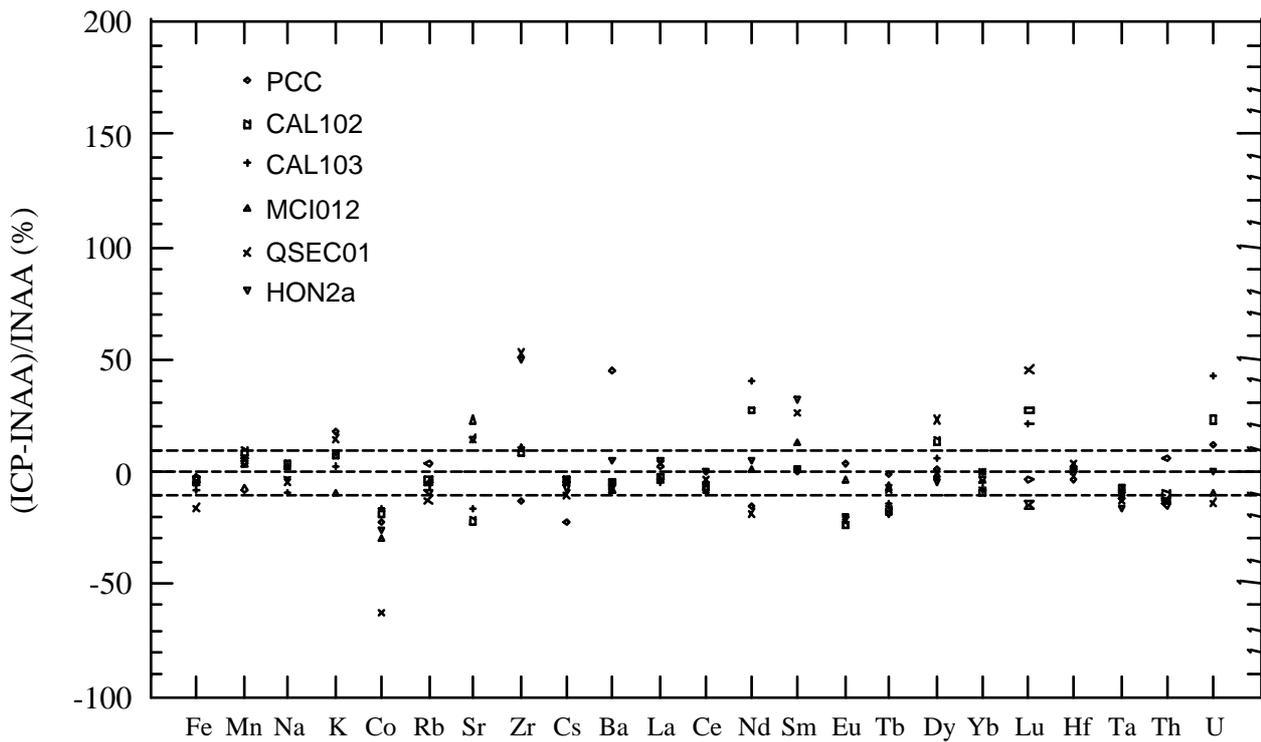


Figure II-22 : Représentation de l'écart relatif entre les mesures ICP-AES (Fe, Mn, Na, K) ou ICP-MS et INAA (Glascock, com. pers.) pour six échantillons. L'axe vertical représente l'écart relatif, exprimé en pour-cent, entre les données ICP et INAA, par rapport à la mesure INAA.

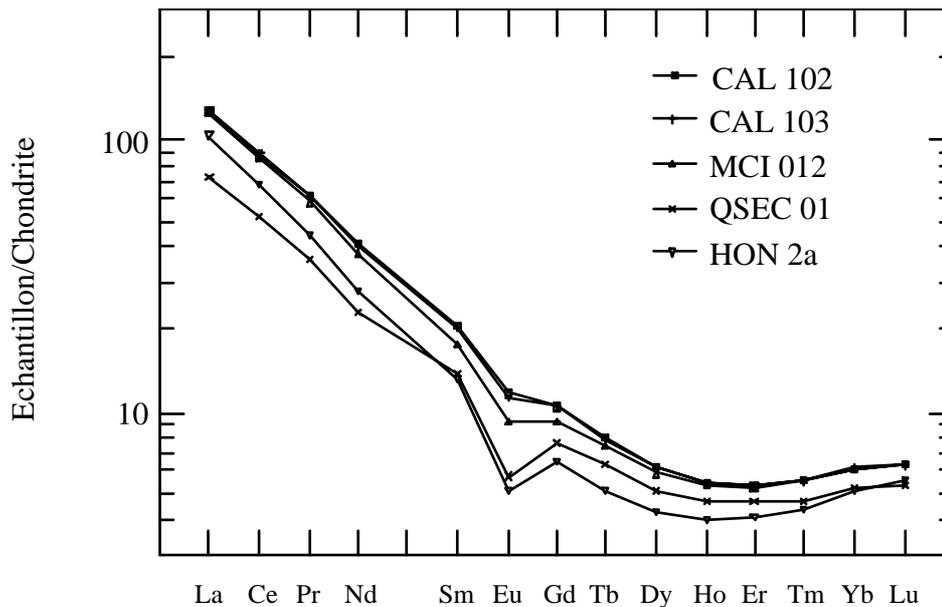


Figure II-23 : Diagramme de normalisation aux valeurs chondritiques (Eversen *et al.*, 1978) des terres rares obtenues par ICP-MS, pour les échantillons colombiens et équatoriens de la figure II-22.

autres données pour cette source d'obsidienne (Quiscatola, Equateur). Pour le Sr et le Zr, comme nous l'avons vu lors de la comparaison avec les données PIXE, les faibles teneurs posent des problèmes en INAA, ce qui est aussi le cas pour le Nd (Glascoek et Anderson, 1993), pour lequel la dispersion est aussi importante. Pour le Zr seuls les deux échantillons présentant les plus faibles teneurs s'écartent nettement. Le même type de comportement existe pour le Ba, la correspondance est bonne sauf pour l'échantillon présentant une très faible teneur. Pour Sm, Eu, Dy et Lu une dispersion plus importante est notable. La figure II-23 présente les teneurs de l'ensemble des terres rares normalisées aux teneurs chondritiques. La régularité des spectres montre la cohérence entre les teneurs obtenues par ICP-MS. Les variations plus importantes entre ICP-MS et INAA sur Nd, Sm, Eu, Dy et Lu par rapport à celles sur La, Ce, Tb et Yb ne sont donc pas significatives d'un problème particulier sur les données ICP-MS.

### II.3.2. Les comparaisons PIXE / ICP

Un certain nombre d'échantillons ont été analysés à la fois par PIXE et par ICP. Il s'agit de quatre des échantillons précédemment cités servant de référence entre laboratoires (GTT, PCC, ARC-URS et PAN-BTO), mais aussi d'échantillons de sources colombiennes et équatoriennes ainsi que quelques pièces archéologiques. Ce sont ainsi 49 couples de mesures PIXE et ICP qui sont disponibles pour comparaison. L'ensemble des données concernant la Colombie et l'Equateur sont présentées dans les tableaux des annexes A.III.1. et A.III.2. Sur les éléments chimiques dosés par les deux approches une comparaison peut être réalisée. Une majorité des éléments dosés par PIXE sont mesurés par ICP-AES, parmi les éléments traces mesurés en ICP-MS un élément l'yttrium (Y) a pu être dosé correctement par PIXE sur un seul échantillon (PCC).

La figure II-24 illustre la comparaison entre les données issues des deux approches. Une bonne cohérence est mise en évidence comme le montre la figure II-25 où la moyenne et l'écart-type des différences (%) sont présentés pour chaque élément. Les écarts-types de ces différences sont faibles (de 3,7 % pour Na à 14,3 % pour Fe) compte tenu des reproductibilités de chacune des méthodes. Pour Ti, Fe, Sr et Zr, certains échantillons s'écartent de la tendance générale. Cependant ils ne représentent que quelques cas marginaux, en effet en considérant les écarts sur l'ensemble des éléments le nombre d'échantillons à plus de deux écarts-types de la moyenne varie de deux à cinq, avec deux pour Ti, Fe et Zr et quatre pour Sr. Le Sr présentant le plus grand écart relatif (figure II-24) provient d'un échantillon (TAB L) où la teneur mesurée en PIXE ( $14 \pm 4$  ppm) est proche de la limite de détection (vers 10 ppm).

Ceci permet de juger de la cohérence des données obtenues par les deux approches expérimentales alors que les différences entre ces méthodes, simplement au niveau de l'analyse ponctuelle et globale, auraient pu laisser présager des différences plus importantes.

D'un point de vue général, nous pouvons estimer que les résultats obtenus par les deux méthodes, en particulier les mesures quantitatives en PIXE, sont aptes à être comparés avec les mesures actuellement produites sur les obsidiennes.

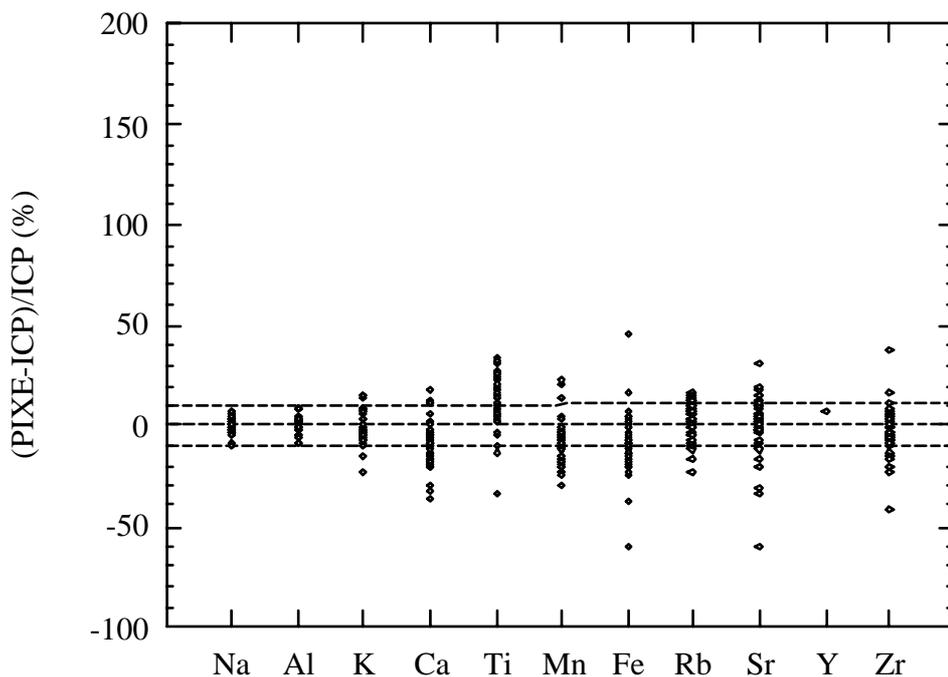


Figure II-24 : Représentation de l'écart relatif entre les mesures PIXE et ICP-AES (Na, Al, K, Ca, Ti, Mn et Fe) ou ICP-MS (Rb, Sr, Y et Zr) pour 49 échantillons. L'axe vertical représente l'écart relatif, exprimé en pour-cent, entre les données PIXE et ICP, par rapport à la mesure PIXE.

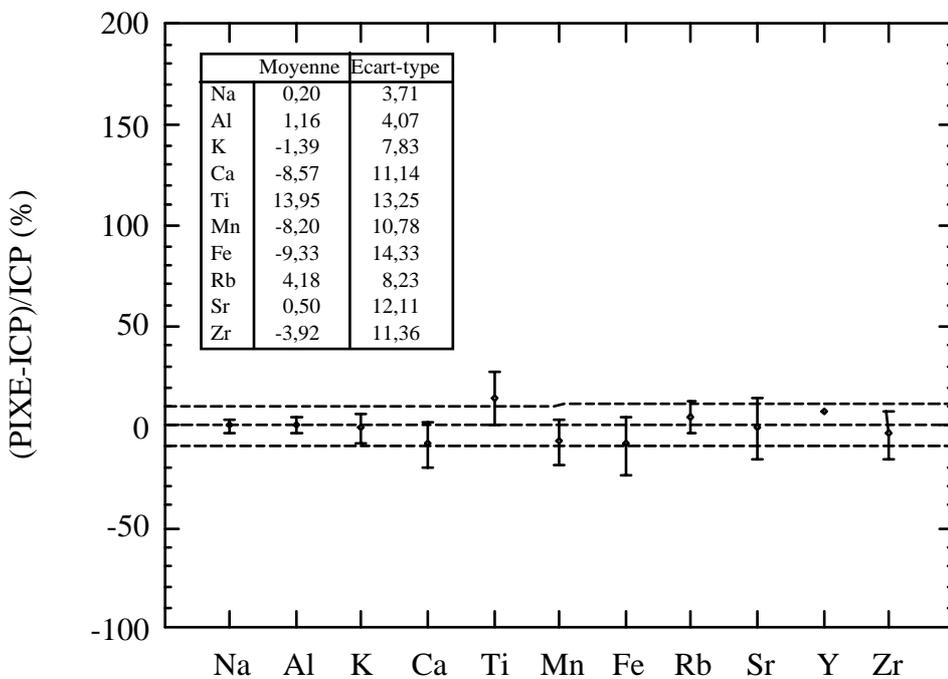


Figure II-25 : Représentation de la moyenne des écarts entre les mesure PIXE et ICP présentés sur la figure II-24. La barre d'erreur représente l'écart-type sur les 49 valeurs.

**PARTIE II**

**APPLICATIONS**



# Chapitre III

Les obsidiennes d'Equateur et de Colombie



Région de Tumaco :

▲10 La Cortadura, El Esfuerzo, La Esperanza, Exporcol, La Magnolia, La Miranda, La Remigia, San Luis, El Morro, San Vicente de las Vargas

▲5 La Balsa, La Balsa II, Cajibío, Colina de las Piedras, La Colonia

Région de Quito :

▲10 14 Diciembre, La Florida, Huaca Rumi, Las Mercedes, Ministerio Salud, Los Músculos, Ontaneda, Osorio Alto, San José, Rumicucho

▲3 Capuli Chico, Delicia Baja, Loma de Tanas

Figure III-1 : Position géographique des sites archéologiques et des sources étudiées.

# Les obsidiennes d'Equateur et de Colombie

## III.1. Présentation du projet

L'origine du projet se situe en 1991 avec une série d'échantillons archéologiques colombiens confiés au laboratoire de Grenoble par Jean-François Bouchard (UPR 312 CNRS "Archéologie de l'Amérique Préhispanique") afin d'être caractérisés par une datation par traces de fission. Les résultats obtenus (Dorighel *et al.*, 1994) ont conduit le laboratoire à poursuivre le projet. Ceci s'est concrétisé par le début du travail de thèse en préhistoire d'Olivier Dorighel sur la circulation de l'obsidienne en Colombie et en Equateur avec la caractérisation par traces de fission (Dorighel, en préparation). Le présent travail est complémentaire et il consiste en l'analyse élémentaire des échantillons collectés pour compléter la caractérisation géochronologique. La collection d'échantillons disponibles s'est accrue fin 1994 d'une série d'obsidiennes provenant d'archéologues colombiens et équatoriens par l'intermédiaire de J.-F. Bouchard. Une mission de terrain en Colombie et en Equateur d'Olivier Dorighel pendant l'été 1995 a débouché sur un élargissement considérable du nombre de pièces à notre disposition grâce à la collaboration de nombreux archéologues colombiens et équatoriens. Celles-ci sont essentiellement des pièces archéologiques et elles couvrent un domaine géographique s'étendant du sud de la Colombie à celui de l'Equateur (figure III-1). Les contacts créés ont aussi permis par la suite de recevoir des échantillons d'archéologues européens travaillant dans ces régions. Une seconde mission de terrain d'Olivier Dorighel durant l'été 1997 a permis de compléter la collection en l'enrichissant en particulier d'échantillons géologiques provenant de nouvelles prospections sur les sources d'obsidiennes.

L'intérêt du projet réside dans le fait que cette zone n'avait jusqu'alors fait l'objet que de très peu de travaux (Miller et Wagner, 1981 ; Bigazzi *et al.*, 1992 ; Gnecco *et al.*, 1993 ; Asaro *et al.*, 1994 ; Burger *et al.*, 1994 ; Glascock, données non publiées). La région est pourtant riche en obsidiennes avec un volcanisme important dans les cordillères. Les populations de ces régions ont été utilisatrices d'obsidienne à proximité des sources, mais aussi loin de celles-ci, témoignant de la présence de vastes réseaux d'échanges. Le nombre d'obsidiennes analysées par les travaux mentionnés ci-dessus est d'environ 450, comprenant artefacts et échantillons géologiques.

La connaissance de la préhistoire de ces régions (Colombie et Equateur) est encore très partielle. Dans les contextes culturels rencontrés, l'obsidienne, et en général le matériel lithique, n'ont pas souvent fait l'objet d'une grande attention devant la richesse et le prestige traditionnel des mobiliers céramiques et d'orfèvrerie. Cependant les données issues de l'étude du matériel lithique, et en particulier de l'obsidienne, fournissent des éléments privilégiés pour caractériser les échanges.

Burger *et al.* (1994) et Asaro *et al.* (1994) proposent des conclusions très générales sur la circulation de l'obsidienne malgré le faible nombre d'objets analysés (156 artefacts). La situation est décrite comme étant assez simple avec la contribution prépondérante de deux sources, malgré la complexité à laquelle il serait possible de s'attendre, au vu du contexte géologique d'une zone potentiellement riche en volcanisme à obsidienne.

Il faut aussi signaler les connaissances très limitées de la géologie de la région sud Colombie et Equateur. Ces zones très complexes des cordillères ne sont étudiées en détail que depuis peu. L'accès difficile, l'altitude (souvent proche de 4000 m), l'état vierge de certaines zones ne facilitent pas le travail et la reconnaissance du terrain. L'obsidienne n'est qu'un objet singulier parmi les produits volcaniques, et son repérage nécessite des études de terrain très détaillées spécifiquement centrées sur sa recherche. Cette prospection est à l'heure actuelle marginale dans ces régions. Seuls les travaux de Salazar (1985) et Bigazzi *et al.* (1992) avaient été réalisés en Equateur, et pour la Colombie les travaux de Gnecco (1994).

Les analyses présentées dans ce travail constituent une partie du projet développé au laboratoire de Grenoble et contribuent à la connaissance des sources d'obsidienne de Colombie et d'Equateur ainsi qu'à une étude de pièces archéologiques sur de larges intervalles temporels et de vastes étendues géographiques, afin de mieux cerner les sources d'obsidiennes utilisées par les populations préhispaniques.

## III.2. Les sources dans les études antérieures

### III.2.1. Découverte et description

#### *III.2.1.1. Equateur*

Les obsidiennes d'Equateur sont mentionnées dès les premiers travaux réalisés sur la géologie de la région à partir de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Von Wolf (1904) parle de Liparites (nom utilisé par référence aux obsidiennes de Lipari en Méditerranée occidentale) de Guamaní. C'est seulement dans les années 60 et 70 avec des fouilles archéologiques livrant de grandes quantités d'obsidienne que la recherche des sources de matière première est relancée par les archéologues. Ce sont Mayer-Oakes et Bell (1960a et b) sur le site d'El Inga (El Ilaló), Salazar (1980) à partir de 1977 qui poursuit les travaux dans la zone l'El Ilaló et Peterson sur le site de Cotocollao entre 1977 et 1980. Toutes ces prospections sont réalisées dans la Sierra de Guamaní, dans la Cordillère Royale, à environ 50 km à l'est de Quito. Les premiers repérages d'affleurements d'obsidienne, sur lesquels sont aussi découvertes des traces d'exploitation humaine, sont réalisés par Mayer-Oakes en 1968 (Mayer-Oakes, 1989) ; l'absence de carte topographique ne permet pas une localisation précise lors de leur découverte, mais il s'est avéré par la suite qu'il s'agissait d'un

point sur la coulée actuellement appelée Mullumica. Une autre zone est repérée et décrite sous le nom de Tablón Grande que l'on peut rattacher aux gîtes de Quiscatola-Yanaurcu.

Les prospections menées par Salazar en 1977 et 1978 permettent d'identifier la coulée de Mullumica dans sa totalité ainsi que de repérer de nombreux ateliers de taille et cavités le long des falaises de la coulée (Salazar, 1980 et 1985). Sont aussi décrits et positionnés les affleurements de Yanaurcu Chico et Quiscatola avec des activités de taille.

Les prospections de Peterson en 1977 dans la zone du volcan Antisana ne sont pas très fructueuses : seuls des nodules de faibles dimensions (inférieures à 10x6 cm) sont découverts en dépôt secondaire dans un torrent à Rodeo Corrales.

En 1979 Mayer-Oakes, Salazar et Peterson en confrontant les résultats de leurs recherches se rendent compte de points communs entre les découvertes de Mayer-Oakes et Salazar et effectuent une sortie de terrain commune sur la coulée de Mullumica.

Par la suite les autres travaux sur ces sources de la Sierra de Guamaní sont réalisés par un géologue italien, M. Coltelli (Bigazzi *et al.*, 1992), qui cartographie et échantillonne l'ensemble des coulées et affleurements d'obsidienne, et ajoute la description d'une autre coulée : Callejones.

Les seules autres obsidiennes signalées en Equateur sont celles du volcan Cotopaxi (Bigazzi *et al.*, 1997) échantillonnées aussi par M. Coltelli.

La carte de la figure III-1 situe les zones des sources d'obsidiennes de la Sierra de Guamaní et du volcan Cotopaxi.

Pour la description de terrain de ces sources, en addition de Salazar (1980 et 1985) et Mayer-Oakes (1989), nous allons utiliser principalement les descriptions de Bigazzi *et al.* (1992). Pour l'analyse chimique (voir pour les détails le paragraphe III.2.2) nous utiliserons les données d'Asaro *et al.* (1994) et Bigazzi *et al.* (1992) et pour les âges des obsidiennes déterminés par traces de fission celles de Bigazzi *et al.* (1992 et 1997).

*La coulée de Mullumica* : Elle est constituée de deux épanchements superposés (figure III-2). C'est la plus importante de la zone avec pour l'épanchement inférieur 6 km de long, pour une épaisseur d'environ 150 m. La coulée supérieure forme un petit lobe de 1,5 km de long. Dans l'ensemble il s'agit d'un matériel rhyolitique qui contient des passés d'obsidienne affleurant en de nombreux endroits. La morphologie de la zone est influencée par l'érosion glaciaire.

Les travaux de terrain conduits par Salazar (1980) ont mis en évidence l'exploitation préhistorique de la coulée avec des ateliers de taille en pied de falaise dans des abris ou grottes creusées dans la coulée.

Pour les analyses élémentaires, Asaro *et al.* (1994) concluent que la coulée de Mullumica présente une composition hétérogène interprétée comme le mélange imparfait de deux magmas avant éruption, selon un modèle déjà constaté en Californie (Bowman *et al.*, 1973a et b). Cependant il faut souligner que cette conclusion est principalement fondée sur des analyses d'artefacts dont les relations compositionnelles, entre eux et avec seulement les cinq

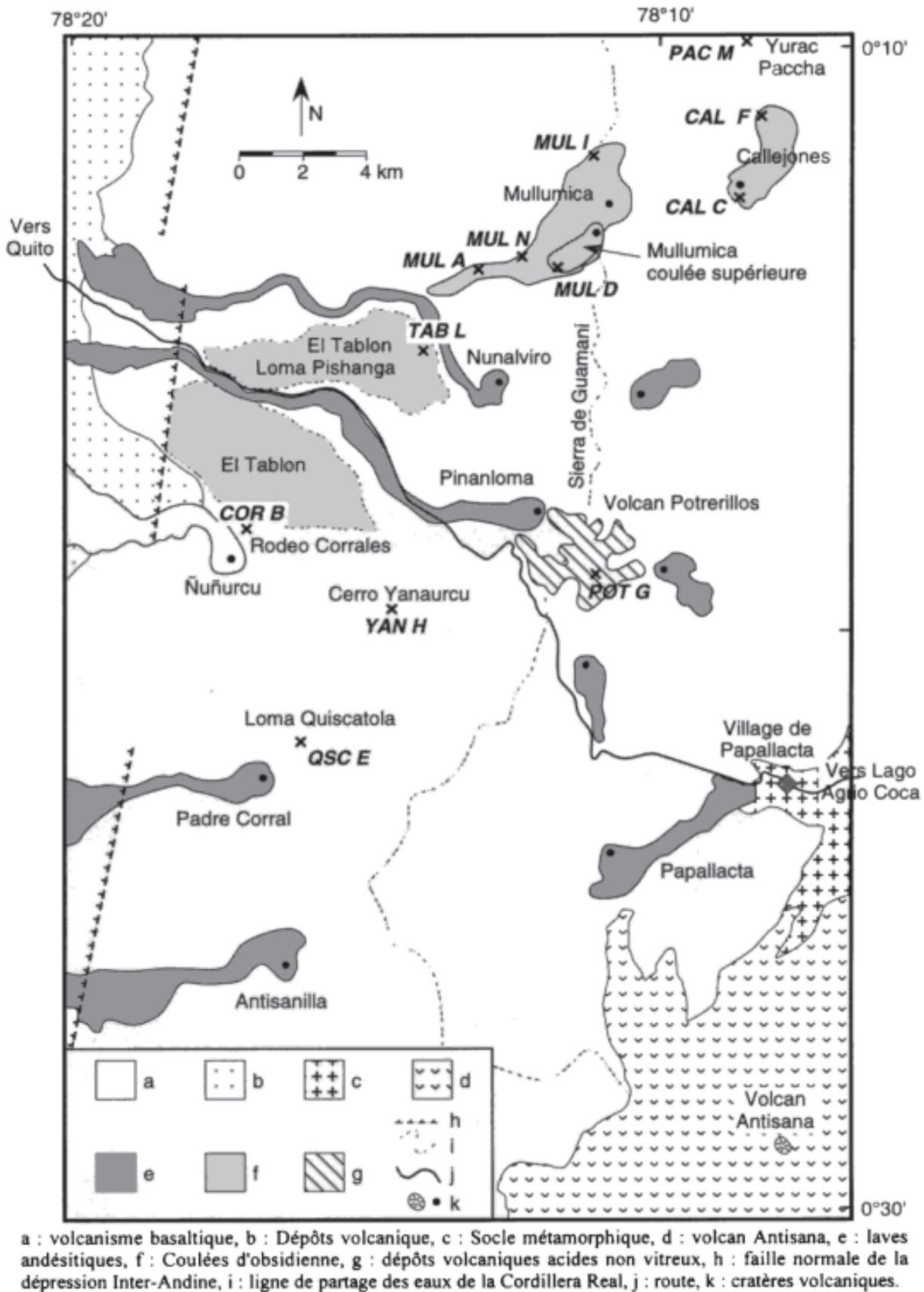


Figure III-2 : Carte géologique schématique de la sierra de Guamaní d'après Bigazzi *et al.* (1992) (modifiée). Les références données pour les échantillons sont celles utilisées dans notre travail.

échantillons géologiques analysés, ont conduit ces auteurs à les attribuer à une seule et unique source ayant une composition hétérogène.

La coulée de Mullumica a été datée au moyen de quatre échantillons à 0,18-0,20 Ma (Bigazzi *et al.*, 1992), donnée recoupée par des datations obtenues à Grenoble sur certains de ces échantillons (Dorighel, comm. pers.).

*La coulée de Callejones* : Cette coulée décrite par Bigazzi *et al.* (1992) possède une structure comparable à celle de Mullumica (figure III-2). Cette source a la particularité de se trouver sur le versant amazonien de la Cordillère. Les échantillons datés ont montré un âge de 0,18-0,20 Ma (Bigazzi *et al.*, 1992), c'est-à-dire une appartenance à un épisode volcanique contemporain de celui de la coulée de Mullumica.

*La source Quiscatola-Yanaurcu* : Cette source regroupe dans les lieux nommés Cerro Yanaurcu et Loma Quiscatola (figure III-2) des affleurements d'obsidienne qui sont des reliquats érodés d'un volcanisme ancien de la Cordillère Royale. Bigazzi *et al.* (1992) décrivent un affleurement voisin, Rodeo Corrales, comme un dépôt en position secondaire. Les analyses compositionnelles (Asaro *et al.*, 1994 ; Bigazzi *et al.*, 1992) ont conduit ces auteurs à considérer ces obsidiennes comme originaires d'un même volcanisme. L'étude géochronologique de Bigazzi *et al.* (1992) a indiqué une gamme d'âges allant de 1,38 à 1,64 Ma associant ces obsidiennes à la plus ancienne activité volcanique de cette zone de l'Equateur.

*Le volcan Potrerillos* : Cet édifice est majoritairement constitué de dacites non vitreuses, seule une petite partie des dépôts sont des laves siliceuses contenant du verre (Bigazzi *et al.*, 1992). L'échantillon a été récolté dans un petit dépôt proche de l'événement (figure III-2).

Cette obsidienne très fracturée, avec de nombreux cristallites, ne présente pas une très grande aptitude à la taille, ce qui la classe parmi les matériels généralement délaissés par les préhistoriques. Cet échantillon est pourtant la meilleure qualité de verre rencontrée sur le Potrerillos. La datation effectuée par Bigazzi *et al.* (1992) lui attribue un âge de 0,18 Ma, montrant l'appartenance de cet édifice à la même phase de volcanisme que les coulées de Mullumica et Callejones.

*L'obsidienne d'El Tablón* : Une ancienne coulée fortement érodée se trouve sur le flanc ouest de la Cordillère Royale. Le matériel composant la coulée est lui aussi très altéré, fortement hydraté. Un échantillon d'obsidienne a été récolté en un point de l'étendue supposée (contour sur la carte de la figure III-2) de cette ancienne coulée. La datation de cet échantillon a donné un âge de 0,85 Ma.

*L'affleurement de Yurac Paccha* : Bigazzi *et al.* (1992) signalent au nord de la coulée de Callejones un petit affleurement de blocs d'obsidienne (figure III-2). Un échantillon a été daté à 0,39 Ma.

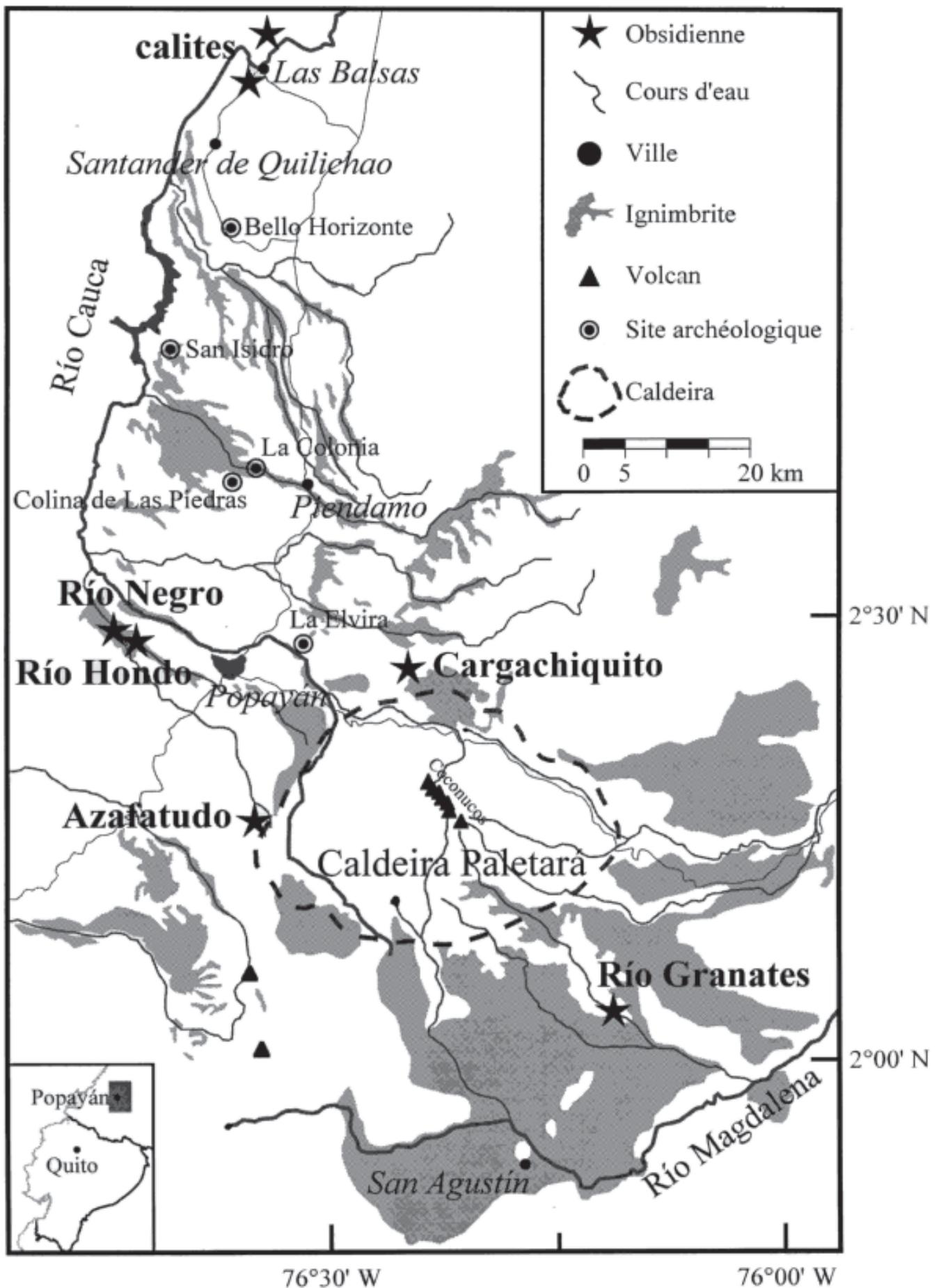


Figure III-3 : Carte simplifiée du champ d'ignimbrite associé à la caldeira Paletará (modifiée d'après Torres *et al.*, 1995) avec la localisation des affleurements d'obsidiennes et des sites archéologiques.

*Le volcan Cotopaxi* : De l'obsidienne est signalée sur le volcan Cotopaxi (figure III-1) à environ 55 km au sud de Quito dans la Cordillère Centrale (Bigazzi *et al.*, 1997). Ce volcan toujours actif a connu deux phases principales d'activité ayant produit des éruptions pyroclastiques. Les obsidiennes se retrouvent dans les dépôts associés à ces phases de volcanisme explosif.

Cinq échantillons représentatifs de ces deux phases ont montré des âges (Bigazzi *et al.*, 1997) représentatifs du paléo-Cotopaxi (0,54 et 0,56 Ma) et des âges plus jeunes associés au Cotopaxi (âges apparents : 0,31 et 0,018 Ma).

Aucune donnée compositionnelle n'est disponible pour ces obsidiennes.

### III.2.1.2. Colombie

La présence d'obsidienne en Colombie a été originellement discutée en liaison avec la présence de verres parfois considérés dans le passé comme des tectites (Martin, 1934), et souvent nommés “américanites” ou “calites”. Il s'agit de nodules de verre que l'on trouve dans de nombreux endroits des départements du Cauca et du Huila. Cependant dès 1955 Martin et De Sitter-Koomans concluent sur la base d'analyses chimiques que ces verres sont des obsidiennes.

En dehors de ces épandages de nodules de verre, une coulée d'obsidienne est décrite par Hubach (1956) mais aussi Manjarres et Nicholls (1958) dans des rapports internes d'INGEOMINAS (*Instituto Nacional de Investigación Geológico Mineras*). Cette coulée est située sur le Cerro Azafatudo (figure III-3).

Les recherches sur les sources d'obsidienne sont ici aussi reprises en relation avec les études de provenance de matériel archéologique.

Ce sont les travaux de Cristobal Gnecco réalisés dans le cadre d'un doctorat (Gnecco, 1994). Des échantillonnages de nodules sont réalisés dans des dépôts recoupés par le Río Hondo et le Río Negro (figure III-3), le nom générique de “Río Hondo” étant retenu pour ces obsidiennes. Un échantillonnage a été aussi effectué sur la coulée d'Azafatudo, mais la qualité du verre n'est pas jugée satisfaisante pour l'exploitation préhistorique (Gnecco, comm. pers.). De l'obsidienne est aussi signalée à Cargachiquito (figure III-3) mais ici aussi la qualité n'est pas convenable pour la taille (Gnecco, comm. pers.).

Ce sont des travaux récents conduits par l'Observatoire Volcanologique de Popayán (Torres *et al.*, 1995) sur les dépôts volcaniques du Huila et du Cauca qui apportent des informations sur l'origine des nodules de verre de cette zone.

Torres *et al.* (1995) décrivent de vastes dépôts ignimbritiques situés de part et d'autre de la Cordillère Centrale, comme dans les vallées inter-andines des fleuves Magdalena et Cauca (figure III-3). Ils proposent l'existence d'une structure volcanique : la caldeira Paletará, permettant d'interpréter la présence de ces dépôts d'ignimbrites sur de vastes zones des départements du Cauca et du Huila. Cette structure ancienne de caldeira (figure III-3), dans laquelle se sont formés postérieurement les édifices volcaniques actuels de la chaîne des

Coconucos, résulterait de la production de ces ignimbrites, qui se présentent en larges nappes radiales, par rapport à cette caldeira. Largement disséquées par l'érosion, il n'en reste parfois que des témoins en fond de vallée. Ceci permet de rendre compte de la présence des nodules de verre des Ríos Hondo et Negro qui recoupent ces produits volcaniques.

Pour les calites dont les dépôts sont situés plus au nord, les interprétations comme verre volcanique plutôt que tectite n'avaient pas apporté d'éclaircissement sur l'origine de ces verres qui sont souvent retrouvés en dehors de tout contexte volcanique. Ceci suggère l'érosion des dépôts volcaniques initiaux, mais le lien avec les ignimbrites originaires de Paletará n'est pas mis en évidence.

Les études sur la volcanologie du sud de la Colombie se développent actuellement et les travaux de détail en cours sur les formations volcaniques apporteront sans doute bientôt des éléments complémentaires sur les obsidiennes déjà connues de la région ou d'éventuelles autres sources.

En ce qui concerne les données géochronologiques, on ne dispose sur ces ignimbrites que de deux âges potassium-argon (K-Ar) respectivement de  $3,7 \pm 0,2$  Ma (ignimbrites du Huila, Murcia et Pichler, 1986), et de 4,5 Ma (ignimbrites du Cauca, Piendamó, James *et al.*, 1986). La seule datation publiée sur les calites est celle par traces de fission à  $6,5 \pm 0,2$  Ma sur une "américanite" de Colombie (Storzer et Poupeau, 1973).

A Grenoble, des datations par traces de fission ont été réalisées sur certains échantillons prélevés dans cette zone (voir III.3.2.). Ces données sont présentées de façon synthétique dans le tableau III-1 (Dorighel *et al.*, 1998 ; Solacroup, 1998 ; Dorighel et Labrin comm. pers.). Elles concernent deux échantillons de Río Hondo, un échantillon de calite de La Balsa, et deux échantillons prélevés dans le Río Granates (figure III-3). Les échantillons du Río

Echantillon		Age (Ma)		Erreur (1 $\sigma$ )	
Source	Référence				
Río Hondo	HON 2c	3,54*	$\pm$	0,07	a
	HON 2f	4,27	$\pm$	0,14	c
Calite (La Balsa)	BA 1	4,12	$\pm$	0,13	c
Río Granates	GRT1	3,46*	$\pm$	0,12	b
	GRT3	3,74*	$\pm$	0,10	b

Tableau III-1 : Ages plateau traces de fission obtenus à Grenoble sur les sources d'obsidienne de Colombie. Origine des données : a) Dorighel *et al.* (1998)

b) Solacroup (1998)

c) E. Labrin (com. pers.)

\* : indique les âges qui sont des moyennes pondérées sur plusieurs déterminations.

Negro n'ont pu être datés, car ils présentent une couleur noire et sont trop opaques pour faire l'objet d'une datation par TF.

Les âges TF obtenus sont compris dans le spectre 3,46 - 4,27 Ma, en bon accord avec les datations par K-Ar. Les âges disponibles, avec leurs incertitudes, ne permettent pas de définir précisément le nombre d'événements volcaniques en présence. Ces ignimbrites ont dû se mettre en place en plusieurs vagues successives entre 3,4 et 4,5 Ma, sans qu'il soit possible pour l'instant de préciser l'importance et le nombre de ces éruptions. L'âge à 6,5 Ma quant à lui doit être significatif d'un épisode volcanique plus ancien.

Ces données doivent encore être complétées pour fixer le cadre chronologique du volcanisme à obsidienne de la région.

### III.2.2. Les échantillons géologiques antérieurement étudiés

Les compositions chimiques des sources précédemment décrites ne sont connues que par un nombre limité d'analyses d'échantillons. Ceci peut être pénalisant en particulier pour la coulée de Mullumica, qui présente une composition chimique variable. La connaissance chimique de cette source est en effet, rappelons-le, principalement extrapolée à partir de celles des pièces archéologiques qui lui sont attribuées (Asaro *et al.*, 1994).

Le tableau III-2 présente par auteur les différentes sources analysées en Equateur et en Colombie, avec le nombre d'échantillons analysés par chacune des méthodes utilisées, avec pour ces méthodes les éléments dosés.

Le travail d'Asaro *et al.* (1994) reprend dans une revue internationale des données précédemment éditées sous forme de rapports internes (Asaro *et al.*, 1981a et b) du *Lawrence Berkeley Laboratory* (Berkeley, Californie). Leur travail regroupe des analyses de sources et d'artefacts équatoriens. Comme cela est indiqué dans le tableau III-2 cinq types d'analyses ont été réalisés. L'analyse par fluorescence-X a été utilisée sur l'ensemble des échantillons (neuf éléments dosés), mais seuls sept des vingt-sept échantillons ont subi une analyse plus détaillée par activation neutronique.

Le travail de Bigazzi *et al.* (1992) est uniquement consacré aux sources d'Equateur avec en particulier la datation par traces de fission de celles-ci afin de fixer leur cadre géochronologique. Des analyses par activation neutronique ont aussi été réalisées sur l'ensemble des échantillons (22 éléments dosés).

Un article de MacDonald *et al.* (1992) discute de généralités sur la géochimie des obsidiennes, documenté par des données sur différentes régions du monde, avec en particulier une obsidienne d'Equateur (échantillon n°155, "Caldera Chacana", p. 156 et 175) et une obsidienne de Colombie (échantillon n°154, "Popayán", p. 154 et 175). Les données compositionnelles sur ces obsidiennes proviennent de différentes méthodes et laboratoires et concernent un grand nombre d'éléments chimiques. L'échantillon n°155 est décrit comme

Référence	Source	Nombre total d'échantillons	Méthode d'analyse	Nombre par méthode	Éléments dosés, remarques			
Asaro <i>et al.</i> (1994)	Mullumica	5	XRF destructive	5	Ba, Rb, Sr, Zr, Y, Nb, Ce, Fe, Mn			
			INAA "abrégée"	2	Mn, Na, Dy, K, Ba			
			INAA "complète"	1	Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Rb, Sc, Eu, Fe, Hf, La, Rb, Sc, Sm, Ta, Th, U, Yb, Co, Sb, Al			
			XRF destructive	2				
			INAA "complète"	1				
			XRF destructive	6				
			INAA "complète"	1				
			XRF destructive	5				
			XRF non destructive	5	"Rodeo Corrales" Dépôt secondaire de "Quiscatola-Yanurcu"			
			XRF destructive	6	Présenté comme dépôt secondaire de "Quiscatola-Yanurcu"			
Yuyos	Yuyos	3	XRF destructive	3	Assimilable à "Potrerillos"			
			INAA "complète"	1	Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Rb, Sc, Eu, Fe, Hf, La, Rb, Sc, Sm, Ta, Th, U, Yb, Co, Sb			
			INAA "étendue"	1				
			INAA	4	La, Ce, Nd, Gd, Tb, Yb, Cr, Fe, Co, As, U, Th, Hf, Sb, Zr, Sm, Eu, Ba, Cs, Lu, Ta, Rb, Sc			
			INAA	1				
			INAA	1	Dépôt secondaire de "Quiscatola-Yanurcu"			
			INAA	1				
			INAA	2				
			INAA	1	Qualité médiocre pour la taille			
			INAA	1	Qualité médiocre pour la taille			
Glascock (comm. pers) Missouri University Research Reactor	Mullumica	1	INAA (MURR)	2	Ba, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zr, Cl, Dy, K, Mn, Na			
			INAA (MURR)	1	Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zr, Cl, Dy, K, Mn, Na			
			INAA (MURR)	1	(éch. Salazar/Lubensky)			
			INAA (MURR)	2	(éch. Salazar/Lubensky)			
			Compilation	1	Assimilable à "Quiscatola-Yanurcu"			
			MacDonald <i>et al.</i> (1992)	Río Hondo	17	INAA (MURR)	2	
						INAA	15	Ba, La, Lu, Nd, Sm, U, Yb, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Zr, K, Na, Ca, As, Br, Mo, W
						(Washington University)	1	
						INAA (MURR)	1	Qualité médiocre pour la taille
						INAA (WU)	5	Qualité médiocre pour la taille
INAA (MURR)	1	Qualité médiocre pour la taille						
Compilation	1	Qualité médiocre pour la taille						
INAA (MURR)	1							
INAA (MURR)	1							
INAA (MURR)	1							
MacDonald <i>et al.</i> (1992)	"Popayán"	1	Compilation	1	Qualité médiocre pour la taille			

Tableau III-2 : Récapitulatif des données compositionnelles publiées ou communiquées sur les échantillons des sources d'Equateur et de Colombie. Les méthodes d'analyse utilisées sont spécifiées avec les éléments mesurés.

Pour les analyses réalisées au MURR une partie est reportée dans le tableau III-4.

provenant de la caldeira Chacana avec une localisation approximative de 0°30' S et 78°12' W. Cette obsidienne semble donc être assimilable aux dépôts de Quiscatola-Yanaurcu (figure III-3). L'échantillon "Popayán" est positionné approximativement à 2°25' N et 76°32' W, ce qui permet de le placer à proximité de la source Azafatudo. La description de cet échantillon donnée par MacDonald *et al.* (1992) correspond à celle des laves d'Azafatudo (Gnecco, comm. pers.). De plus la bonne correspondance entre les données de MacDonald *et al.* (1992) sur l'échantillon "Popayán" et celles de Gnecco *et al.* (1993) sur six obsidiennes d'Azafatudo conduit à considérer l'échantillon "Popayán" comme prélevé sur la source Azafatudo.

Les autres données n'ont pas fait l'objet de publications détaillées, les informations citées ici sont des communications personnelles de Michael D. Glascock (*Missouri University Research Reactor, MURR, Columbia, Missouri*) ou sont issues d'un rapport du MURR (Gnecco *et al.*, 1993) fourni après analyse. Ce rapport donne des mesures réalisées au MURR mais aussi à *Washington University* (Saint Louis, Missouri).

Il faut signaler que dans ce rapport Gnecco *et al.* (1993), une quatrième source "Sotará" est mentionnée. Cependant les quatre échantillons sont des pièces archéologiques (Gnecco, comm. pers.) prélevées sur le site archéologique de La Morelia (fouillé par H. Llanos) et seule leur composition chimique, différente des trois autres sources analysées, permet d'invoquer une quatrième source, inconnue. L'appellation "Sotará" est donc sans relation avec le volcan Sotará. Ces échantillons seront présentés avec les pièces archéologiques antérieurement étudiées (voir III.4.1.2.).

Quelques autres données sur des obsidiennes sont présentées dans des études anciennes (Stuter et Döring, 1928) et concernent des éléments majeurs mesurés dans les conditions d'alors. Ces données ne sont pas comparables aux données actuelles et ne sont donc pas utilisables. Elles permettent seulement de caractériser le matériau comme étant de composition rhyolitique. C'est pourquoi il n'est pas fait référence à ces analyses.

Le tableau III-3 reprend les échantillons géologiques analysés en Equateur et en Colombie en les regroupant par sources, faisant ainsi le bilan des échantillons analysés pour chacune d'elles. Ceci souligne le faible nombre d'échantillons par source. En effet seules deux d'entre elles sont bien représentées : Quiscatola-Yanaurcu (24 échantillons) et Río Hondo (17). Cependant celles-ci représentent des regroupements de différents affleurements parfois très éloignés les uns des autres. Par exemple pour Quiscatola-Yanaurcu, Chacachupa est situé à environ 15 km des trois autres affleurements. Ces obsidiennes sont donc associées à des événements volcaniques importants et/ou ayant subi une forte érosion. Ceci peut donner des "sources" complexes du fait de la difficulté de les circonscrire géographiquement ou de les considérer comme représentantes d'un seul événement. Ainsi, la source "Río Hondo", avec les nodules prélevés dans les dépôts des Ríos Hondo et Negro laisse en suspens la question des pseudo-tectites au nord des nappes d'ignimbrites.

Pour la source de Quiscatola-Yanaurcu les échantillons sont aussi dans l'ensemble caractérisés par un nombre limité d'éléments chimiques. En effet sur les 19 échantillons analysés

	Source	Nombre d'échantillons	Référence	Remarque
EQUATEUR	Mullumica	4	Bigazzi <i>et al.</i> (1992)	
		5	Asaro <i>et al.</i> (1994)	
		1	Glascocock (comm. pers.)	
		<b>10</b>		
	Callejones	2	Bigazzi <i>et al.</i> (1992)	
		2	Glascocock (unpub.)	
		<b>4</b>		
Quiscatola-Yanaurcu	3	Bigazzi <i>et al.</i> (1992)	Quiscatola, Yanaurcu, Rodeo Corrales	
	1	Glascocock (comm. pers.)	Quiscatola	
	19	Asaro <i>et al.</i> (1994)	Quiscatola, Yanaurcu, Rodeo Corrales, Chacachupa	
	1	MacDonald <i>et al.</i> (1992)	“Chacana” assimilable à “Quiscatola-Yanaurcu”	
	<b>24</b>			
El Tablón	<b>1</b>	Bigazzi <i>et al.</i> (1992)	Qualité médiocre pour la taille	
Potrerillos	1	Bigazzi <i>et al.</i> (1992)	Qualité médiocre pour la taille	
	3	Asaro <i>et al.</i> (1994)	“Yuyos” assimilable à “Potrerillos”	
	<b>4</b>			
Yurac Paccha	<b>1</b>	Bigazzi <i>et al.</i> (1992)	Qualité médiocre pour la taille	
COLOMBIE	Río Hondo	<b>17</b>	Gnecco <i>et al.</i> (1993)	
	Azafatudo	6	Gnecco <i>et al.</i> (1993)	Qualité médiocre pour la taille
		1	MacDonald <i>et al.</i> (1992)	“Popayán” assimilable à “Azafatudo”
	<b>7</b>			
Cargachiquito	<b>1</b>	Gnecco <i>et al.</i> (1993)	Qualité médiocre pour la taille	

Tableau III-3 : Bilan par source du nombre d'échantillons analysés par les auteurs mentionnés dans le tableau III-2.

par Asaro *et al.* (1994) seuls trois le sont sur plus de neuf éléments. Les analyses réalisées ont conduit à considérer les dépôts de Quiscatola, Yanaurcu, Rodeo Corrales, comme une seule source ayant la même composition chimique, tout comme le dépôt secondaire à Chacachupa (figure III-4), situé dans les systèmes de drainage en aval de Quiscatola-Yanaurcu.

Pour la troisième source par sa représentation en échantillons analysés (10), la coulée de Mullumica est présentée comme ayant une composition chimique hétérogène par Asaro *et al.* (1994) avec trois échantillons caractérisés par seulement neuf éléments chimiques (Asaro *et al.*, 1994). Les analyses de Bigazzi *et al.* (1992) confirment cette variabilité sur quatre autres échantillons. Cette source, bien définie sous forme d'une coulée, présente donc une composition variable qu'il serait nécessaire de cerner par un nombre significatif d'échantillons.

La dernière source fournissant des obsidiennes présentées comme aptes à la taille est celle de Callejones. Elle est décrite par Bigazzi *et al.* (1992) avec l'analyse de quatre échan-

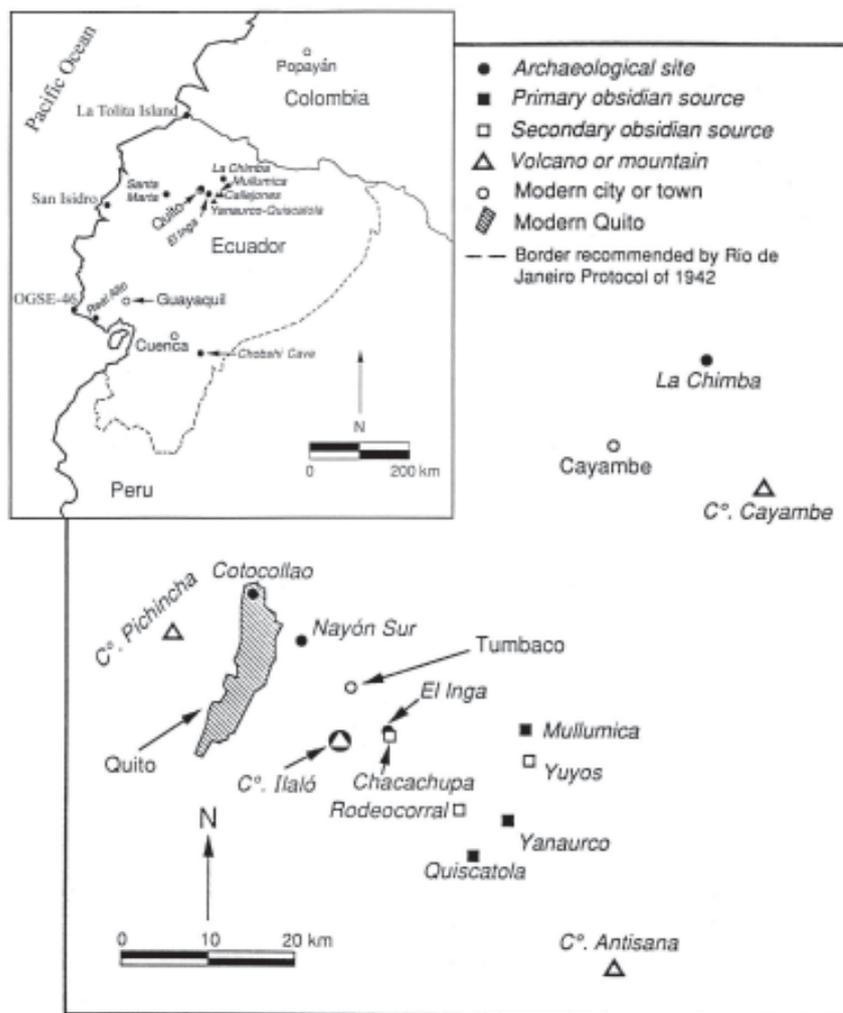


Figure III-4 : Positions des sites archéologiques et des affleurements d'obsidienne étudiés par Asaro *et al.* (1994) et Burger *et al.* (1994) (d'après Asaro *et al.*, 1994 et Burger *et al.*, 1994 ; modifié).

tillons, des données ont aussi été obtenues sur deux autres échantillons par M. D. Glascock (comm. pers.).

La dernière source étudiée est constituée d'obsidiennes retrouvées en dépôt secondaire au nord du volcan Potrerillos (figure III-4) en un lieu-dit appelé Yuyos. Ces obsidiennes sont à rattacher à celles décrites par Bigazzi *et al.* (1992) sur le sommet du volcan. Les obsidiennes de Yuyos sont elles aussi peu convenables pour la taille. Trois échantillons ont été analysés par XRF dont 1 en NAA. Leur composition est différente de celle des autres sources, et aucune des pièces archéologiques analysées par Asaro *et al.* (1994) et Burger *et al.* (1994) n'a présenté une composition s'en rapprochant.

Les échantillons de Yurac Paccha et El Tablón, tous deux avec des obsidiennes de qualité médiocre pour la taille, présentent des compositions différentes entre elles et différentes de celles des autres sources (Bigazzi *et al.*, 1992).

### III.3. Echantillons disponibles à Grenoble

#### III.3.1. Les échantillons reçus à Grenoble

Au cours de notre travail, nous avons pu réunir une série d'échantillons géologiques grâce aux collaborations et aux contacts avec les différents laboratoires travaillant sur l'Amérique du Sud afin de constituer une base de référence géologique. Ces échanges d'échantillons avec M. D. Glascock (Columbia, Missouri) et G. Bigazzi (Pise, Italie) nous ont permis de disposer d'aliquotes des sources équatoriennes provenant de leurs travaux respectifs (Bigazzi *et al.*, 1992 et 1997 ; Glascock, non publié).

Pour la Colombie, des échantillons de la source de Río Hondo nous ont été fournis par C. Gnecco (Popayán) parmi la collection constituée au cours de ses travaux de prospection. C. Gnecco nous a aussi confié d'une part, des échantillons provenant des collections du musée de Popayán qui sont des nodules d'obsidienne portant la mention "Popayán", dont l'origine n'est pas précisée, et d'autre part, un échantillon provenant d'un bloc de 30 kg d'obsidienne de très bonne qualité, fourni pour des expériences de taille par un prospecteur amateur. La provenance de ce bloc n'a pu être connue, mais il indique que de l'obsidienne massive est présente dans la région. Ces différents échantillons de provenances inconnues pourraient cependant mettre en évidence une ou plusieurs sources non encore repérées.

Des nodules de verre prélevés à proximité de la ville de Robles (au nord de La Balsa, figure III-3) par Victoria Mejia (INGEOMINAS, Cali) nous ont été envoyés. Ces nodules centimétriques correspondent aux calites décrites dans la région.

Les contacts établis par O. Dorighel au cours de missions de terrain (1995 et 1997)

ont permis de recevoir différents échantillons. Ainsi les contacts avec Peter Hall (Quito) ont permis l'accès à des échantillons issus de ses collections ou de travaux de terrain en cours. Deux échantillons de la source Quiscatola-Yanaurcu, dans la Cordillère Royale, nous ont été confiés pendant la mission de terrain de O. Dorighel en 1997. De plus, en 1998 nous a été envoyée une obsidienne provenant du sud-est du volcan Antisana dans la zone de la Sierra de Guamaní. Récoltée dans le Rífo Aliso, à une quinzaine de kilomètres au sud-est de l'Antisana, cette obsidienne est interprétée comme associée à une ancienne caldeira, dite "Chacana" (Hall, comm. pers.). Cet échantillon pourrait donc être associé à l'une des compositions de la zone, en particulier aux obsidiennes de Quiscatola-Yanaurcu qui appartiendraient, elles aussi, au volcanisme de la caldeira Chacana (Hall et Mothes, 1997). Le fragment disponible présente une qualité acceptable pour la taille. La localisation du prélèvement permet de définir la présence d'autres obsidiennes sur le flanc Est de la Cordillère Royale, auparavant limitée à la coulée de Callejones.

Un échantillon du flanc sud du volcan Cotopaxi a été fourni par Bernardo Beate (géologue indépendant, Quito) lors de la mission de terrain 1997.

Des aliquotes des cinq échantillons du volcan Cotopaxi datés par Bigazzi *et al.* (1997) nous ont été envoyés en 1998 pour analyse compositionnelle afin d'étoffer nos données sur le Cotopaxi et de compléter les analyses sur ces échantillons, datés par traces de fission, mais n'ayant pas fait l'objet d'analyse élémentaire.

### III.3.2. Echantillons prélevés par le groupe de Grenoble

Les missions de terrain réalisées par O. Dorighel ont permis d'obtenir des renseignements nouveaux ou complémentaires aux études antérieures. Les échantillons récoltés correspondent à des sources non étudiées auparavant, étoffant les échantillonnages disponibles afin d'avoir une vision plus représentative des sources déjà décrites. En effet le nombre d'échantillons disponibles et analysés par source est très faible dans la région alors que les études réalisées sur de grandes échelles, comme au Mexique ou aux Etats-Unis, laissent penser qu'il faut disposer d'au moins une douzaine d'analyses pour chaque source. Un nombre allant jusqu'à la centaine peut être souhaitable pour les sources étendues et complexes (Glascocock *et al.*, 1998).

#### *Equateur*

La mission de 1997 a permis de réaliser des travaux de terrain, certains en collaboration avec la mission en Equateur de l'ORSTOM (Michel Monzier et Claude Robin) engagée dans un programme d'étude des édifices volcaniques d'Equateur, dont un des aspects est la recherche des sources d'obsidienne.

La zone de la Cordillère Royale a été échantillonnée avec en particulier les coulées de Mullumica et de Callejones. La coulée de Mullumica a été échantillonnée en cinq points sur sa partie inférieure et en deux points sur sa partie supérieure (figure III-5). Les prélèvements

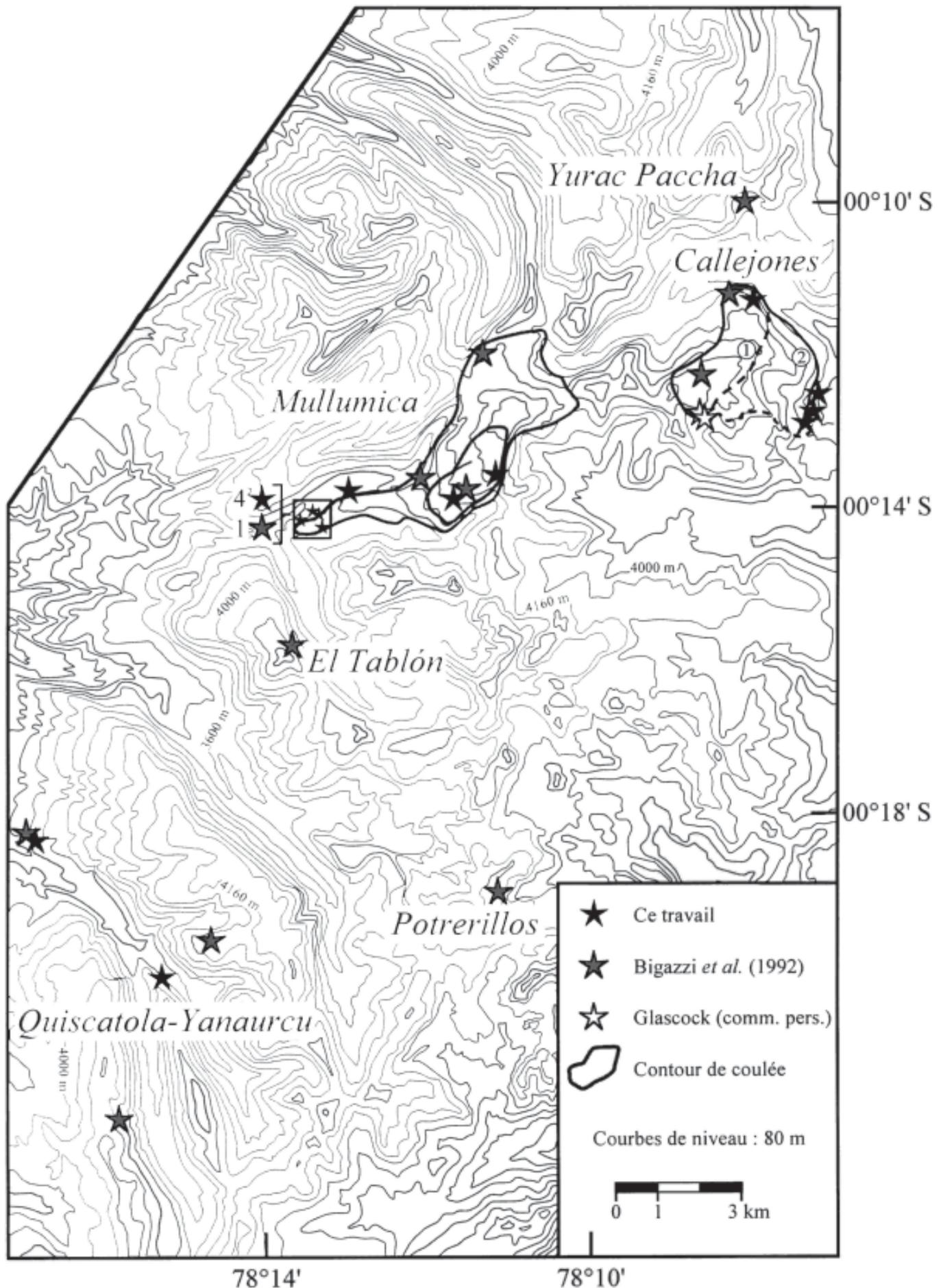


Figure III-5 : Carte topographique simplifiée de la région de la sierra de Guamaní avec la localisation des échantillons analysés. D'après les cartes topographique au 1/100 000 de l'Instituto Geografico Militar, Quito, Equateur, Sangolqui CTN-III-B-3993, Série J 621 et Pintag CTN-III-D-3992, Série J 621.

montrent que la qualité de l'obsidienne est variable selon les affleurements rencontrés, d'un verre "parfait" à une obsidienne aux qualités de taille moyennes. L'aspect des obsidiennes est lui aussi très variable, de gris très clair à noir ou rouge.

La coulée de Callejones a été échantillonnée en quatre points, en particulier sur son flanc Est. Ces points d'échantillonnage et les observations de terrain ont conduit à modifier le contour de la coulée de Callejones proposé par Bigazzi *et al.* (1992), en l'élargissant dans sa partie orientale (figure III-5). Pour la partie sud, non parcourue lors de la mission de terrain, un tracé probable est suggéré en fonction du relief. Comme pour la coulée de Mullumica, les obsidiennes ont des qualités variables, mais de l'obsidienne de très bonne qualité est présente.

Des prospections dans un Río de la zone ont été aussi réalisées pour rechercher des nodules qui pourraient provenir de structures érodées et non encore repérées. En deux points différents, de petits nodules centimétriques d'obsidienne ont été récoltés dans des dépôts fluviaux des rives du Río Guambi en aval de Mullumica.

Une prospection a aussi été conduite sur le volcan Cotopaxi pour récolter des échantillons sur cet édifice encore mal connu. Le parcours sur le flanc nord a permis d'échantillonner en cinq points de la Quebrada Colorada, parmi des dépôts pyroclastiques, de l'obsidienne d'une qualité acceptable pour la taille (figure III-6).

Les travaux de terrain de 1997 en Equateur ont montré la complexité du volcanisme de la Sierra de Guamaní et la nécessité de travaux approfondis dans cette zone. D'autre part l'échantillonnage du Cotopaxi montre que des obsidiennes peuvent être trouvées en dehors de la Sierra de Guamaní. Les travaux détaillés de terrain sur les massifs volcaniques sont encore à un stade de prospection et la poursuite des études des volcanologues de l'ORSTOM, sensibilisés à l'heure actuelle à notre problématique, pourrait conduire à la compréhension et à la découverte d'autres gisements d'obsidienne.

### **Colombie**

La mission de 1995 a permis la prospection de calices dans la région de Santander de Quilichao (figure III-3). Dans cette zone, des verres avaient été signalés par différents auteurs (voir III.2.1.2.), mais leur localisation et les descriptions de terrain étaient très incomplètes. Des dépôts ont été repérés et échantillonnés. Des analyses par ICP-AES réalisées par J. A. Barrat à Grenoble (Dorighel, 1995) ont confirmé une composition typiquement rhyolitique. Le matériel récolté est dans son ensemble de petites dimensions (< 5 cm), ce qui pourrait à priori laisser des doutes sur l'utilisation possible par les préhistoriques. Cependant des prospections sur des sites archéologiques découverts sur la zone (Bello Horizonte, figure III-3 ; Dorighel, 1995) ont livré des pièces en verre taillé, dont certaines dans des billes de verre comparables à celles récoltées.

D'autre part des échantillonnages ont été réalisés à proximité de Popayán dans les dépôts ignimbritiques recoupés par le Río Negro. Des nodules d'obsidienne de taille centimétrique ont été récoltés en place dans une matrice ignimbritique. Les obsidiennes de cette source, d'après une communication personnelle de C. Gnecco, présenteraient la même composition

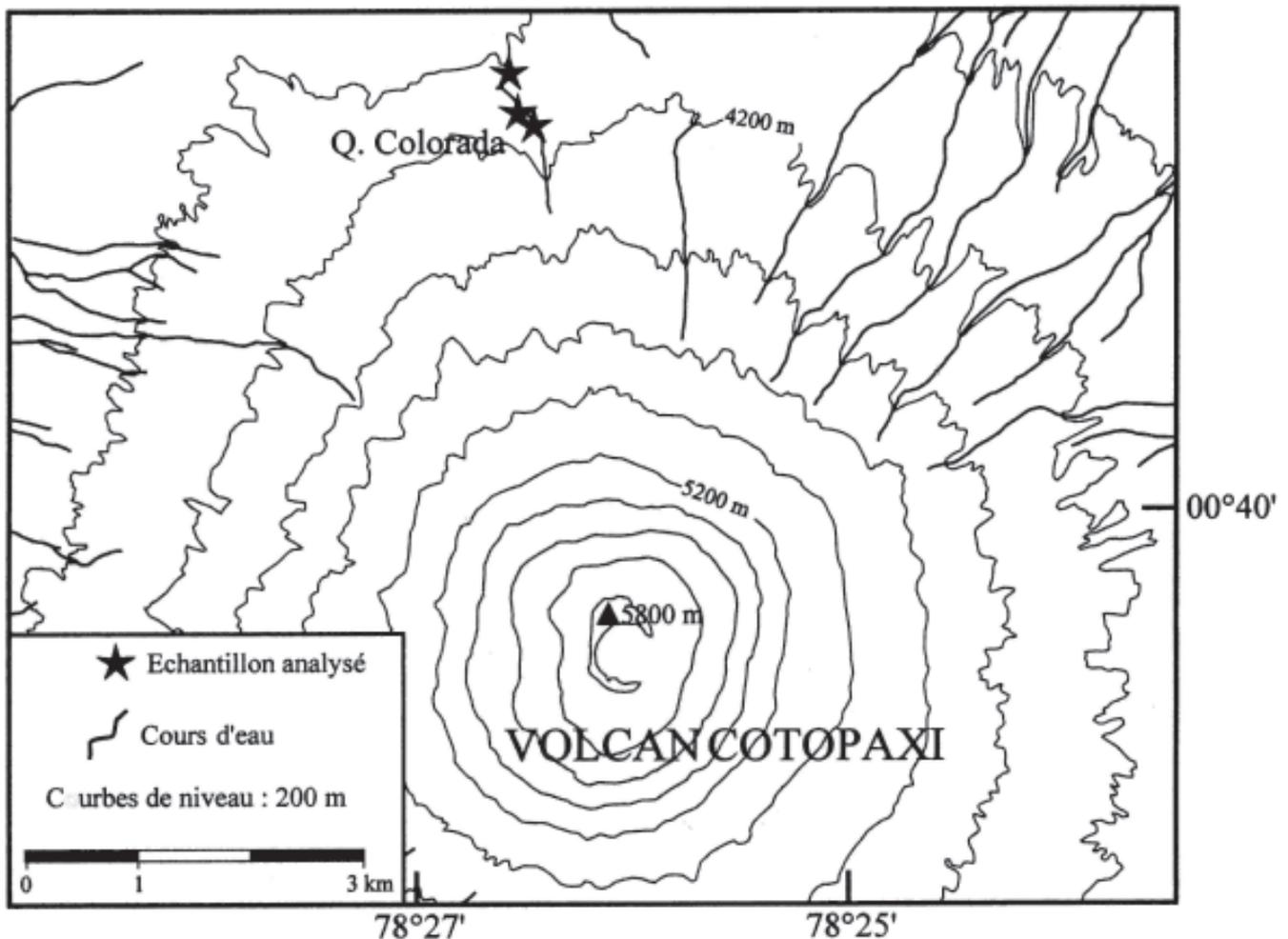


Figure III-6 : Carte topographique simplifiée du volcan Cotopaxi avec la localisation des échantillons analysés. D'après les cartes topographique au 1/50 000 de l'Instituto Geografico Militar, Quito, Ecuador, Sincholagua CTN-III-D3, Serie J 721 et Cotopaxi CTN-III-F1, Serie J 721.

chimique que celles de Río Hondo (selon des analyses de M. D. Glascock, MURR) prélevées plus en amont dans les dépôts recoupés par le Río Hondo. Cependant le rapport d'analyse du MURR sur les obsidiennes de Colombie ne mentionne qu'une source, nommée "Río Hondo" (Gnecco *et al.*, 1993).

La mission de 1997 a permis un retour sur la zone de Santander de Quilichao (figure III-3) et la découverte de nodules de plus grandes dimensions (jusqu'à 11x8x5 cm) prouvant que du matériel utilisable par les préhistoriques existait dans ces dépôts.

Les ignimbrites peuvent renfermer des nodules de verre massifs qui pourraient rendre compte de la présence des dépôts constatés dans la région de Santander de Quilichao. En se basant sur les travaux de Torres *et al.* (1995), montrant que les ignimbrites sont présentes aussi bien sur le flanc Est de la Cordillère que sur son flanc Ouest (figure III-3), une prospection a été réalisée sur les rives du Río Granates (figure III-3) recoupant les niveaux d'ignimbrites pour rechercher d'éventuels nodules de verre. Ces prospections se sont révélées positives et des verres massifs en nodules centimétriques ont été récoltés. Ces verres sont de moins bonne qualité pour

la taille que ceux repérés sur le flanc Ouest de la Cordillère (Río Hondo) ou plus au nord (calites). Mais cette qualité d'obsidienne correspond aux types de matériels de l'industrie lithique locale (site archéologique de La Morelia, observations personnelles). Bien que de qualité médiocre pour la taille, ces obsidiennes ont donc été exploitées, et ces dépôts présentent bien un intérêt pour les études de provenance.

Les dépôts ignimbriques présents sur une vaste étendue géographique semblent donc être étroitement liés aux sources et à la provenance des obsidiennes du sud de la Colombie. Les échantillons disponibles permettront de mieux cerner les compositions chimiques et les âges de ces dépôts ignimbriques, pour une meilleure compréhension de ces structures volcaniques et de leur importance pour les études de provenance.

Les tableaux A.III.1.1. et A.III.2.1.1 (annexe A.III.) donnent la liste des échantillons géologiques disponibles au laboratoire de Grenoble. Pour certaines sources, où des nodules de verre ont été prélevés, seuls ceux ayant fait l'objet d'analyses ont été référencés et sont mentionnés dans ce tableau.

## III.4. Les artefacts

### III.4.1. Les études antérieures

Comme cela a déjà été souligné, peu de travaux ont été effectués dans la zone Colombie/Equateur. Les analyses compositionnelles concernant des pièces archéologiques d'Equateur se trouvent dans les travaux d'Asaro *et al.* (1994), Burger *et al.* (1994), Glascock (non publié) et pour la Colombie dans un rapport interne du MURR (Gnecco *et al.*, 1993), et un article de Gnecco *et al.* (1998). De rares analyses sont mentionnées dans quelques travaux, comme chez Salgado *et al.* (1995) à propos d'un échantillon de La Bocana (Buenaventura, Colombie) analysé au MURR. Quant aux quatre analyses citées par Zeidler *et al.* (1994) sur le site de San Isidro, elles sont reprises dans Asaro *et al.* (1994).

Ceci correspond, pour les analyses élémentaires en Equateur, à 158 objets analysés sur 12 sites, et pour la Colombie 31 pour 5 sites (tableau III-4). Les techniques analytiques utilisées dans ces travaux sont celles déjà décrites pour les échantillons géologiques (voir tableau III-2).

Les analyses par traces de fission se trouvent dans les publications de Miller et Wagner (1981), Arias *et al.* (1986) et Marcos *et al.* (1997). Ces datations (âges plateau) concernent quatorze échantillons sur six sites équatoriens et un échantillon pour un site colombien (tableau III-5).

L'ensemble des sites concernés sont regroupés sur la figure III-4.

Référence	Site archéologique	Nombre total d'échantillons	Attribution		Remarque	
			Nombre	Source		
Asaro <i>et al.</i> (1994)	Cotocoliao	43	35	Mullumica		
	La Chimba	5	8	Quiscatola-Yanurcu		
	Quito 48B2		5	4	Inconnu ("La Chimba")	
				1	Inconnu	
	Nayón Sur	5	4	Mullumica		
	La Ponga	19	1	Quiscatola-Yanurcu		
	Santa Marta	6	5	Mullumica		
	Ilató		32	1	Quiscatola-Yanurcu	
				21	Mullumica	
	La Tolita	1	11	Quiscatola-Yanurcu		
				1	Mullumica	
Burger <i>et al.</i> (1994)	Chobshi Cave	11	5	Mullumica		
			3	Quiscatola-Yanurcu		
			2	Inconnu		
			1	Inconnu		
			1	Mullumica		
OGSE-46		17	1	Mullumica		
			16	Quiscatola-Yanurcu		
	El Inga	12	4	Mullumica		
			8	Quiscatola-Yanurcu		
Glascock (comm. pers.) El Inga (éch. Mayer-Oakes)		2	1	Mullumica		
			1	Quiscatola-Yanurcu		
Glascock (non pub.)	éch. Salazar/Lubensky	107		Sources ou artefacts ?		
	éch. Mayer-Oakes	97		Sources ou artefacts ?		
COLOMBIE	Salgado <i>et al.</i> (1995)	1	1	Callejones	Analyse Glascock	
	Gnecco <i>et al.</i> (1998)	1	1	Mullumica	Analyse Glascock	
	Gnecco <i>et al.</i> (1993)	San Juan River	24	24	Río Hondo	Analyse Glascock
		La Elvira	1	1	Río Hondo	Analyse Glascock
		San Isidro	4	4	Inconnu ("Sotara")	Analyse Glascock
	Morelia					

Tableau III-4 : Bilan par auteur et site archéologique des données compositionnelles publiées ou communiquées sur les artefacts d'Equateur et de Colombie avec les attributions proposées. Les méthodes d'analyse utilisées par les différents auteurs sont celles spécifiées dans le tableau III-2.

La plupart des analyses réalisées au MURR ne sont pas actuellement publiées. Seul le nombre total d'échantillons analysés est disponible sans précision sur leur nature (géologique ou archéologique). En l'absence de cette information nous ne pourrions prendre en compte ces données lors des discussions sur les nombres d'échantillons source ou artefact analysés. Le nombre total d'analyses est arbitrairement reporté seulement dans ce tableau.

Référence	Site archéologique, échantillon	Age corrigé* (Ma)
<i>Equateur :</i>		
Miller et Wagner (1981)	El Inga	1,72
	La Esperanza 078A	0,21
	Palmar 094D	2,01
	Palmar 094E	0,25
	Palmar 094M	0,29
	Palmar 094T	1,89
Arias <i>et al.</i> (1986)	proximité El Inga CH37A	2,09
	proximité El Inga CH37B	0,31
<i>Colombie :</i>		
Miller et Wagner (1981)	Cerro la Tefa	2,0

Tableau III-5 : Données géochronologiques disponibles sur les pièces archéologiques d'Equateur et de Colombie. Six âges plateaux supplémentaires ont été obtenus par G. Bigazzi sur les sites de Real Alto (2), Pechiche (1) et San Isidro (3) (Marcos *et al.*, 1997).

\* Age plateau ou âge corrigé par la méthode des diamètres (voir annexe A.I.1.)

	Référence	Nombre total d'échantillons	Attribution	
			Nombre	Source
EQUATEUR	Asaro <i>et al.</i> (1994)	116	90	Mullumica
			21	Quiscatola-Yanurcu
			4	Inconnu ("La Chimba")
			1	Inconnu
	Burger <i>et al.</i> (1994)	40	10	Mullumica
			27	Quiscatola-Yanurcu
1			Inconnu	
Glascok (comm. pers.)	2	1	Mullumica	
		1	Quiscatola-Yanurcu	
COLOMBIE	Salgado <i>et al.</i> (1995)	1	1	Callejones
	Gnecco <i>et al.</i> (1998)	1	1	Mullumica
	Gnecco <i>et al.</i> (1993)	29	25	Río Hondo
4			Inconnu ("Sotara")	

Tableau III-6 : Pour les données compositionnelles, bilan des attributions par source pour les différents auteurs (voir tableau III-4).

### *Equateur*

L'ensemble des corrélations entre sources et artefacts pour ces études sont basées sur un faible nombre d'échantillons géologiques qui ont été décrits en détail dans le paragraphe III.2.2.

Le tableau III-6 présente les artefacts du tableau III-4 en les regroupant selon les provenances qui leur ont été attribuées par les différents auteurs.

Les résultats des analyses élémentaires ont montré une prédominance de la source de Mullumica avec :

- 90 échantillons attribués sur 116 pour Asaro *et al.* (1994)
- 10 sur 40 pour Burger *et al.* (1994)
- 1 sur 2 pour Glascock (comm. pers.)

En l'absence de caractérisation compositionnelle, les datations par traces de fission permettent cependant de supposer cette source pour :

- 3 sur 6 pour Marcos *et al.* (1997)

La source de Quiscatola-Yanaurcu est considérée comme la source complémentaire avec :

- 21 échantillons attribués sur 116 pour Asaro *et al.* (1994)
- 27 échantillons attribués sur 40 pour Burger *et al.* (1994)
- 1 sur 2 pour Glascock (comm. pers. )

En l'absence de caractérisation compositionnelle, les datations par traces de fission permettent cependant de supposer cette source pour :

- 3 sur 6 pour Marcos *et al.* (1997)

Par leurs compositions, deux sources non identifiées sont mises en évidence par Asaro *et al.* (1994) sur le site de La Chimba. L'étude de Burger *et al.* (1994) sur onze pièces du site Chobshi Cave montre l'existence d'une source inconnue supplémentaire avec deux échantillons. Une troisième pièce présente une composition à l'écart des autres. Selon les auteurs celle-ci présente une ressemblance à la fois avec la source de Mullumica et celle de Callejones (non analysée dans ce travail), mais ils classent cette pièce comme "non attribuée" à cause de teneurs en K et Na qui ne correspondent pas à ces sources. Ce sont donc quatre sources inconnues qui sont révélées par les études compositionnelles.

Parmi les analyses traces de fission disponibles, certaines laissent supposer l'existence d'une source inconnue, avec deux échantillons ayant des âges de 0,25 Ma et 0,29 Ma sur le site de Palmar (Miller et Wagner, 1981), et un artefact récolté près d'El Inga avec un âge de 0,3 Ma (Arias *et al.*, 1986). D'autres données montrent des âges non reconnus pour des sources avec 2,01 Ma (Palmar, Miller et Wagner, 1981) et 2 Ma (artefact près d'El Inga, Arias *et al.*, 1986).

Les données traces de fission disponibles sont peu nombreuses, et ne sont généralement pas complétées par une caractérisation compositionnelle. Même s'il n'est alors pas possible d'en extraire une conclusion par rapport aux sources inconnues issues des analyses compositionnelles, les datations par traces de fission mettent en évidence l'existence d'au moins deux sources d'obsidienne "inconnues". Ceci souligne encore le caractère exploratoire des études de provenance dans la région, avec des sources, pas forcément marginales sur les sites où elles sont reconnues, qui restent à identifier.

### ***Colombie***

Le travail réalisé par C. Gnecco a porté aussi sur deux sites archéologiques avec des analyses réalisées au MURR : La Elvira (24 éch.) et San Isidro (1 éch.). L'ensemble de ces objets possède une composition "Río Hondo" et proviendraient donc de cette source.

Les quatre échantillons mentionnés dans le rapport Gnecco *et al.* (1993) avec une provenance "Sotará" sont des pièces archéologiques de La Morelia. Ces pièces sont en fait relatives à une source inconnue.

Un échantillon provenant d'un site côtier : San Juan River a été analysé au MURR par l'intermédiaire de C. Gnecco. Cet échantillon avait été classé comme provenant d'une source inconnue dans le rapport de Gnecco *et al.* (1993) pour être par la suite avec la diversification de la banque de donnée du MURR rattaché à la source de Mullumica (Gnecco *et al.*, 1998).

Un autre échantillon côtier du site de la Bocana (Buenaventura) est attribué par une analyse du MURR à la source de Callejones (Salgado *et al.*, 1995).

D'autre part, en l'absence d'analyse élémentaire sur les échantillons étudiés par Miller et Wagner (1981) et de données géochronologiques sur les obsidiennes de Colombie, un échantillon du site de Cerro la Tefa (Cali, Colombie) daté à 2 Ma (âge corrigé), ne permet pas d'invoquer une des sources actuellement connues.

### ***Bilan***

Dans leurs conclusions Asaro *et al.* (1994) et Burger *et al.* (1994) considèrent que les gîtes d'obsidienne de Mullumica et Quiscatola-Yanaurcu ont été les principales sources exploitées par les préhistoriques en Equateur. Cependant comme cela est souligné par Glascock (1994), le nombre de pièces étudiées sur la zone, en particulier le peu d'échantillons géologiques, laisse supposer que le problème reste encore largement ouvert. Les sources inconnues dont l'existence a été inférée montrent que d'autres sources d'obsidienne ont été utilisées dans certaines régions (Chobshi Cave au sud de l'Equateur, et La Chimba près de Quito, voir figure III.4.). D'un autre côté, ces sources inconnues n'ont pas été exploitées marginalement en Equateur comme en Colombie. Par exemple les cinq pièces analysées pour le site de La Chimba (Equateur) relèvent de deux sources inconnues, et les quatre pièces du site de La Morelia (Colombie) proviennent aussi d'une source inconnue.

### III.4.2. Les sites étudiés : contexte archéologique et échantillonnage des artefacts

Sur la zone étudiée, Equateur et sud-ouest de la Colombie, nous allons utiliser la périodification chrono-culturelle équatorienne. Celle-ci se divise en quatre périodes principales : le Paléoindien (ou pré-céramique), le Formatif, les Développements Régionaux et l'Intégration.

Le Paléoindien (environ 10 000-3 500 BC) peut s'apparenter au Paléolithique supérieur européen. Il est caractérisé par des petits groupes itinérants de chasseurs-cueilleurs qui se déplacent essentiellement en raison des contraintes nutritionnelles et/ou climatiques. Ces groupes humains occupent principalement les hauts-plateaux andins à des altitudes entre 3 000 et 4 500 m. L'utilisation de l'obsidienne est attestée pour des sites datant de 9 000/10 000 BP, qui sont cependant peu nombreux. L'espace occupé se situant dans les cordillères où se trouvent aussi les sources d'obsidienne, celle-ci circulerait assez peu, son utilisation serait essentiellement locale.

Le Formatif, entre environ 3 500 av. J.-C. et environ 500 av. J.-C., est assimilable au Néolithique européen, avec des étapes fondamentales dans les processus d'évolution des sociétés préhispaniques. Il correspond à la disparition des communautés de chasseurs-cueilleurs qui avaient une relation au milieu prioritairement liée à une logique de subsistance, puis l'avènement des premières communautés sédentaires et agricoles (cultivateurs-éleveurs). C'est aussi l'apparition de la céramique. L'occupation du territoire n'est plus essentiellement limitée aux zones d'altitude. L'obsidienne se retrouve alors sur des sites de la côte Pacifique, à grande distance des sources potentielles, les échanges à grande échelle apparaissent.

Les Développements Régionaux (env. 300 av. J.-C. à 800 A. D.) poursuivent l'évolution avec l'apparition de conglomérats urbains. C'est l'instauration de structures sociales centralisées et fortement hiérarchisées avec le développement de nombreuses cultures différant selon les régions. Avec l'apparition de "marchands-navigateurs" les échanges s'amplifient encore. C'est aussi pour l'obsidienne l'apogée de son utilisation, en quantité et en distribution, qui couvre alors l'ensemble du territoire.

La dernière période, l'Intégration (800 A. D. à 1 526 A. D.), précède l'arrivée des premiers espagnols et l'anéantissement des cultures locales. Cette période possède la particularité d'être parfois documentée par les récits des chroniqueurs accompagnant les colons. Les sociétés s'urbanisent fortement et entreprennent de vastes aménagements du territoire pour l'exploitation du milieu (agriculture) ou pour les communications (routes). Une large partie de l'Equateur est, tardivement, sous la domination de l'empire Inca. Pour l'obsidienne, son utilisation diminue peu à peu jusqu'à devenir marginale.

La liste des échantillons analysés est donnée dans le tableau A.III.1.2. (annexe A.III.). Les noms des sites archéologiques sont cités ainsi que les archéologues ayant confié les pièces, avec leur attribution culturelle. La figure III-1 donne la localisation des sites.

Notre échantillonnage, avec une large part de sites représentatifs de la période des Développements Régionaux, rend compte de l'apogée de l'utilisation de l'obsidienne pour cette période. Le paléo-indien est seulement représenté avec le site colombien de San Isidro, totalement pré-céramique (daté vers 10 000 BP ; Gnecco, comm. pers.) et celui de La Elvira, qui présente plusieurs composantes culturelles (daté entre environ 10 000 et 4 000 BP ; Gnecco, comm. pers.) et pour lequel, en raison des dépôts archéologiques qui ont été remaniés, il est difficile de situer chronologiquement les pièces analysées.

Du point de vue géographique, les sites se répartissent préférentiellement sur certains secteurs. Avec principalement (figure III-1) la côte Pacifique, du sud de la Colombie au sud de l'Equateur, le corridor inter-andin (vallée de Quito), la vallée du Cauca en Colombie, et le bassin de Guayas (La Cadena, Equateur).

Cet échantillonnage permet donc d'appréhender les échanges d'obsidienne sur un large intervalle de temps et sur une vaste zone géographique. La plupart des objets proviennent de fouilles terminées, peu de projets archéologiques existent actuellement en Colombie et en Equateur, limitant ainsi l'accès à des informations complémentaires.

Pour l'interprétation de nos résultats et leur intégration à la problématique de la circulation de l'obsidienne en Equateur et au sud de la Colombie, nous nous contenterons de citer quelques constatations sommaires, un traitement plus en détail de cette question faisant l'objet de la thèse de O. Dorighel en cours de préparation (Université Paris I-Sorbonne).

## III.5. Résultats

### III.5.1. Les sources

Les artefacts de Colombie et d'Equateur ont été analysés par PIXE pour respecter l'exigence d'analyses non destructives sur une partie d'entre eux (voir indications dans le tableau A.III.1.2.). Pour disposer d'une base de comparaison homogène entre compositions de pièces archéologiques et de sources, nous avons en premier lieu analysé par PIXE les sources à notre disposition. Cependant, comme les sources de la région sont souvent caractérisées par peu d'échantillons et d'éléments chimiques il s'est avéré important de posséder des données plus complètes pour étayer les connaissances disponibles. Les analyses PIXE nous donnent accès à un nombre limité d'éléments (13 majeurs et traces, voir II.1) avec en particulier l'absence de certains des éléments réputés importants pour la caractérisation des obsidiennes comme les terres rares. Afin d'apporter un maximum d'informations sur la caractérisation des sources de la région nous avons donc complété les mesures PIXE par des analyses ICP-AES et ICP-MS, ces dernières approches étant à l'heure actuelle souvent citées comme des méthodes de référence pour les caractérisations compositionnelles (Kane *et al.*, 1995 ; Potts, 1998).

Pour l'interprétation des données PIXE et ICP-AES/ICP-MS, comme ces méthodes n'analysent pas toujours les mêmes éléments, des diagrammes différents seront utilisés pour s'adapter au spectre d'éléments mesurés.

### *III.5.1.1. Mesures PIXE*

#### ***Echantillons analysés***

Les analyses PIXE ont porté sur 33 échantillons géologiques d'Equateur et 9 de Colombie. Le détail des données analytiques est fourni dans le tableau A.III.1.1 (voir en annexe). Les données présentées sont les moyennes sur les trois analyses effectuées en trois points différents de chaque échantillon.

Nous avons analysé l'ensemble des aliquotes disponibles pour les sources équatoriennes de Mullumica (12 échantillons), Callejones (8), Quiscatola-Yanaurcu (6), El Tablón (1), Yurac Paccha (1) et Potrerillos (1). Pour d'autres sources seuls certains échantillons ont été analysés sur des critères de qualité des verres disponibles. En effet, certaines obsidiennes ne présentent pas une homogénéité macroscopique suffisante pour laisser penser qu'une analyse ponctuelle par PIXE puisse être significative de la composition du matériel. C'est le cas des obsidiennes du Cotopaxi où seuls deux des neuf échantillons disponibles ont été analysés par PIXE. Il en est de même pour l'ensemble des échantillons colombiens du Río Granates (4) qui n'ont pas fait l'objet d'une analyse PIXE.

Pour certaines sources où l'obsidienne se trouve sous forme de nodules, même s'ils sont disponibles en nombres importants, seuls un ou quelques-uns ont été retenus, pris au hasard. C'est le cas, en Colombie, des affleurements de Río Hondo (3 analysés), Río Negro (1) et des dépôts de calites (2), mais aussi de deux échantillons prélevés dans le Río Guambi (Equateur) afin de tester l'éventuelle présence d'une nouvelle composition chimique dans la Sierra de Guamaní.

D'autre part, ont été aussi analysés par PIXE deux des échantillons provenant du musée de Popayán portant la mention "Popayán" (références POP 1a et 1b) et une aliquote du bloc de 30 kg de provenance inconnue remis à C. Gnecco (Popayán, référence XPOP). Ceci est destiné à rechercher la présence d'une nouvelle source dans le sud de la Colombie.

#### ***Les discriminations obtenues***

Les compositions obtenues nous montrent sur le diagramme triangulaire CaO-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figure III-7) que l'ensemble des échantillons géologiques analysés présentent un caractère peralumineux. Trois échantillons s'écartent du groupe principal, les deux

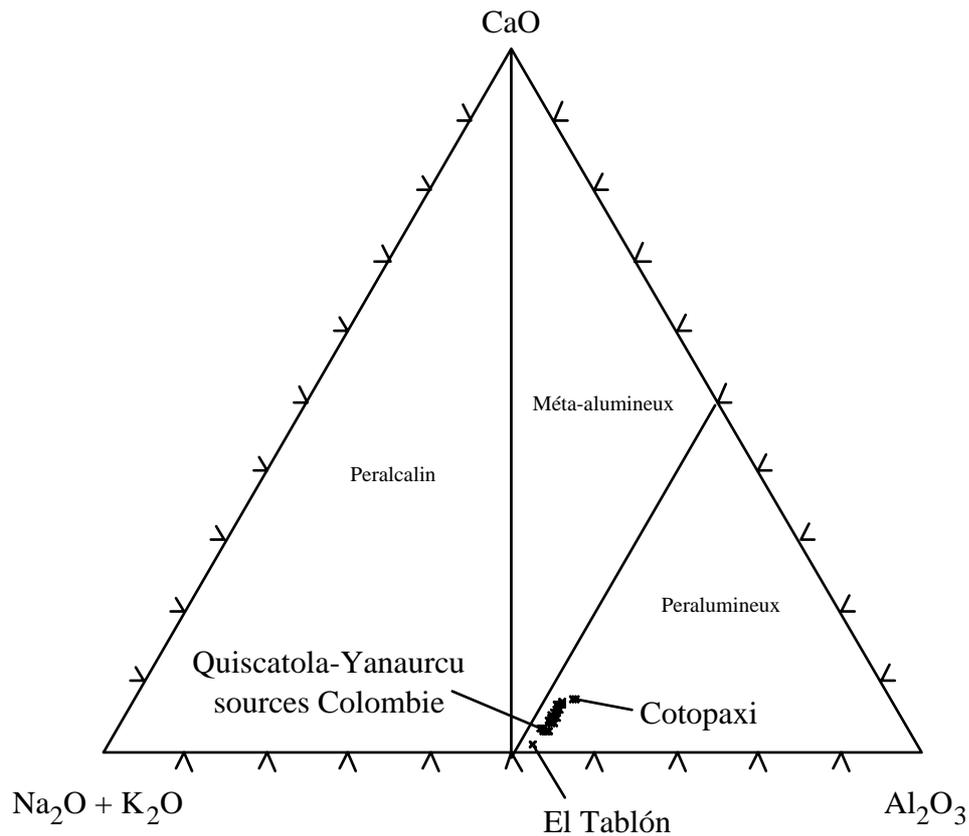


Figure III-7 : Diagramme triangulaire CaO-(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant les échantillons des sources colombiennes et équatoriennes analysés par PIXE. Deux échantillons du Cotopaxi et l'échantillon d'El Tablón s'individualisent sur ce diagramme. Une faible différence existe aussi pour les échantillons de Quiscatola-Yanaurcu et les sources colombiennes.

échantillons du Cotopaxi (CTX 2 et 3) avec des teneurs en Ca plus fortes et K plus faibles, et l'échantillon d'El Tablón, plus pauvre en Ca. Cette discrimination, déjà possible sur ce type de diagramme triangulaire se retrouvera sur des diagrammes binaires. Nous pouvons aussi remarquer une faible séparation des échantillons de Quiscatola-Yanaurcu et des sources colombiennes.

Parmi les 13 éléments chimiques dosés sur l'ensemble des échantillons de Colombie et d'Equateur (Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr et Zr) certains ne présentent pas un caractère discriminant prononcé, c'est-à-dire une variation notable d'un "type" d'échantillon à l'autre. C'est le cas en particulier du Ga présent à de faibles teneurs (environ 15 ppm) et montrant un écart de seulement 6 ppm entre les teneurs extrêmes des échantillons géologiques analysés (voir données analytiques tableau A.III.1.1).

L'ensemble des autres éléments associés deux à deux dans des diagrammes binaires sont susceptibles d'apporter une discrimination entre sources. Les figures III-8 à III-14 présentent sept de ces diagrammes binaires permettant de visualiser les caractéristiques des différentes sources.

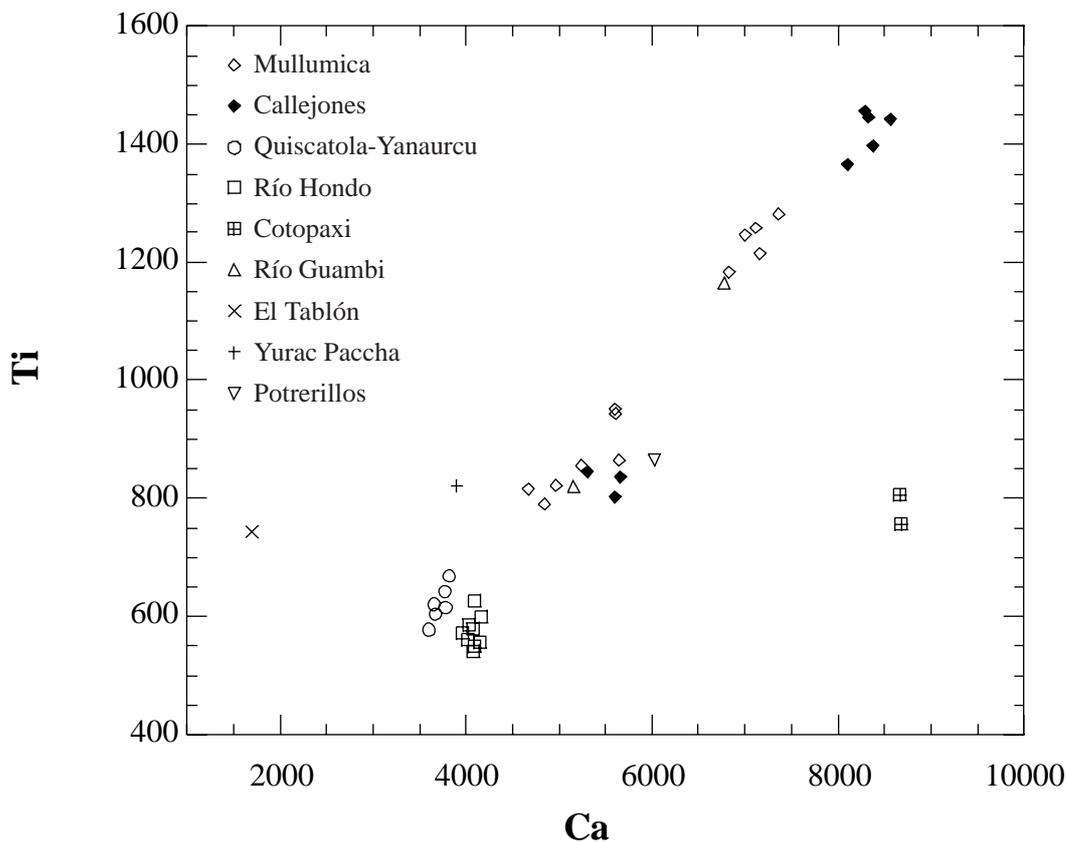


Figure III-8 : Diagramme Ca vs. Ti pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

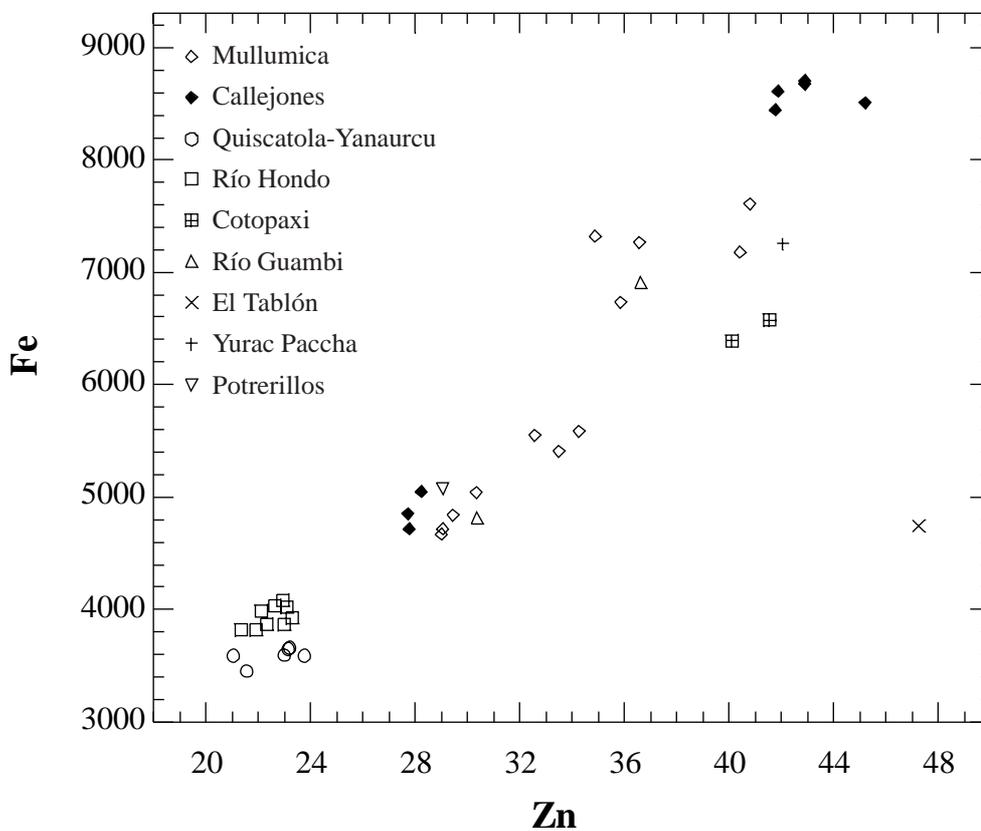


Figure III-9 : Diagramme Zn vs. Fe pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

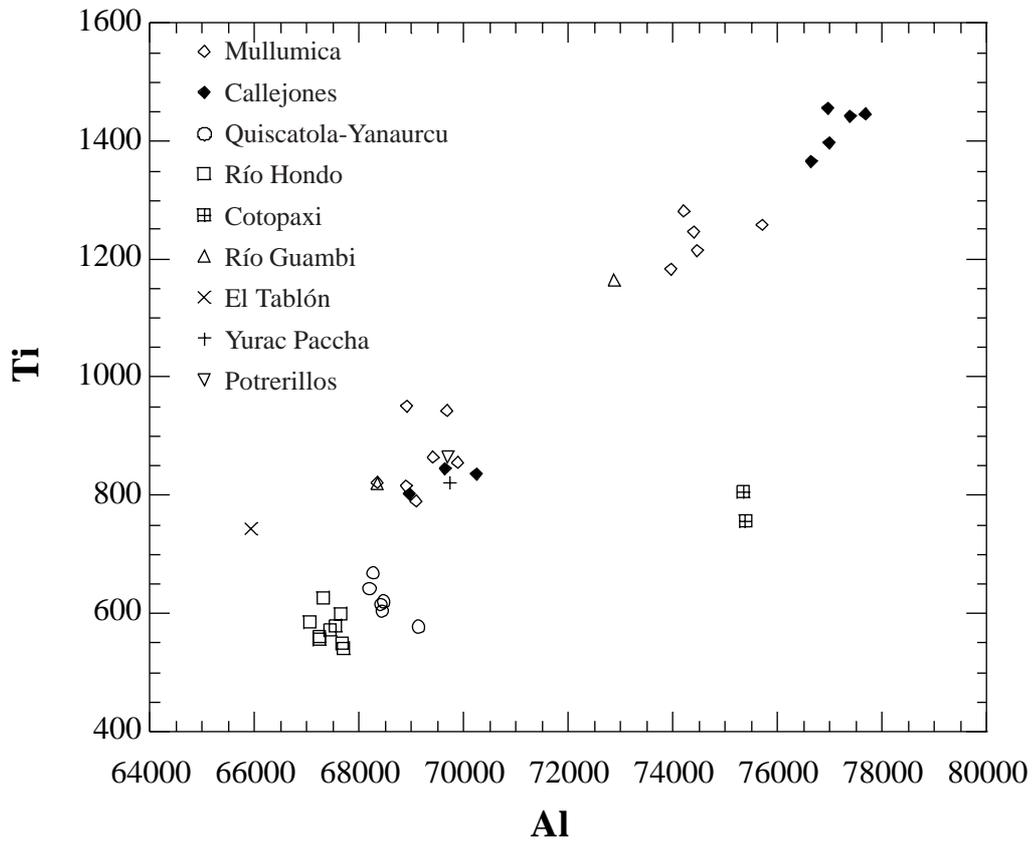


Figure III-10 : Diagramme Al vs. Ti pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

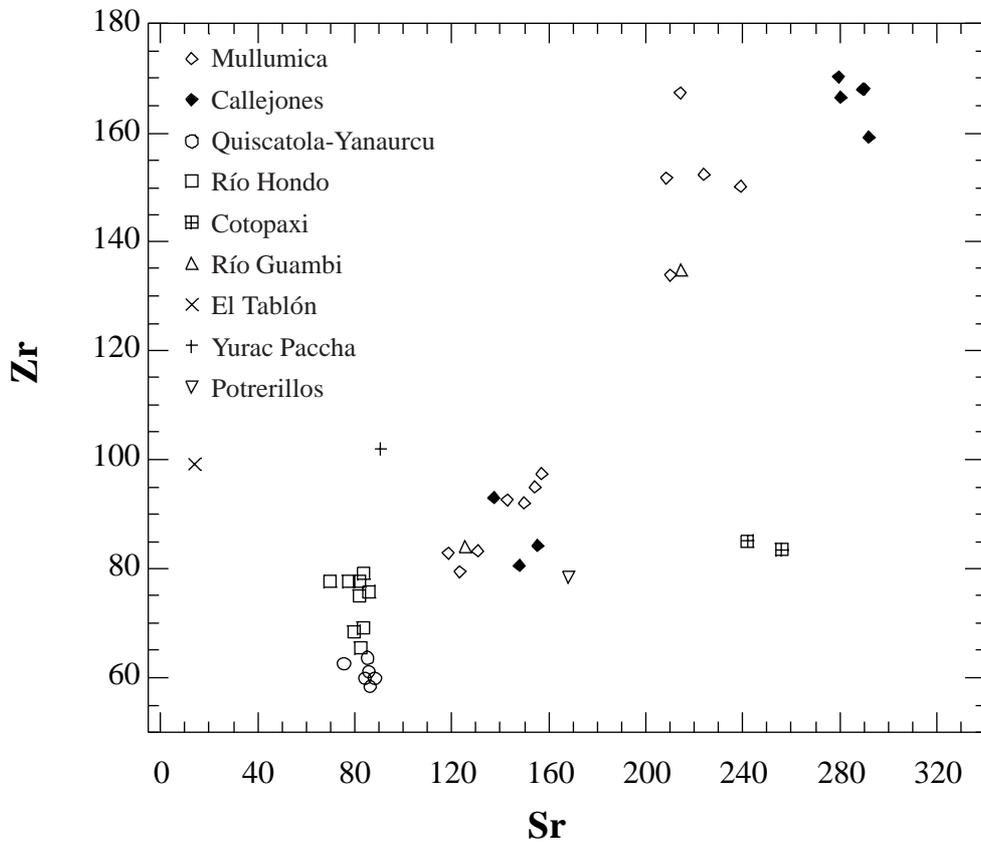


Figure III-11 : Diagramme Sr vs. Zr pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

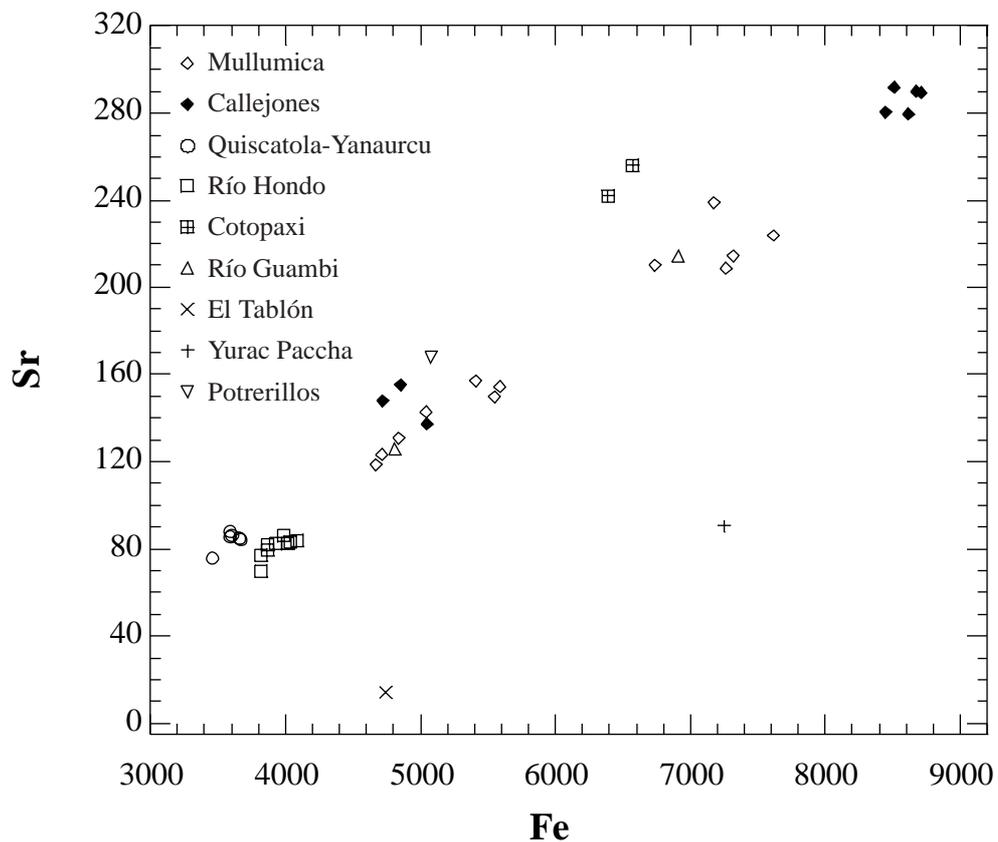


Figure III-12 : Diagramme Fe vs. Sr pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

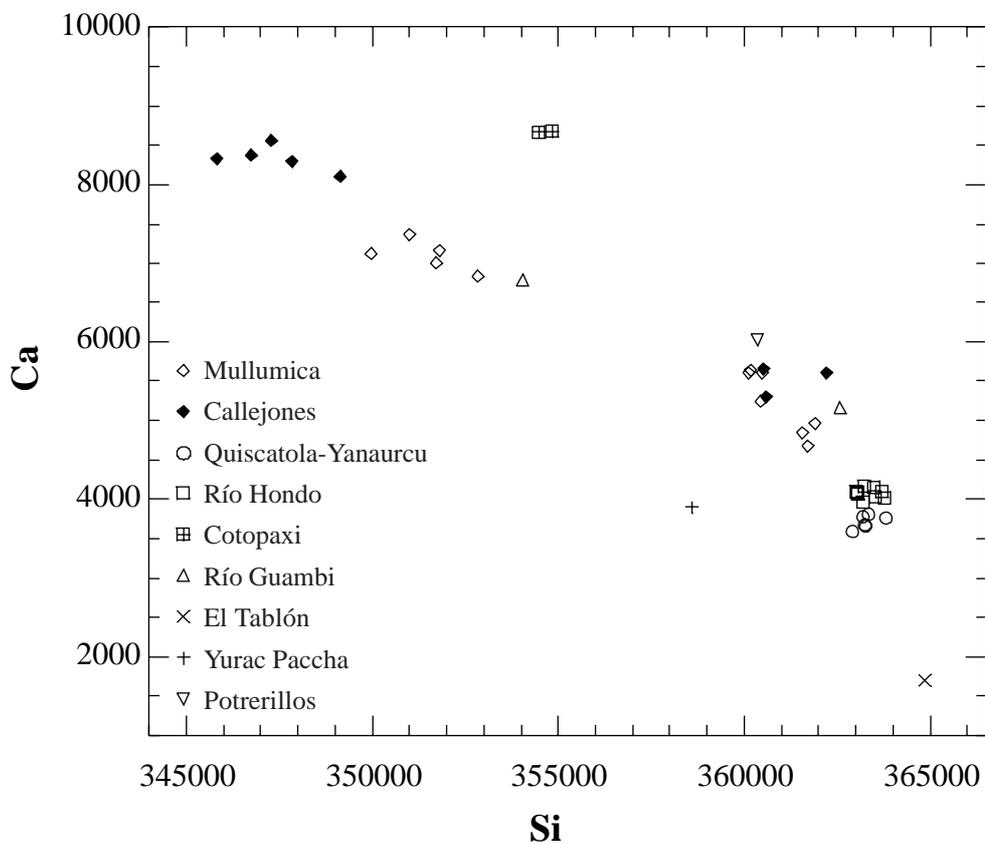


Figure III-13 : Diagramme Si vs. Ca pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

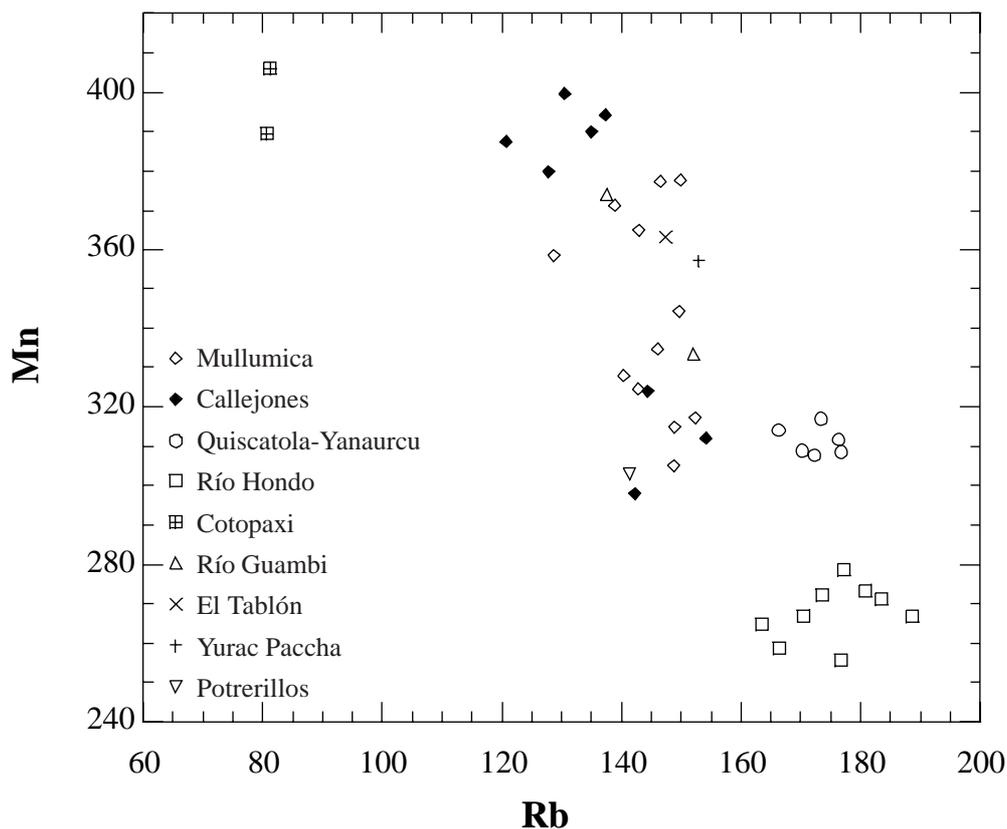


Figure III-14 : Diagramme Rb vs. Mn pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

Les deux échantillons du Cotopaxi s'individualisent clairement sur plusieurs diagrammes comme Si vs. Ca, Al vs. Ti, Sr vs. Zr et Rb vs. Fe. De nombreux éléments permettent donc de différencier les échantillons de la Quebrada Colorada du volcan Cotopaxi des autres sources.

Les groupes Río Hondo et Quiscatola-Yanaurcu ne s'individualisent que sur quelques diagrammes pour lesquels un élément chimique réalise l'essentiel de la discrimination : par exemple, les couples Rb vs. Mn (avec le manganèse), Al vs. Ti (avec l'aluminium) et Fe vs. Sr (avec le fer). Le diagramme Sr vs. Zr, semble aussi présenter une discrimination en zirconium, mais trois échantillons du groupe Río Hondo ont une composition en Zr proche de celles du groupe Quiscatola-Yanaurcu. Le groupe Río Hondo rassemble les échantillons de Río Hondo/Río Negro, mais aussi les deux échantillons de calites, les deux échantillons du musée de Popayán et l'échantillon XPOP. Nous avons donc une seule composition chimique pour l'ensemble des échantillons colombiens, rassemblés sous le nom de "source Río Hondo".

Deux groupes n'ont qu'un représentant, avec respectivement les échantillons de Yurac Paccha et El Tablón, qui s'individualisent sur les diagrammes Fe vs. Sr ou Si vs. Ca. Ces sources ne sont pas suffisamment représentées, mais il semble qu'il soit possible de les individualiser facilement.

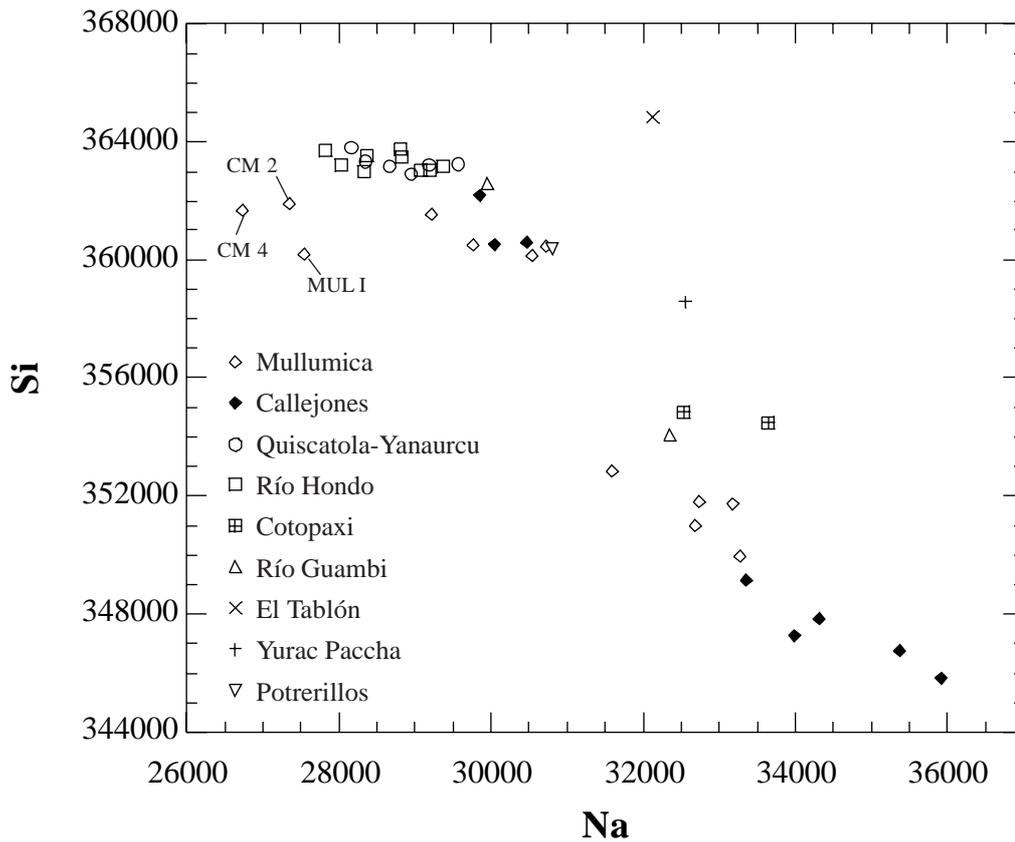


Figure III-15 : Diagramme Na vs. Si pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

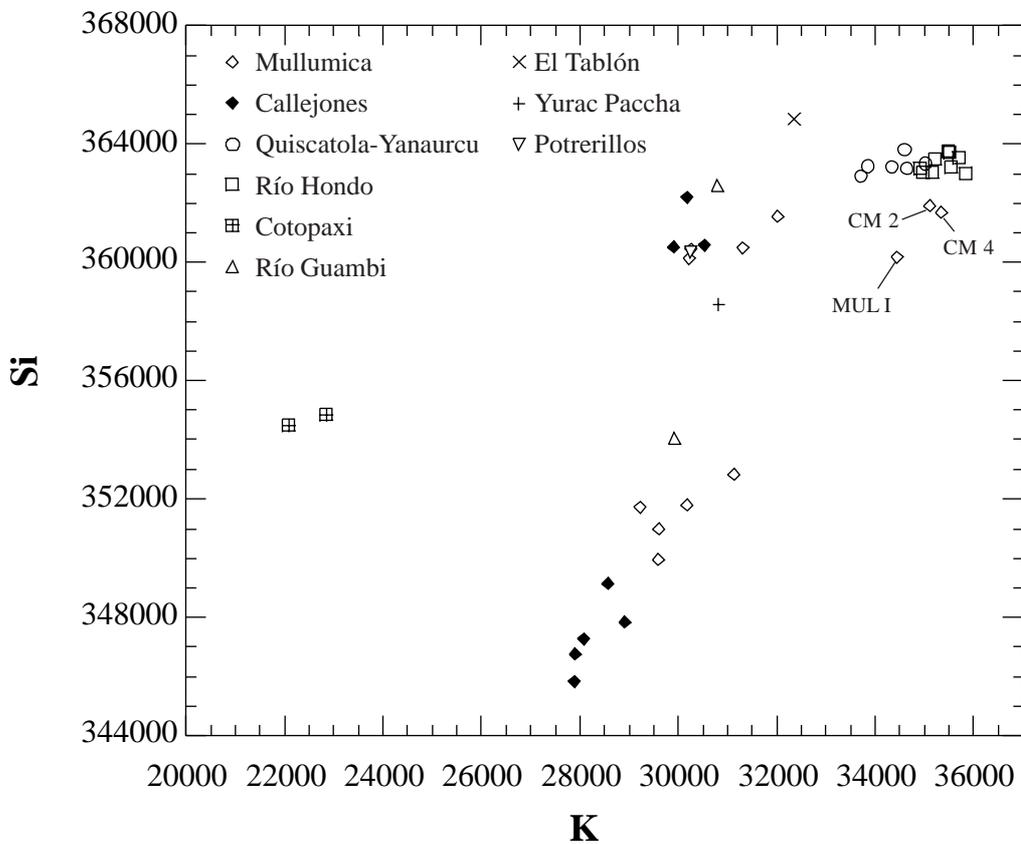


Figure III-16 : Diagramme K vs. Si pour les échantillons de sources analysés en PIXE (teneurs en ppm).

Les échantillons restant, douze de la coulée de Mullumica, huit de Callejones, un de Potrerillos et les deux nodules du Río Guambi, comme le montrent les diagrammes présentés, ne semblent pas différenciables sur la base des éléments chimiques dosés.

La coulée de Mullumica et celle de Callejones présentent une composition hétérogène. Certains éléments chimiques semblent séparer en deux groupes distincts les échantillons analysés. Ceci est par exemple visible sur les diagrammes Si vs. Ca et Sr vs. Zr. Les diagrammes Fe vs. Sr et Al vs. Ti montreraient même trois groupes. Si cinq des échantillons de Callejones semblent s'individualiser, trois d'entre eux (OYA 1, 2 et 3) sont systématiquement proches des échantillons de Mullumica. Les compositions de Callejones et Mullumica montrent des variations corrélées entre éléments, dont le continuum n'est pas complètement mis en évidence par le nombre d'échantillons analysés. Les séparations ne sont pas caractéristiques de l'une ou l'autre coulée, ou d'une partie d'entre elle (Mullumica, coulée supérieure et inférieure).

Pour trois échantillons de Mullumica (MUL I, CM 2 et 4), deux éléments chimiques, K et Na, montrent un comportement particulier (figures III-15 et III-16, Na vs. Si et K vs. Si). En effet pour ces deux seuls éléments, ces trois échantillons s'écartent nettement du groupe Mullumica/Callejones. Ils présentent un enrichissement en potassium et un appauvrissement en sodium. Nous pourrions remarquer plus loin avec les mesures ICP-AES sur ces échantillons le même type de comportement. Ceci pourrait être interprété comme une altération météorique avec apport de K et lessivage de Na. Cependant, ces verres sont macroscopiquement de très bonne qualité et les aliquotes analysées sont des fragments extraits de blocs décimétriques. Cette caractéristique chimique pourrait donc être intrinsèque au matériel analysé.

Les deux échantillons du Río Guambi, bien que de composition différente, sont dans la tendance de la composition de Mullumica/Callejones. Ces nodules en dépôt secondaire à l'Est de la Sierra de Guamaní sont donc à interpréter comme pouvant venir de l'une des deux coulées.

L'échantillon du volcan Potrerillos ne semble pas se différencier de la composition Mullumica/Callejones d'après les diagrammes élément/élément. Avec des diagrammes utilisant des rapports d'éléments, comme Ti/Zr vs. Sr/Zr (figure III-17, pour les échantillons de Mullumica/Callejones, Río Guambi et Potrerillos), on observe cependant qu'il peut s'écarter du spectre compositionnel de Mullumica/Callejones. Nous pouvons aussi remarquer que la faible quantité et la qualité médiocre pour la taille des obsidiennes de Potrerillos, dans une zone où les obsidiennes de qualité abondent, laissent supposer que cette source ne doit pas avoir eu une réelle importance en termes d'exploitation préhistorique.

## ***Bilan***

Sur la base des analyses PIXE, nous pouvons donc discriminer les échantillons des sources de Río Hondo, Quiscatola-Yanaurcu, El Tablón, Yurac Paccha et Potrerillos au moyen de différents diagrammes binaires convenablement choisis. Par contre, pour les sources de Mullumica et Callejones, les données PIXE ne nous permettent pas de séparer les compositions de l'une et l'autre coulées. La composition hétérogène de Mullumica est "sécante" avec celle de Callejones qui s'avère elle aussi hétérogène.

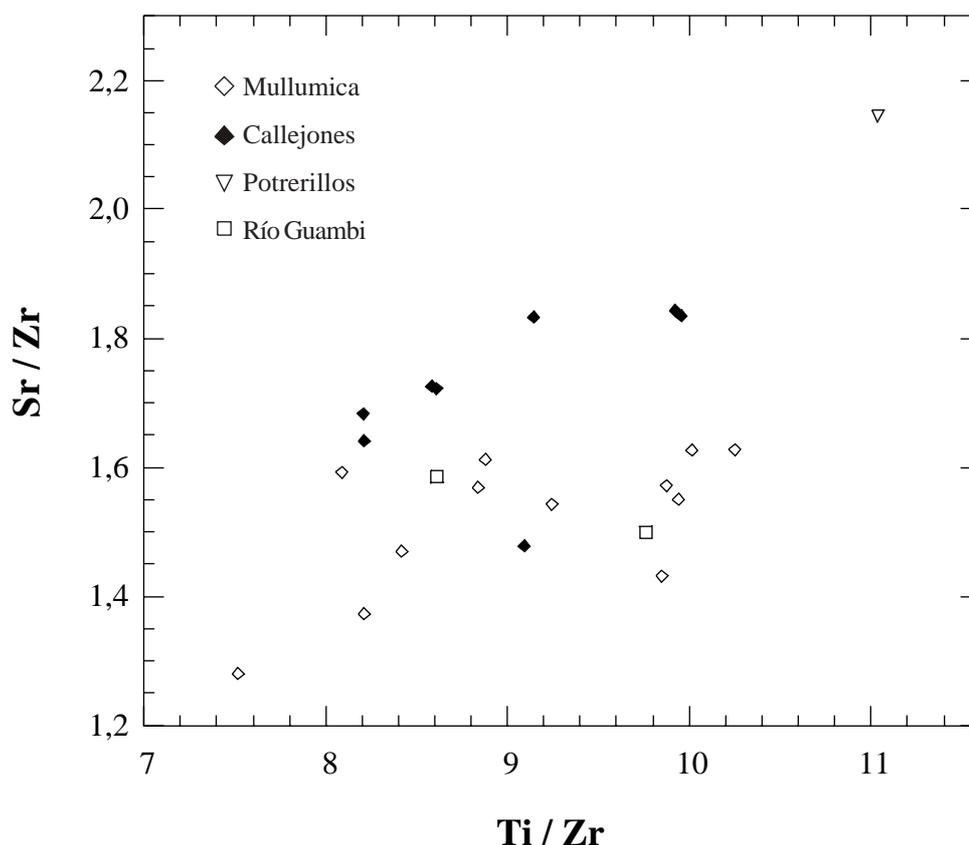


Figure III-17 : Diagramme Ti / Zr vs. Sr / Zr pour les échantillons de Mullumica, Callejones, Río Guambi et Potrerillos analysés en PIXE.

Les analyses des échantillons du Río Guambi dans la sierra de Guamaní, ou en Colombie ceux du musée de Popayán et l'échantillon XPOP, n'ont pas mis en évidence de compositions nouvelles, ils sont respectivement rattachés à Mullumica/Callejones (Río Guambi) et à Río Hondo (échantillons colombiens).

### III.5.1.2. Mesures ICP-AES et ICP-MS

#### *Echantillons analysés*

Les mesures ICP-AES et ICP-MS ont été réalisées sur un plus grand nombre d'échantillons géologiques : 38 d'Equateur et 15 de Colombie. Les tableaux A.III.1.1. et A.III.2.1.1. (annexe A.III.) rendent compte du type d'analyse, PIXE et/ou ICP réalisée. Les données analytiques sont fournies dans le tableau A.III.2.1.1. (annexe A.III.). Suivant les échantillons, les mesures ont été obtenues avec des protocoles expérimentaux différents, signalés pour chacun des échantillons et décrits dans le chapitre II (II.2.) ; cependant comme discuté dans le paragraphe II.3., nous obtenons des résultats comparables.

Comme en PIXE nous avons analysé l'ensemble des échantillons disponibles de Mullumica (12 échantillons), Quiscatola-Yanaurcu (6), Callejones (8), El Tablón (1), Yurac

Paccha (1) et Potrerillos (1). Une sélection plus importante de quatre échantillons a été choisie pour chacun des dépôts de Río Hondo, Río Negro et de calites, avec des échantillons parfois différents de ceux analysés en PIXE. Parmi les onze échantillons disponibles du Cotopaxi, huit ont été analysés par ICP-AES et -MS : trois de la collection de Grenoble et cinq échantillons supplémentaires venant de l'étude géochronologique de Bigazzi *et al.* (1997). Ces échantillons ne présentaient pas une homogénéité macroscopique satisfaisante pour penser qu'une analyse ponctuelle par PIXE puisse être significative. Une analyse plus "globale" par ICP a donc été préférée.

Il en est de même pour les échantillons du Río Granates. Trois ont été analysés par ICP. Ils ont été retenus car ils sont les "meilleurs" verres récoltés. Ils sont cependant d'une qualité très moyenne pour la taille, et ne présentent pas un aspect très homogène. L'un d'entre eux, l'échantillon GRT 1, est constitué d'un verre transparent parsemé d'inclusions minérales noires presque millimétriques. Pour l'analyse de celui-ci, lors du concassage et de la sélection des aliquotes sous une loupe binoculaire, seuls des fragments de verre transparent ont été recueillis pour l'analyse.

Un autre échantillon a aussi été analysé seulement par ICP. Il s'agit de celui qui provient du Río Aliso au sud-est de l'Antisana (Sierra de Guamaní). L'analyse ICP a été privilégiée pour déterminer la composition de cette obsidienne. Une analyse PIXE destinée à compléter et homogénéiser la banque de données n'a pas pu être réalisée pour cet échantillon reçu tardivement.

Les échantillons du Río Guambi (Equateur) et ceux de Popayán ayant une provenance inconnue n'ont pas été analysés par ICP, les analyses PIXE ayant montré qu'ils présentaient des types de compositions déjà représentés parmi les autres échantillons de source.

### ***Les discriminations obtenues***

Un diagramme triangulaire  $\text{CaO-Na}_2\text{O+K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  montre que l'ensemble des échantillons présentent une affinité peralumineuse (figure III-18), voire légèrement méta-alumineuse ; nous montrerons plus loin la comparaison avec les analyses PIXE. Cette caractéristique peralumineuse est aussi constatée pour les échantillons non analysés par PIXE : Río Granates (3), Cotopaxi (5) et Río Aliso (1) ainsi que certains échantillons de Río Hondo (1), Río Negro (3) et de calites (3).

Dans ce diagramme, seuls deux échantillons du Cotopaxi non analysés par PIXE (CTX 73 et 92) s'écartent, avec des teneurs en K plus faibles et en Ca plus fortes. Certains échantillons du volcan Cotopaxi peuvent donc s'individualiser sur ce type de diagramme. Cinq des échantillons analysés ont été datés par traces de fission (Bigazzi *et al.*, 1997). Les deux échantillons séparés sur le diagramme  $\text{CaO-Na}_2\text{O+K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  sont aussi ceux qui présentent les âges les plus jeunes (< 18 000 ans) alors que les trois autres ont des âges compris entre 0,31 et 0,54 Ma. Les épisodes volcaniques plus récents présentent donc aussi une composition différente.

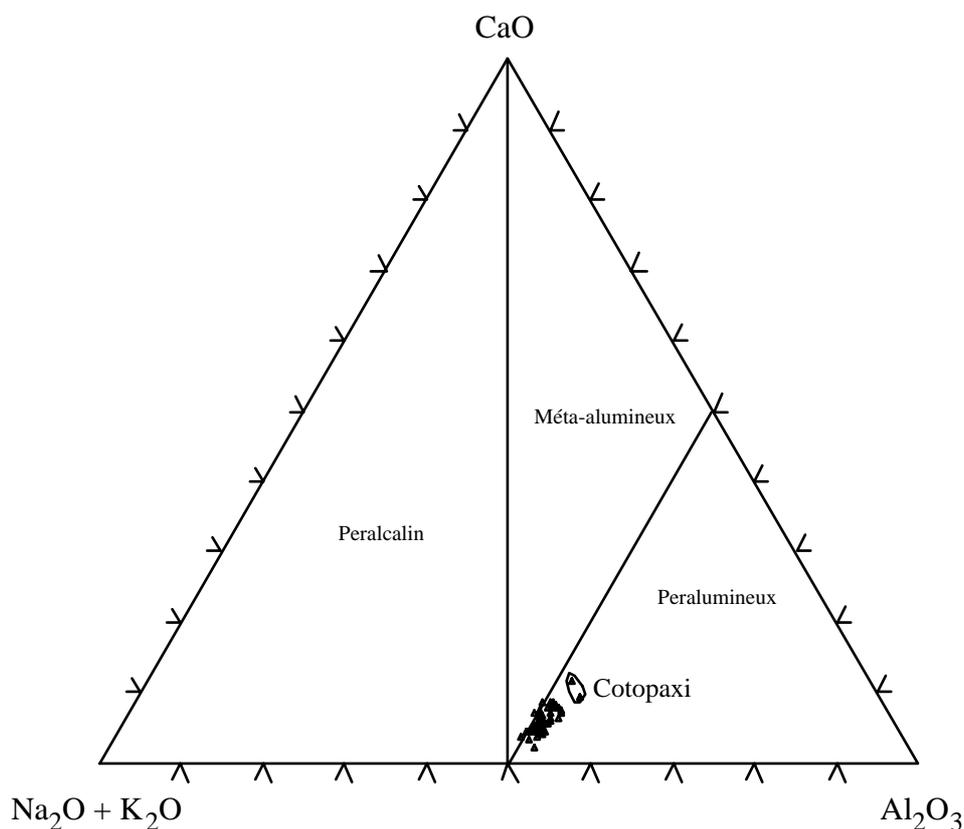


Figure III-18 : Diagramme triangulaire Ca-(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant les échantillons des sources colombiennes et équatoriennes analysées par ICP-AES. Deux échantillons du Cotopaxi (CTX 73 et 92) s'individualisent nettement sur ce diagramme.

La figure III-19 montre la superposition de l'ensemble des données PIXE et ICP-AES sur un diagramme CaO-Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bien que légèrement différentes, les données obtenues par les deux méthodes montrent les mêmes tendances. Certains échantillons du Cotopaxi s'écartent avec des teneurs en Ca plus fortes et en K plus faibles, ainsi que l'échantillon d'El Tablón (TAB L) avec une teneur en Ca plus faible.

Pour la suite de la discussion nous allons tout d'abord présenter les échantillons en fonction de leur zone source : Cotopaxi, Sierra de Guamaní et sud de la Colombie, pour visualiser les variations locales, puis comparer ces zones entre elles à l'échelle inter-régionale.

Pour l'illustration des résultats ICP-AES et ICP-MS nous allons principalement utiliser des diagrammes (dit aussi spidergrammes) normalisés à la composition du “manteau primitif”. Ces représentations utilisent la normalisation des compositions à des valeurs représentant la composition initiale estimée du manteau terrestre. Elles permettent de visualiser les caractéristiques de compositions pour un grand nombre d'éléments sur un seul diagramme. Les valeurs de normalisation utilisées ici sont celles préconisées par Sun et McDonough (1989). Ces valeurs de référence sont données dans l'annexe A.II.

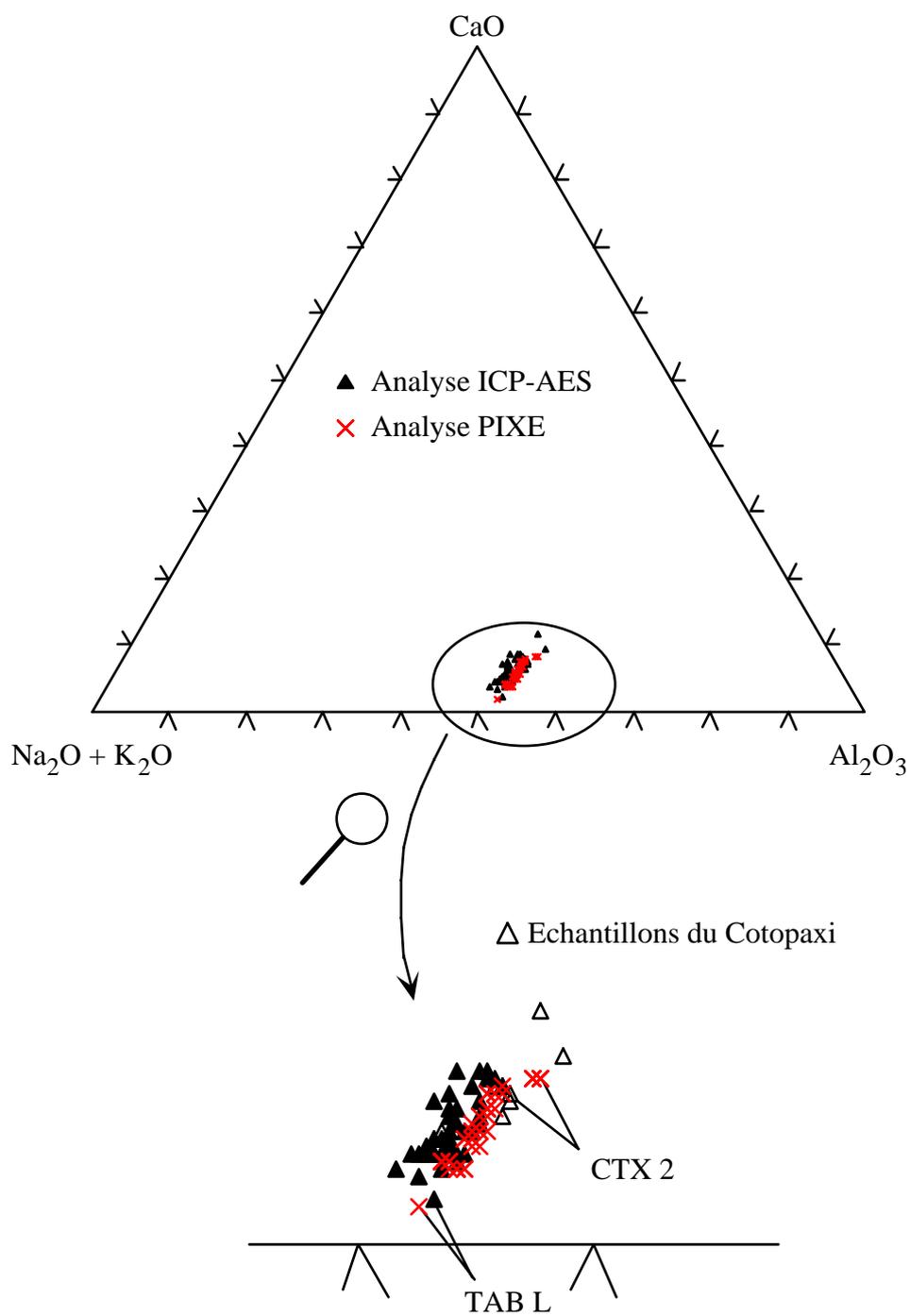


Figure III-19 : Comparaison sur un diagramme triangulaire Ca-(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des mesures réalisées en PIXE et en ICP-AES pour les échantillons de sources colombiennes et équatoriennes.

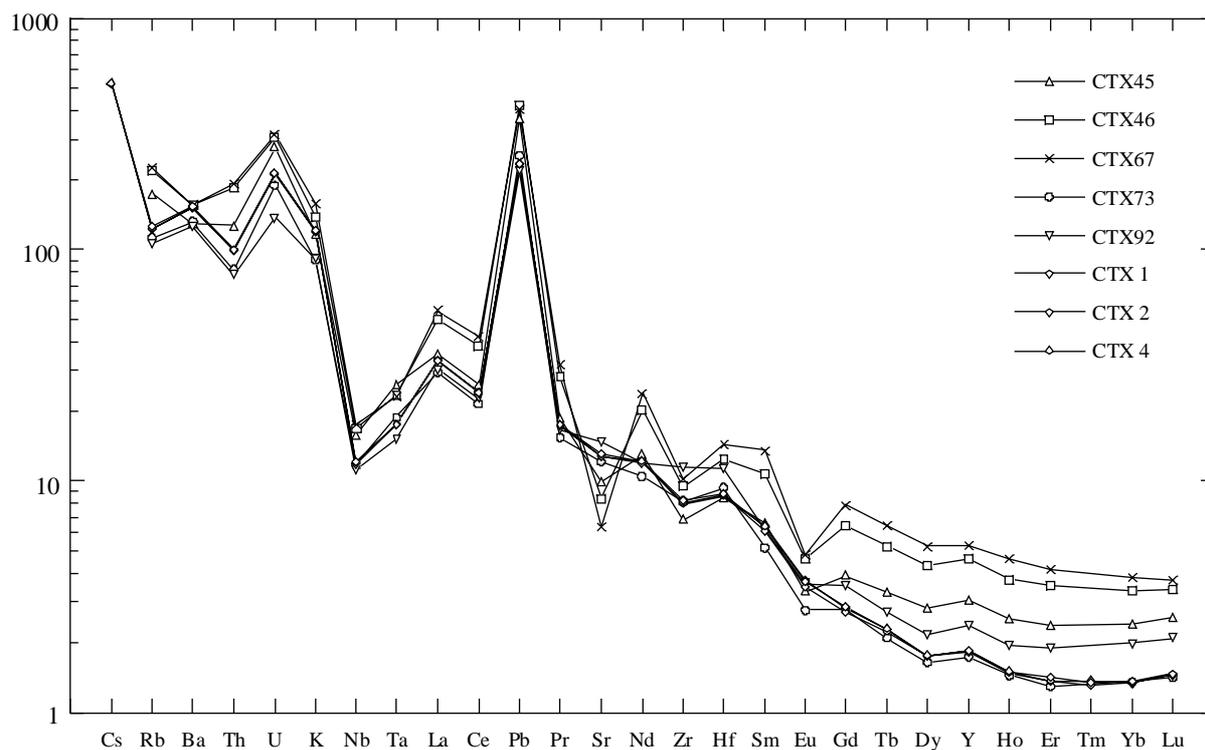


Figure III-20 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des échantillons du Cotopaxi.

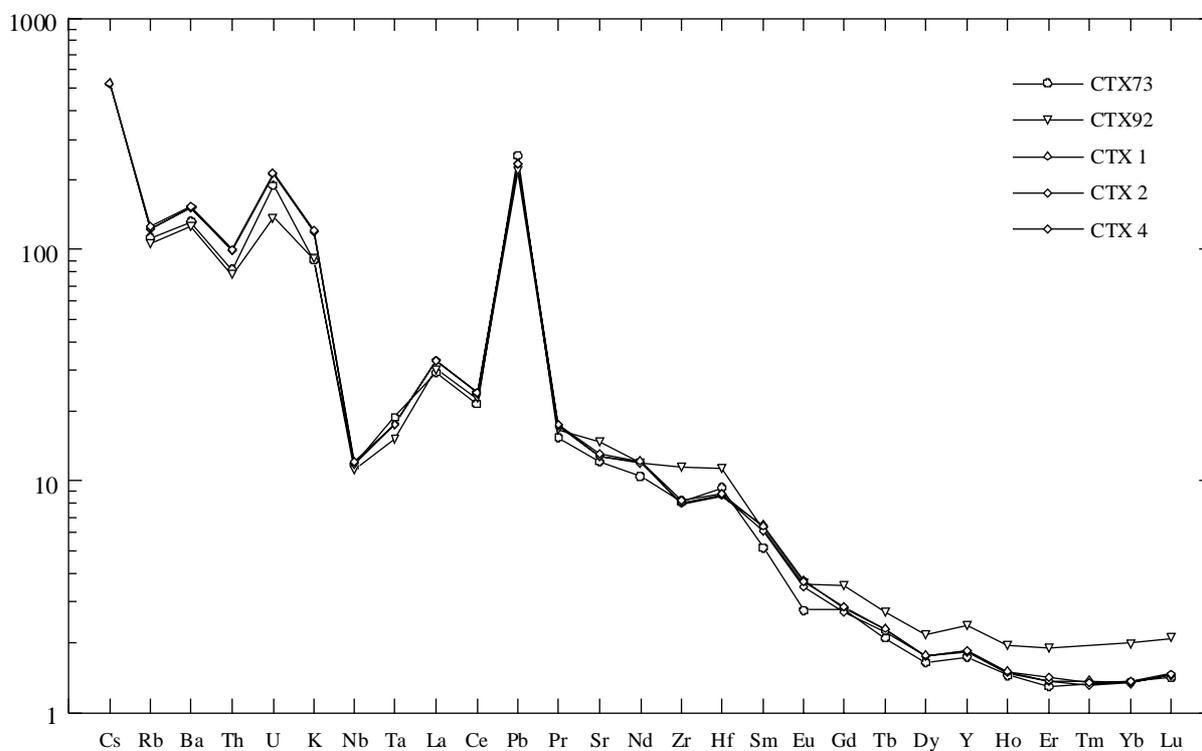


Figure III-21 : Spidergramme normalisé au manteau primitif pour cinq des échantillons du Cotopaxi.

### *Le Cotopaxi :*

Le spidergramme normalisé au manteau primitif (figure III-20) des huit échantillons analysés montre pour les éléments traces une grande diversité chimique. Cependant les trois échantillons de la Quebrada Colorada (CTX 1, 2 et 4) présentent une composition chimique homogène, avec laquelle l'échantillon CTX 73 possède une affinité chimique (figure III-21). Dans une moindre mesure l'échantillon CTX 92 est lui aussi assez proche des précédents. Les échantillons CTX 73 et 92, déjà individualisés sur le diagramme triangulaire  $\text{CaO-Na}_2\text{O+K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ , représentent les obsidiennes jeunes du Cotopaxi (< 18 000 ans ; Bigazzi *et al.*, 1997) auxquelles les obsidiennes de la Quebrada Colorada seraient à rattacher. Les échantillons CTX 45 et 46 qui présentent tous les deux des âges vers 0,55 Ma (Bigazzi *et al.*, 1997) sont cependant nettement discernables par leurs compositions chimiques.

Ces premières mesures soulignent la variété des compositions chimiques des obsidiennes produites au cours des différentes phases d'activité du Cotopaxi. Des mesures supplémentaires seraient nécessaires pour mieux définir celles-ci.

### *La Sierra de Guamaní :*

#### *- Mullumica et Callejones*

Les échantillons de ces deux coulées (Mullumica, 12 ; Callejones, 8) sont présentés sur le spidergramme de la figure III-22. De nouveau l'hétérogénéité compositionnelle de l'une et l'autre est mise en évidence, en particulier pour certains éléments comme le Sr ou le Zr. L'ensemble des éléments mesurés en ICP-AES et ICP-MS ne mettent pas en évidence une signature spécifique pour l'une ou l'autre coulée. Sur la base d'une caractérisation chimique, il n'est donc pas possible de les discriminer, c'est donc un ensemble Mullumica/Callejones qu'il faut considérer.

#### *- Quiscatola-Yanaurcu*

Les six échantillons analysés qui proviennent des dépôts de Quiscatola, Yanaurcu et Rodeo Corrales sont présentés sur la figure III-23. La signature ici aussi n'est pas unique. Des variations de composition sont visibles par exemple pour Ba, La, Sr, Nd, Zr, Sm, Eu. Ces obsidiennes, datées entre 1,38 et 1,64 Ma, sont issues des reliquats érodés du volcanisme ancien de la zone. Ces compositions différentes pourraient donc être relatives à différents épisodes de ce volcanisme. Pour certains éléments chimiques comme Cs, U, Ho, Er, Tm, Yb et Lu une signature homogène est cependant visible pour ces obsidiennes. Des analyses plus nombreuses seraient nécessaires pour éventuellement individualiser des compositions ou spécifier le spectre compositionnel de cette source.

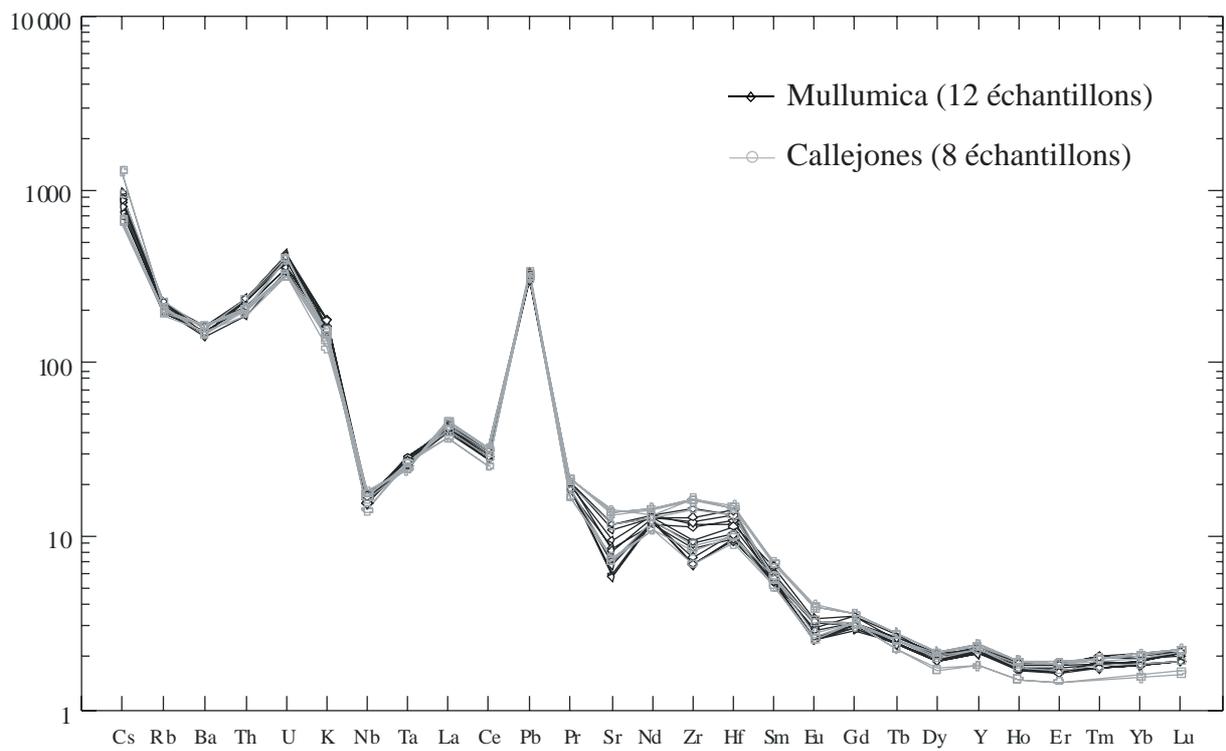


Figure III-22 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de l'ensemble des échantillons analysés des coulées de Mullumica et Callejones.

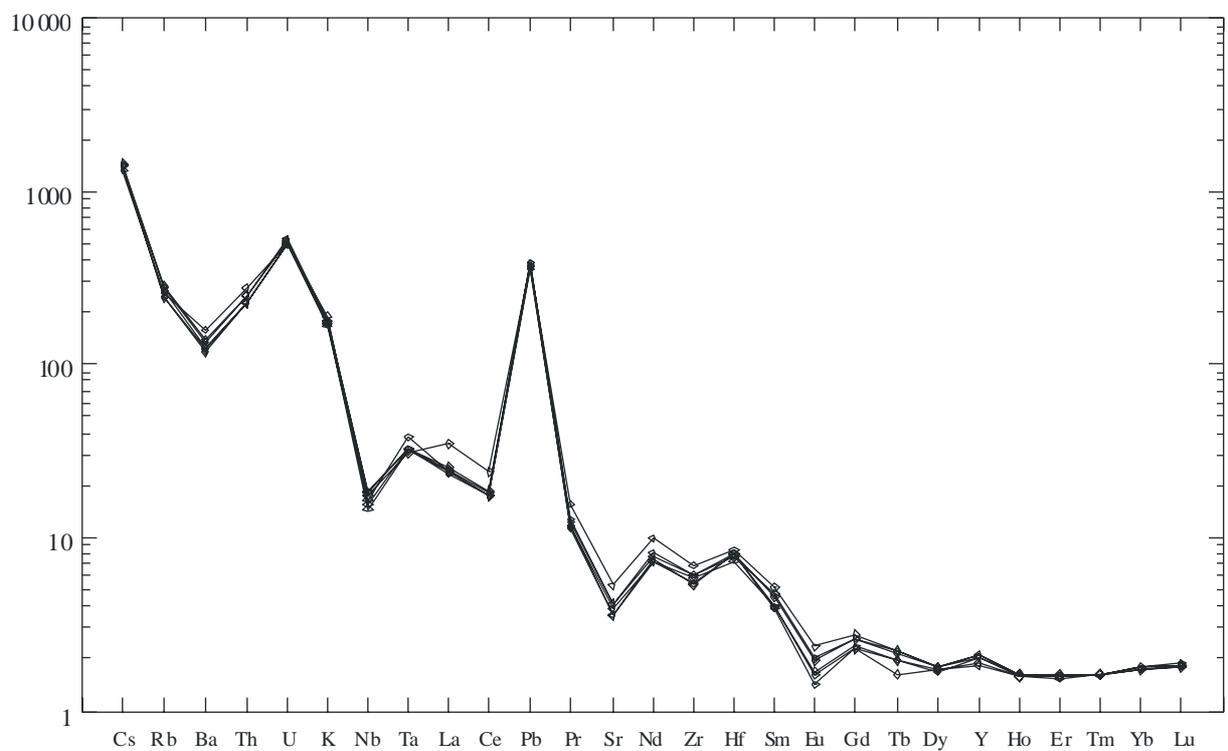


Figure III-23 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des six échantillons de la source Quiscatola-Yanaurcu.

- Comparaison : Mullumica/Callejones, Quiscatola-Yanaurcu, El Tablón, Yurac Paccha, Río Aliso et Potrerillos

La figure III-24 montre la superposition des spidergrammes des échantillons de Mullumica/Callejones et Quiscatola-Yanaurcu. Malgré les hétérogénéités des deux groupes, certains éléments permettent de les différencier, comme Cs, U, La, Ce et Pr à Y, qui sont systématiquement moins abondants pour Quiscatola-Yanaurcu.

Les sources de El Tablón, Yurac Paccha et Río Aliso, représentées par un seul échantillon ont des compositions qui s'individualisent entre elles (figure III-25), avec entre autres des variations très importantes en Sr. Par rapport aux spectres compositionnels de Mullumica/Callejones et Quiscatola-Yanaurcu (figure III-26), ces échantillons s'individualisent en particulier par des teneurs plus importantes de Gd à Lu.

Par contre sur ce type de diagramme, l'échantillon de Potrerillos se fond dans le domaine compositionnel de Mullumica/Callejones (figure III-27). Cependant, comme en PIXE des diagrammes faisant intervenir des rapports d'éléments permettent une discrimination. Par exemple, la figure III-28 présente un diagramme Ti/Zr vs. Ba/Y, sur lequel seul l'échantillon de Potrerillos et les échantillons du groupe Mullumica/Callejones sont présentés. L'échantillon de Potrerillos s'individualise et les échantillons de Callejones et Mullumica sont regroupés, à part deux échantillons de Callejones (OYA 1 et 2), qui sont aussi ceux qui s'individualisent par des teneurs en Y et terres rares lourdes (Dy à Lu) plus basses sur le spidergramme de la figure III-22.

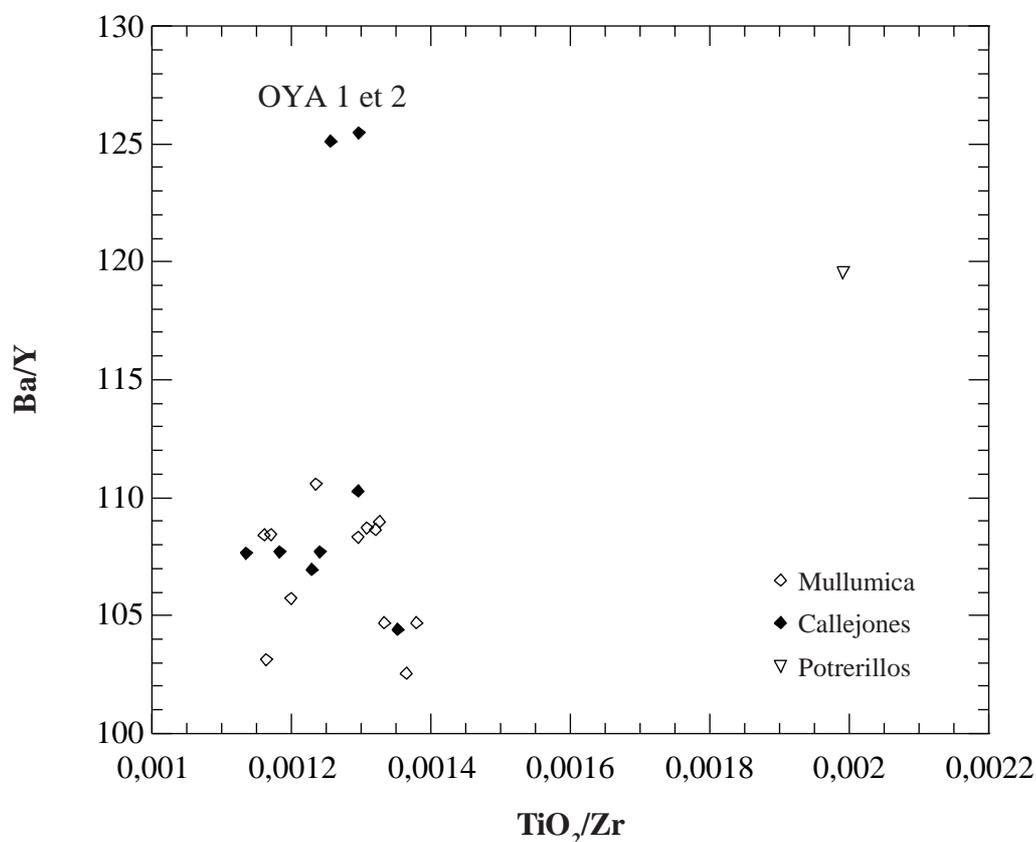


Figure III-28 : Diagramme  $TiO_2/Zr$  vs.  $Ba/Y$  pour les échantillons de Mullumica, Callejones et Potrerillos analysés en ICP-AES et ICP-MS.

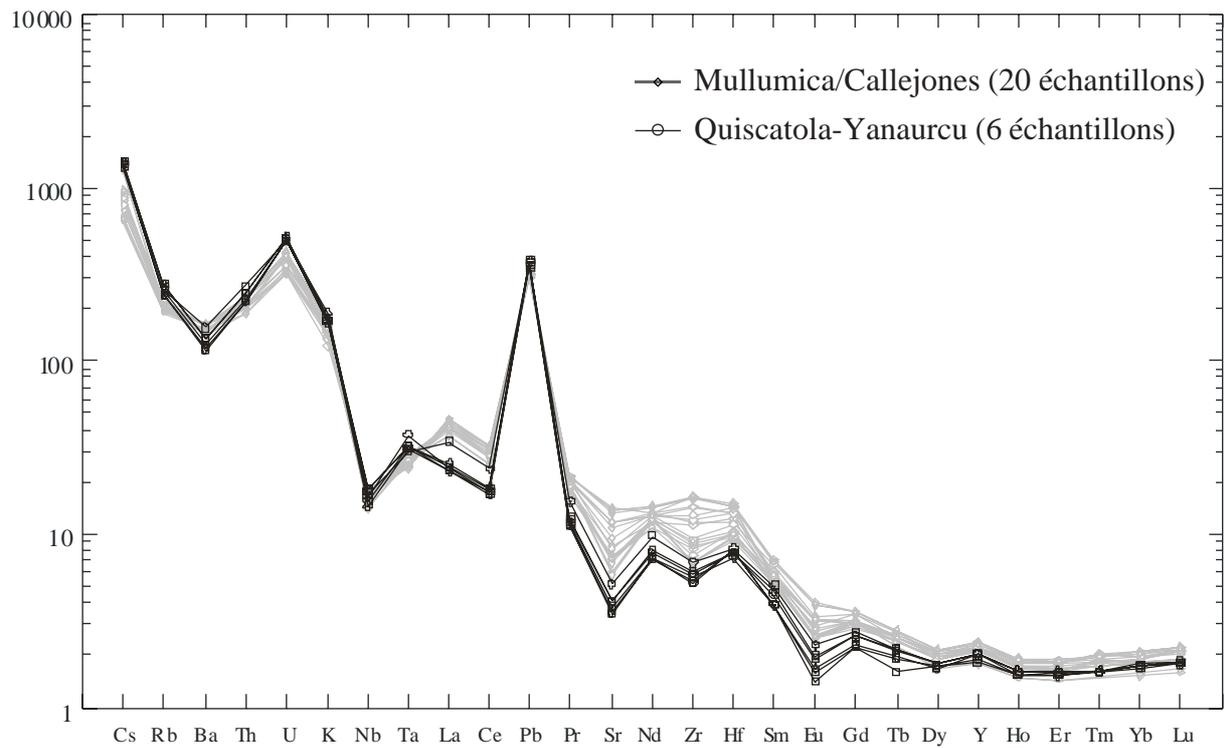


Figure III-24 : Superposition des spidergrammes normalisés au manteau primitif des échantillons de Mullumica/Callejones et Quiscatola-Yanaurcu.

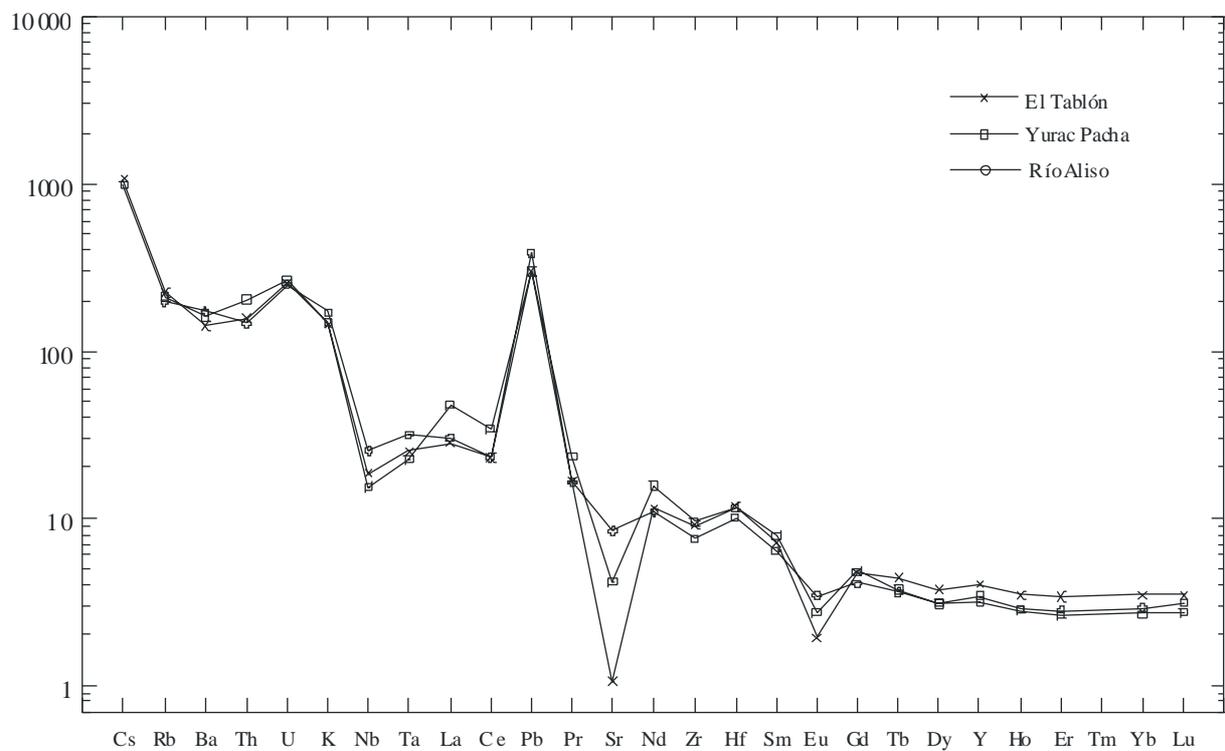


Figure III-25 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des échantillons El Tablón, Yurac Paccha et Río Aliso.

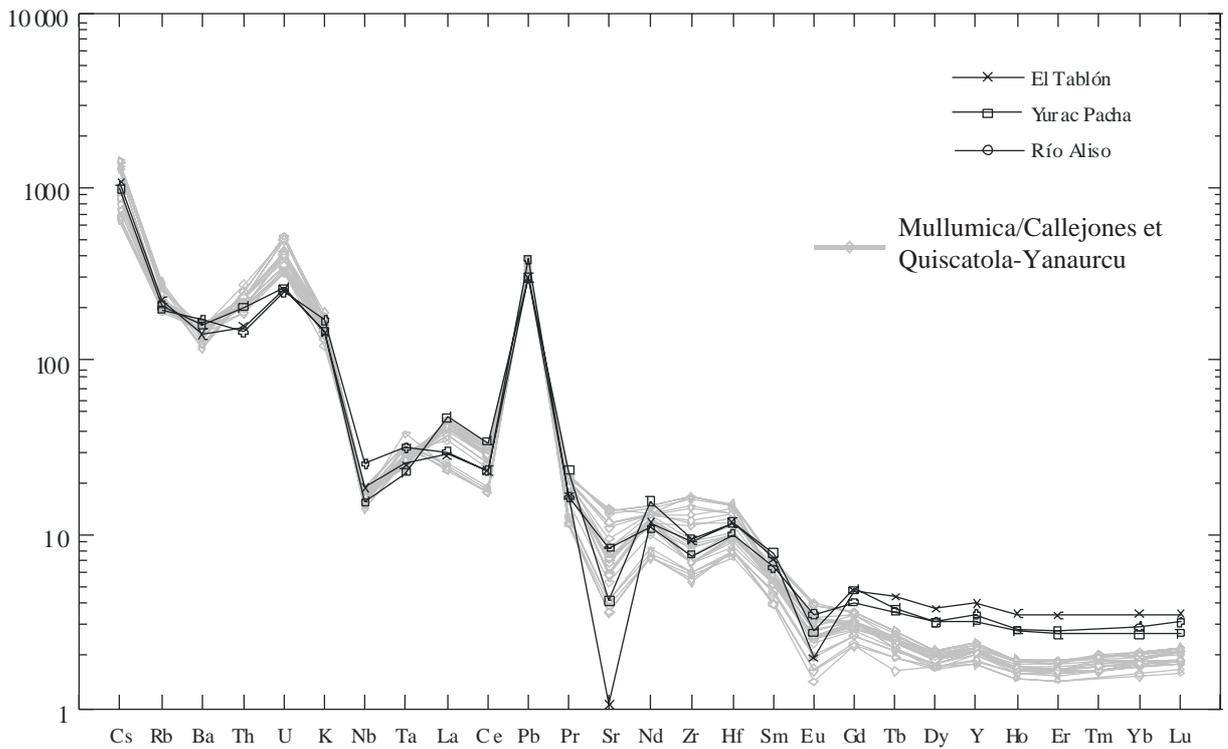


Figure III-26 : Superposition des spidergrammes normalisés au manteau primitif des échantillons El Tablón, Yurac Paccha, Río Aliso et de l'ensemble des échantillons de Mullumica/Callejones et Quiscatola-Yanaurcu.

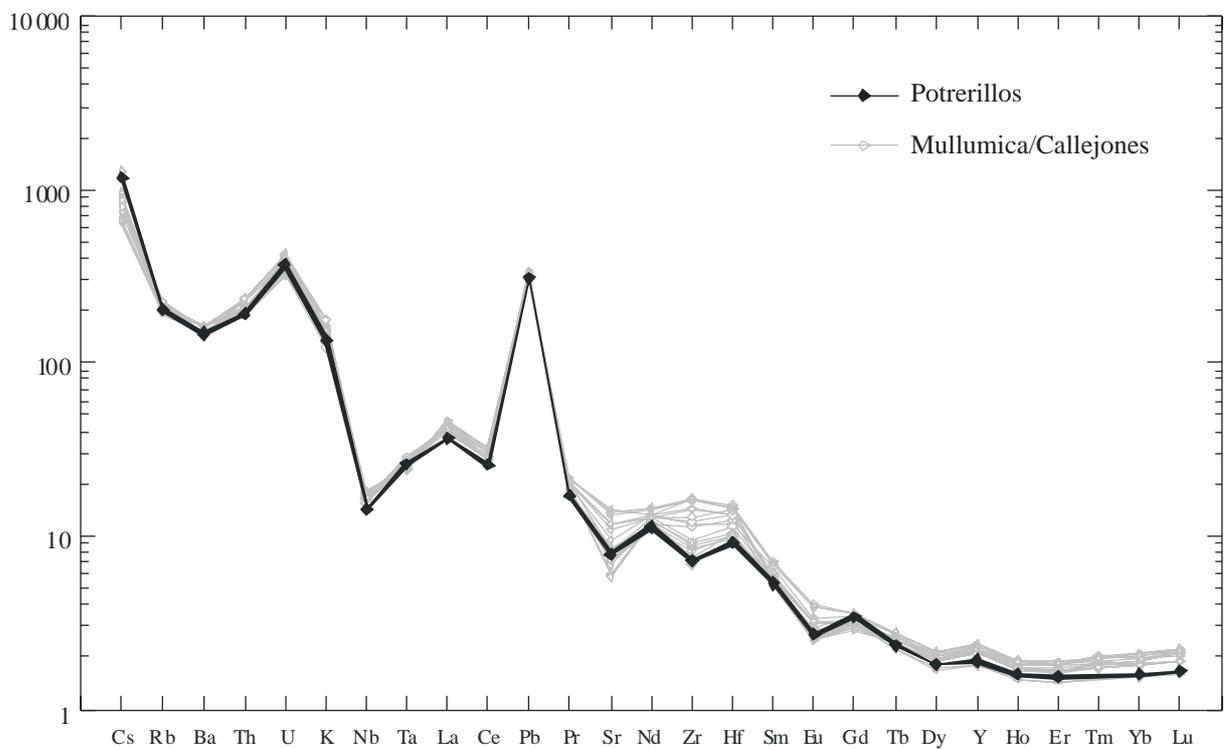


Figure III-27 : Superposition des spidergrammes normalisés au manteau primitif de l'échantillons de Potrerillos et de l'ensemble des échantillons de Mullumica/Callejones.

### Bilan

Avec la caractérisation élémentaire obtenue par ICP-AES et ICP-MS, sur la base de spidergrammes normalisés au manteau primitif, ou de diagrammes binaires de rapports d'éléments, il est possible d'individualiser les groupes Mullumica/Callejones, Quiscatola-Yanaurcu, El Tablón, Yurac Paccha, Río Aliso et Potrerillos. Ces sources regroupent parfois deux coulées voisines (Mullumica/Callejones) ou différents dépôts de blocs d'obsidiennes (Quiscatola-Yanaurcu) et bien qu'elles présentent des variations de composition, elles possèdent des signatures différentes du point de vue de l'analyse élémentaire.

### Le sud de la Colombie :

Le spidergramme normalisé au manteau primitif (figure III-29) présente les compositions des échantillons des affleurements du sud de la Colombie : Río Hondo, Río Negro, Río Granates et les dépôts de calites représentés par deux lieux de prélèvement (voir III.3.2.). Deux types de compositions nettement distinctes et homogènes sont visibles, correspondant d'un côté aux échantillons du Río Granates, de l'autre à ceux des Río Hondo, Río Negro et des calites. Ceci est visible pour la plupart des éléments : Cs Rb, Ba, Th, U, Sr, Nd, Zr, Eu.

De façon plus détaillée, pour le groupe Río Hondo/Río Negro/calites, les teneurs en Ba varient et deux compositions se distinguent au niveau de quatre terres rares : Sm, Eu, Gd et Tb. Ces deux sous-groupes comportent pour l'un sept échantillons, et pour l'autre cinq

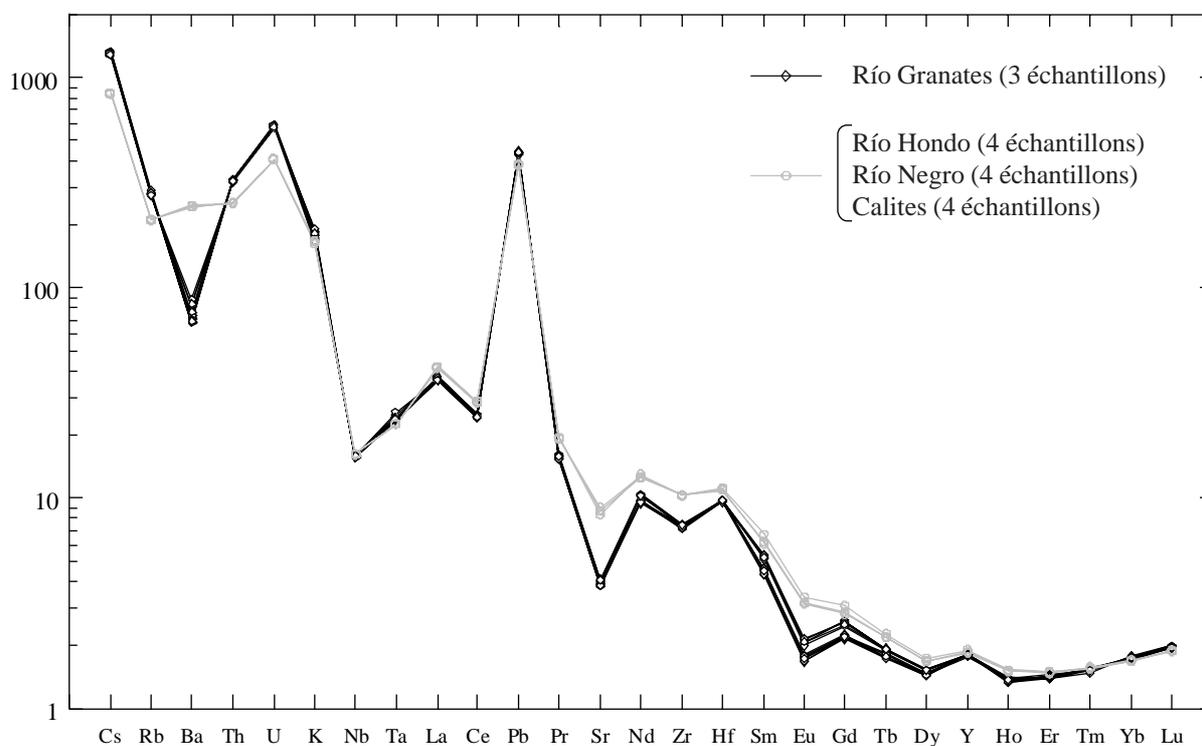


Figure III-29 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des échantillons des sources colombiennes.

échantillons. Cette différence de composition nette sur le spidergramme est en fait assez subtile ; en effet l'écart entre les moyennes de composition en Europium est de 57 ppb (pour des teneurs d'environ 0,3 ppm). Le tableau III-7 donne pour ces sous-groupes les moyennes et écarts-types sur les composition de ces quatre terres rares, illustrant la reproductibilité des mesures et les faibles écarts de composition. Cependant la différence de composition observée n'est pas significative de lieux de prélèvement différents. L'un comme l'autre regroupent des échantillons de chacun des points d'échantillonnage comme cela est indiqué dans le tableau III-7, qui donne aussi la répartition des échantillons dans chaque sous-groupe.

En conclusion, deux compositions bien définies sont présentes dans cette zone, l'une d'entre elles de type "Granates" est présente à l'Est de la Cordillère Centrale, l'autre de type "Río Hondo" regroupe les affleurements de Río Hondo, Río Negro et calites, à l'Ouest de la Cordillère Centrale.

Echantillon	Référence	Teneurs (ppm)			
		Sm	Eu	Gd	Tb
Río Negro	RNEG c	1,917	0,280	1,269	0,187
calite (Corcovado)	CC 1	1,924	0,281	1,289	0,191
calite (La Balsa)	BA 1	2,007	0,290	1,306	0,191
Río Negro	RNEG a	1,999	0,292	1,309	0,193
Río Hondo	HON 2a	2,038	0,296	1,326	0,195
calite (Corcovado)	CC 2	2,053	0,297	1,324	0,195
Río Negro	HON 2b	2,050	0,299	1,333	0,191
	Moyenne	1,998	0,291	1,308	0,192
	Ecart-type	0,057	0,008	0,023	0,003
	Dispersion (%)	2,85	2,64	1,74	1,45
Río Negro	RNEG b	2,262	0,334	1,473	0,205
Río Hondo	HON 2c	2,319	0,346	1,538	0,208
calite (La Balsa)	BA 2	2,313	0,348	1,493	0,206
Río Hondo	HON 2f	2,379	0,355	1,553	0,207
Río Negro	RNEG d	2,369	0,359	1,521	0,203
	Moyenne	2,328	0,348	1,515	0,206
	Ecart-type	0,047	0,010	0,033	0,002
	Dispersion (%)	2,03	2,75	2,16	0,95
Ecart relatif entre les moyennes des deux sous-groupes (%) :		14,17	16,48	13,69	6,82

Tableau III-7 : Teneurs en Sm, Eu, Gd et Tb mettant en évidence deux sous-groupes au sein du groupe compositionnel Río Hondo.

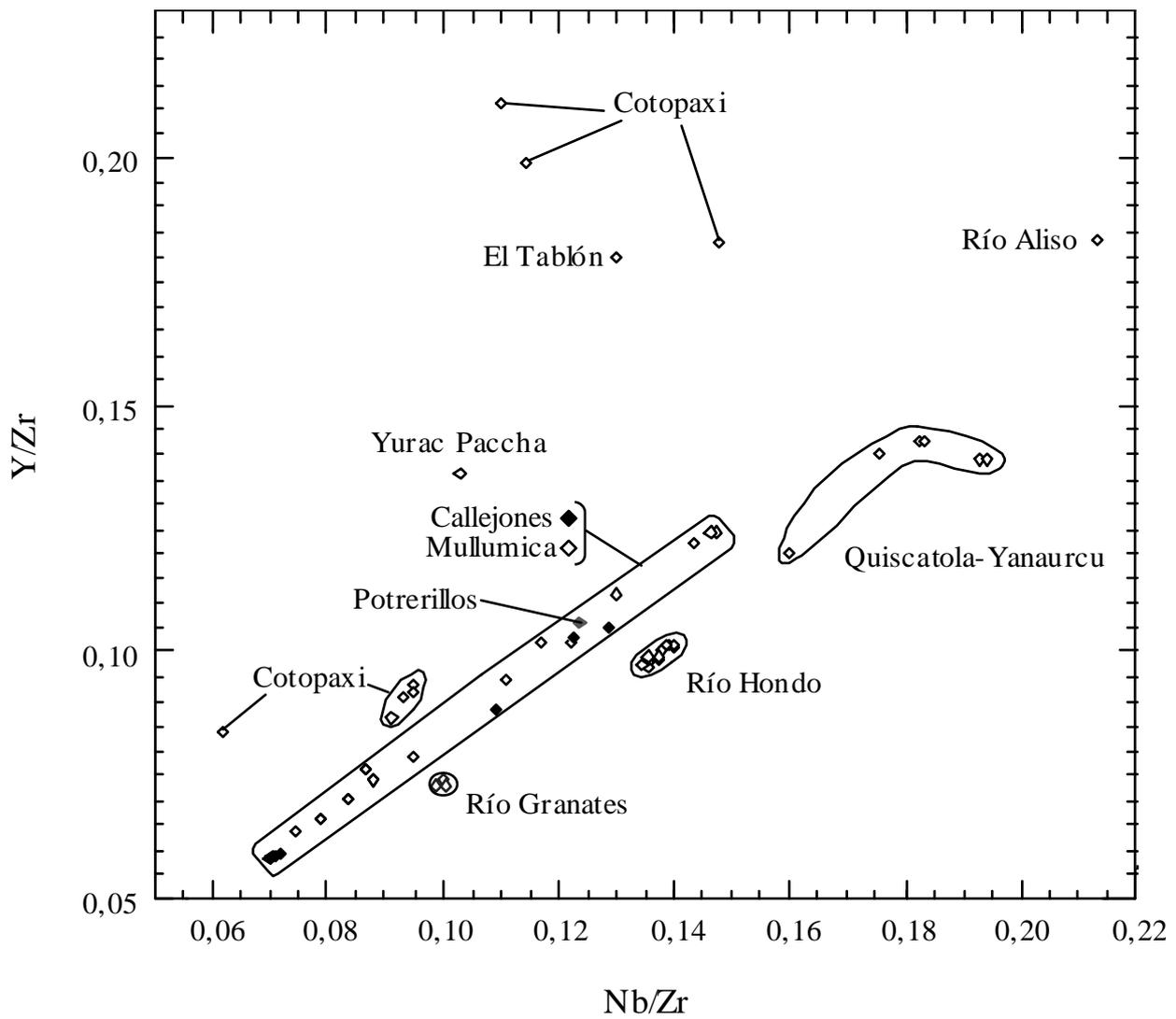


Figure III-30 : Diagramme Nb/Zr vs. Y/Zr pour l'ensemble des échantillons géologiques de Colombie et d'Equateur analysés par ICP-AES et ICP-MS.

### *Comparaison entre régions*

Les obsidiennes du Cotopaxi, de la Sierra de Guamaní et du sud de la Colombie peuvent se différencier à l'aide de différents diagrammes. Un exemple est donné par la figure III-30 avec une représentation Nb/Zr vs. Y/Zr. Sur celle-ci, l'ensemble des sources sont séparées, mis à part l'échantillon de Potrerillos confondu avec Mullumica/Callejones, mais nous avons vu que d'autres représentations pouvaient lever cette ambiguïté. Les échantillons du Cotopaxi se répartissent en cinq groupes très différents les uns des autres, illustrant à nouveau la diversité chimique de ce volcanisme. La répartition des échantillons de Mullumica/Callejones évoque un mélange binaire entre magmas, comme cela avait été proposé par Asaro *et al.* (1994) pour la coulée de Mullumica sur la base de l'analyse de cinq échantillons source et d'une collection d'artefacts. La source de Quiscatola-Yanaurcu montre plusieurs types de compositions, certains échantillons se regroupent deux à deux, mais le faible nombre d'échantillons analysés ne permet pas de définir complètement la ou les compositions présentes, qui s'individualisent cependant des autres. Les sources d'El Tablón, Yurac Paccha et Río Aliso, représentées par un seul échantillon, ont elles aussi des caractéristiques spécifiques. Les groupes colombiens de Río Hondo et Río Granates montrent leur homogénéité et leur différence d'avec les obsidiennes équatoriennes.

Les analyses PIXE permettent de différencier l'ensemble des sources d'obsidienne du sud de la Colombie et d'Equateur, avec la seule limitation de n'être pas forcément applicables aux obsidiennes ne présentant pas une homogénéité compatible avec une analyse sous faisceau. Les analyses ICP-AES et ICP-MS grâce au spectre d'éléments analysés plus large, montrent parfois l'apparition de sous-groupes dans les groupes compositionnels définis par PIXE (Quiscatola-Yanaurcu et Río Hondo). Cependant, elles concernent des sources sous forme de dépôts de nodules ou blocs, et ces discriminations ne semblent pas être liées à des lieux de prélèvement spécifiques.

#### *III.5.1.3. Conclusions sur les sources*

##### ***Equateur***

Les coulées de Mullumica et Callejones sont indifférenciables à partir des données compositionnelles. Elles présentent toutes les deux des compositions hétérogènes avec des caractéristiques de variations identiques ainsi que des âges de formation contemporains, vers 0,2 Ma. Ces deux coulées sur les deux versants de la sierra de Guamaní ne sont donc pas individualisables par ces critères. Bien que géographiquement très proches l'une de l'autre, la possibilité de reconnaître l'une et l'autre pourrait être importante pour les études de provenance. Elles sont localisées, pour Mullumica, sur le versant inter-andin et pour Callejones, sur le bassin amazonien, à quelques kilomètres au nord d'un des points de franchissement naturels de la cordillère

(figures III-2 et III-5). L'exploitation de l'une et/ou de l'autre pourrait donc avoir une signification différente en termes de contacts entre les deux versants.

Les différents affleurements composant le groupe Quiscatola-Yanaurcu posent le problème d'une source de vaste étendue géographique puisque les dépôts ont à l'heure actuelle été repérés à Quiscatola, Yanaurcu, Rodeo Corrales mais aussi à Chacachupa 15 km, en aval des trois autres. Les obsidiennes ont des âges repartis entre 1,38 et 1,64 Ma, ainsi que des compositions légèrement différentes. A une échelle locale, l'interprétation de l'attribution d'un artefact à la source Quiscatola-Yanaurcu doit considérer les positions des différents affleurements.

Pour les obsidiennes d'El Tablón, Yurac Paccha et Potrerillos, c'est surtout à l'évaluation de leur potentiel comme "fournisseurs" de matière première qu'il est nécessaire de procéder. Car les verres récoltés ne sont pas d'une très bonne qualité pour la taille ni forcément très abondants alors que la zone offre d'autres possibilités.

L'échantillon provenant du Río Aliso avec un verre de bonne qualité, où les blocs d'obsidienne sont signalés comme abondants (P. Hall, comm. pers.), serait une source peut-être plus significative comme candidate à l'exploitation préhistorique. Sa position sur le versant amazonien impliquerait une diffusion dans une région où les analyses de pièces archéologiques font encore défaut. L'échantillon géologique analysé se différencie clairement des autres sources. Des descriptions de terrain plus détaillées et d'autres analyses seraient nécessaires pour définir plus complètement cette source.

Les échantillonnages du volcan Cotopaxi montrent qu'il a produit des verres massifs. Cependant, la qualité de ceux récoltés est très médiocre pour la taille, de plus ils se présentent en petits volumes peu exploitables et les quantités globales signalées sont faibles. Au delà de la caractérisation de ces obsidiennes, leur qualification en tant que source potentielle reste encore à définir.

## ***Colombie***

Au sud de la Colombie, les obsidiennes des départements du Cauca et du Huila sont liées aux ignimbrites présentes dans la région. Des compositions semblables et des âges de formation comparables (lorsqu'ils sont connus) pour les nodules de Río Negro, Río Hondo et des calites montrent qu'ils peuvent être associés aux mêmes événements volcaniques.

La composition différente des obsidiennes du Río Granates, aussi associées à des dépôts d'ignimbrites présentant des âges compatibles avec Río Hondo, montre que les événements ignimbritiques de la zone n'ont pas produit qu'une seule composition de verre. La répartition des compositions qui, avec les points d'échantillonnages actuels, ne sont pas les mêmes à l'ouest (Río Negro, Río Hondo, calites) et à l'est (Río Granates) de la Cordillère Centrale, est trop liée pour l'instant au petit nombre de prélèvements à l'est pour conclure que la composition permettait de distinguer les obsidiennes des deux versants de la Cordillère.

Des verres présentant des caractéristiques de composition identiques et des âges de formation comparables sont repérés sur plus de 70 km (Río Negro, Río Hondo, calites). Sur cette vaste zone, où l'obsidienne se retrouve dans de nombreux sites archéologiques, la notion de provenance géographique n'a pas de signification concrète.

### III.5.2. Les artefacts

En plus d'une caractérisation compositionnelle, certains artefacts ont fait l'objet d'une datation par traces de fission de l'uranium (TF). Les premiers résultats PIXE complétés par les données TF ont fait apparaître des artefacts ayant des caractéristiques compositionnelles obtenues par PIXE similaires à celles de sources connues, mais des âges de formation différents. Afin de mieux cerner les compositions chimiques de ces pièces archéologiques, des analyses ICP-AES, ICP-MS ont été réalisées sur certaines d'entre elles.

#### *III.5.2.1. Mesures PIXE*

Ces mesures ont été réalisées sur 114 pièces de 27 sites équatoriens, et 61 pièces de 23 sites colombiens. Les données analytiques détaillées sont fournies dans le tableau A.III.1.2. (annexe A.III.) et sont présentées comme pour les échantillons de sources sous la forme d'une moyenne déduite des trois analyses ponctuelles effectuées. Nous avons aussi spécifié les artefacts analysés de façon non destructive. Ils sont au nombre de 22, ce qui représente environ 12 % des pièces analysées.

#### *Les groupes compositionnels présents*

La figure III-31 présente un diagramme triangulaire  $\text{CaO-Na}_2\text{O+K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  pour les artefacts montrant qu'ils présentent tous des compositions peralumineuses. Au-delà de ce diagramme, utilisé pour caractériser l'appartenance pétrographique des obsidiennes, d'autres diagrammes triangulaires peuvent être utilisés pour réaliser des discriminations. La figure III-32 présente un diagramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3-(\text{K}_2\text{O}/3)\text{-CaO}$  avec les échantillons géologiques qui montre les discriminations possibles. Les groupes Quiscatola-Yanaurcu et Río Hondo ne sont pas séparés, comme Potrerillos n'est pas distingué de Mullumica/Callejones. Les deux échantillons de Callejones, OYA 1 et 2, légèrement à l'écart de la tendance générale de Mullumica/Callejones, sont les deux échantillons qui s'individualisaient avec des teneurs en REE lourdes plus faibles sur les spidergrammes utilisant les analyses ICP (voir III.5.1.2.). La superposition sur ce diagramme triangulaire des données concernant les artefacts (figure III-33) montre qu'ils se répartissent en trois groupes. Deux correspondent à des groupes définis par les sources : Quiscatola-Yanaurcu, associé ici à Río Hondo, et Mullumica/Callejones ; le troisième, compre-

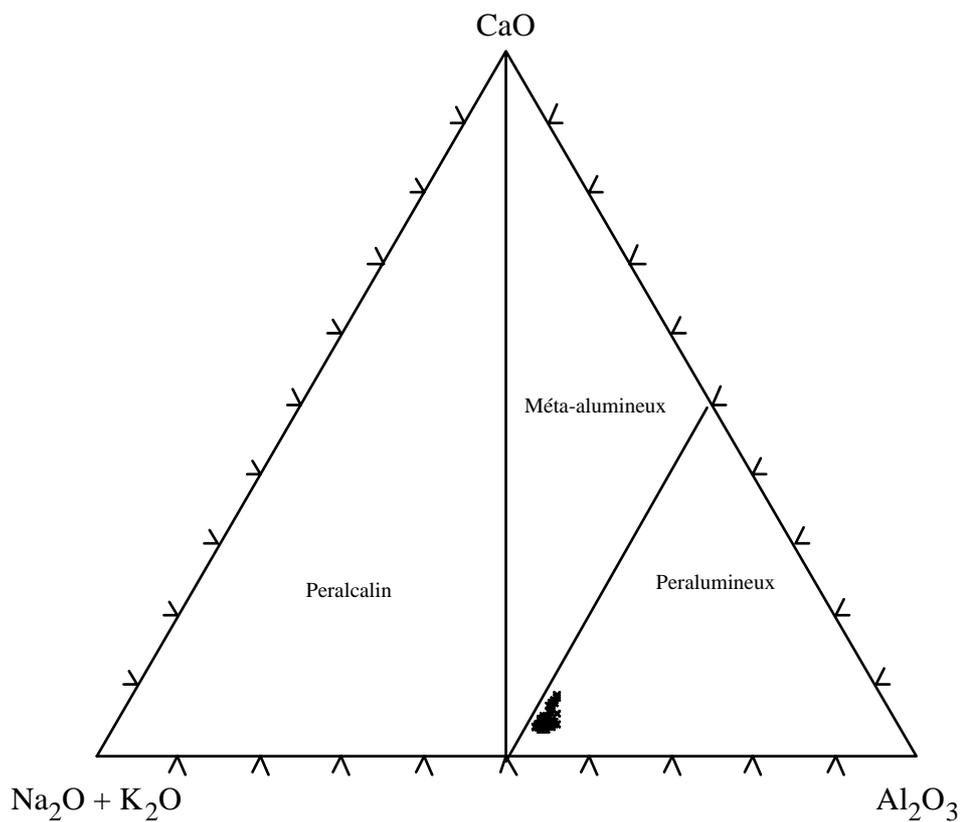


Figure III-31 : Diagramme triangulaire Ca-(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant les artefacts colombiens et équatoriens analysés par PIXE.

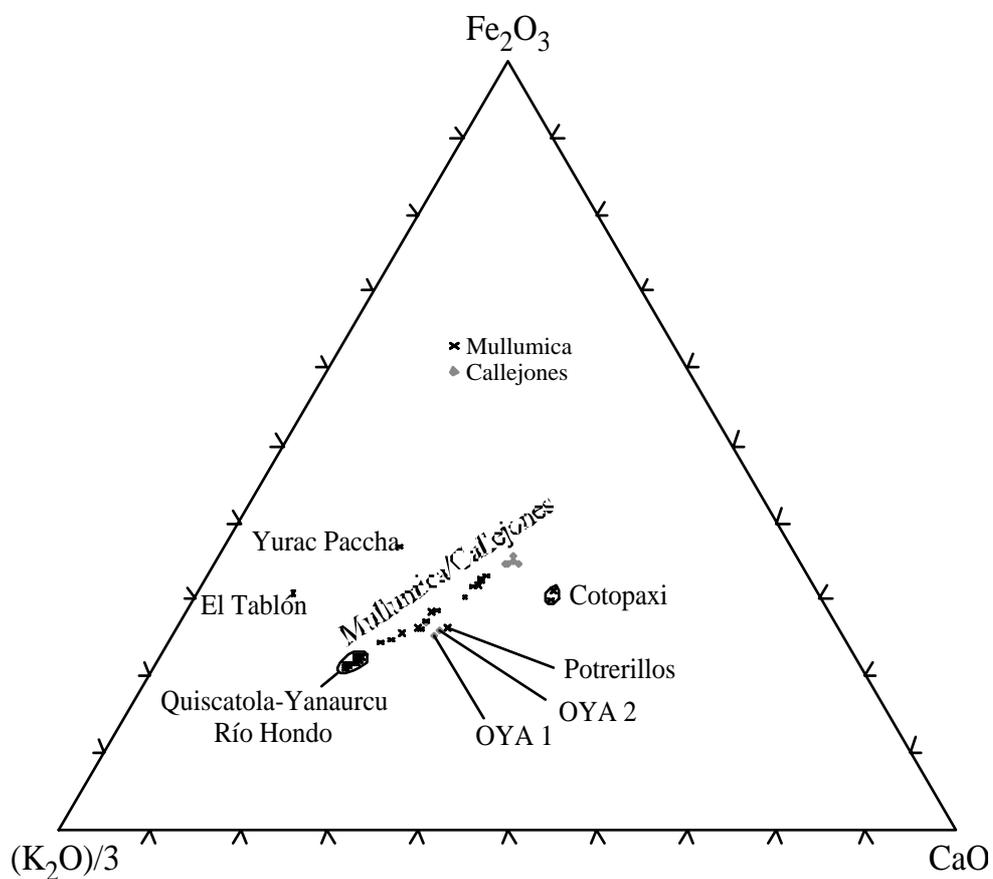


Figure III-32 : Diagramme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(K<sub>2</sub>O/3)-CaO pour les échantillons géologiques analysés par PIXE.

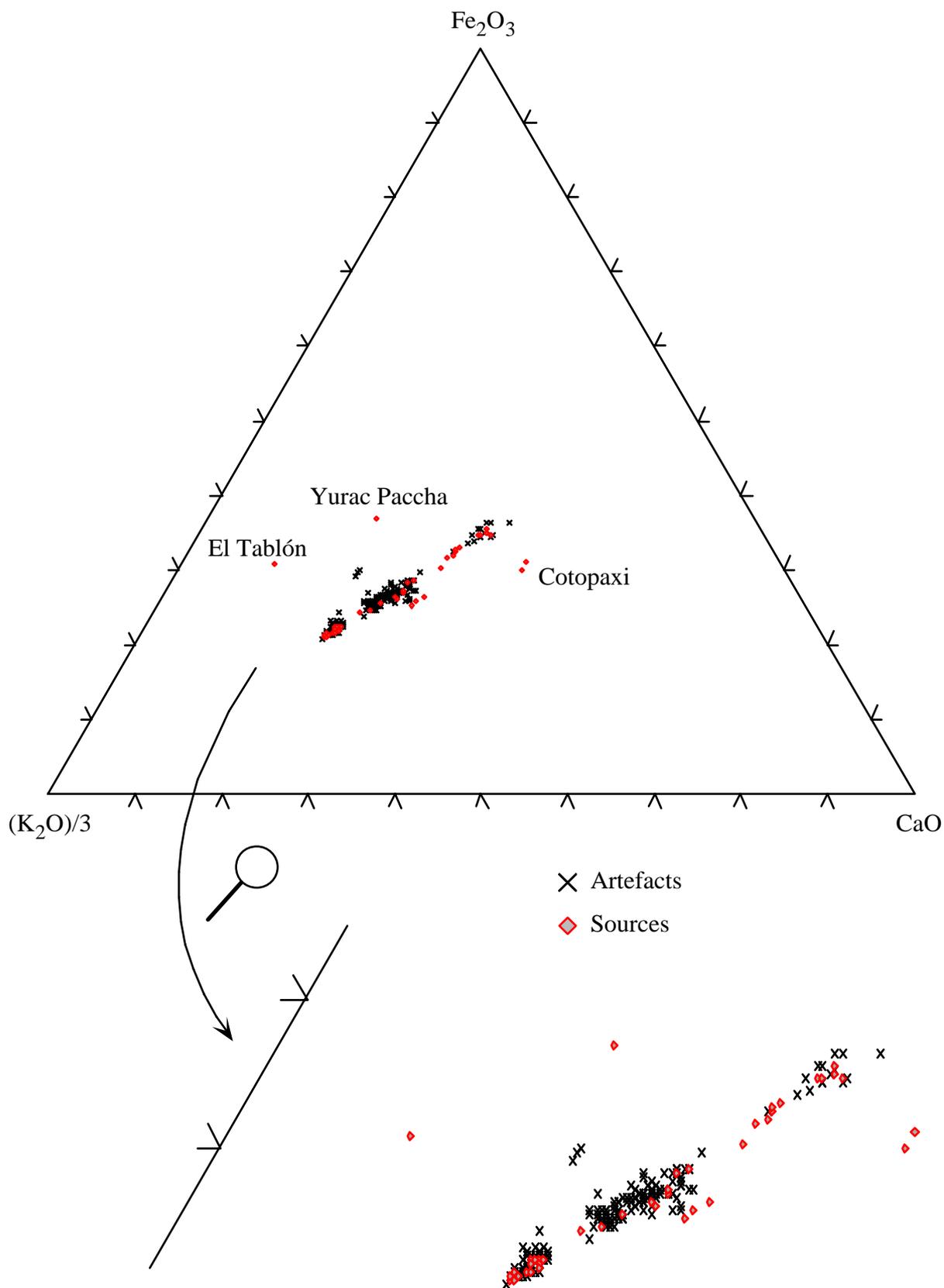


Figure III-33 : Diagramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $(\text{K}_2\text{O}/3)$ - $\text{CaO}$  pour les échantillons géologiques et archéologiques analysés par PIXE. Voir aussi figure III-32.

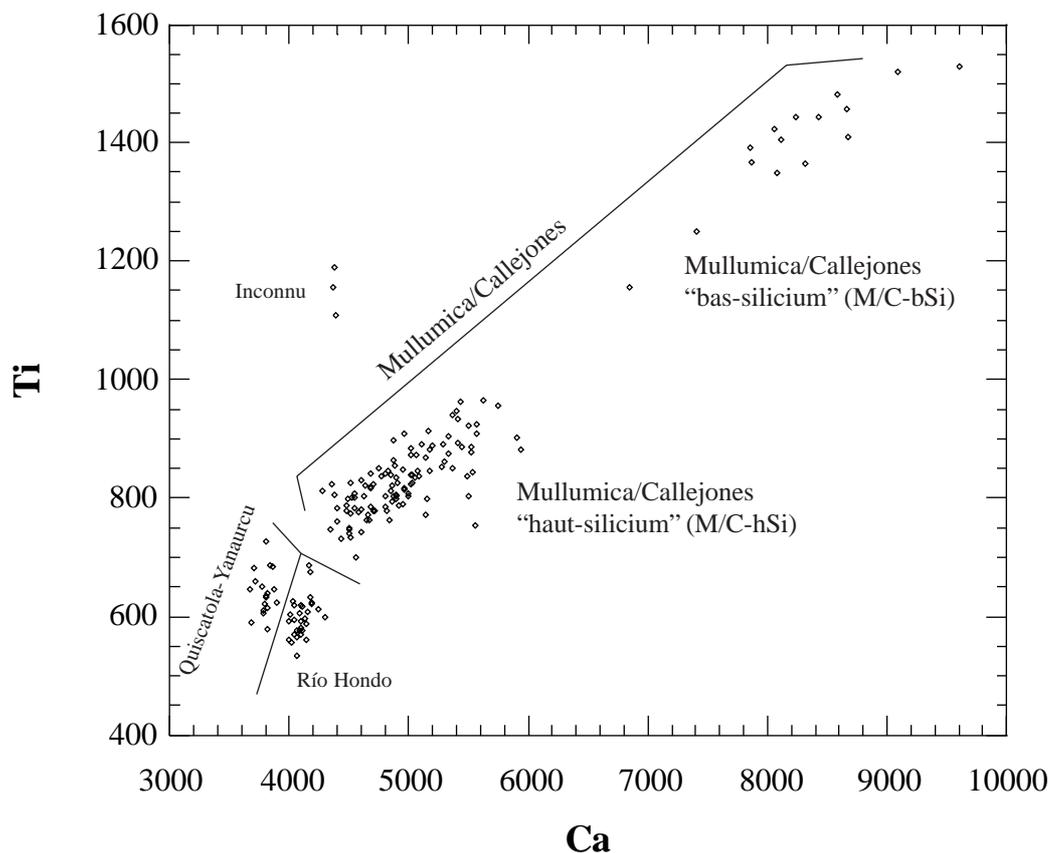


Figure III-34 : Diagramme Ca vs. Ti pour l'ensemble des pièces archéologiques analysées en PIXE (teneurs en ppm).

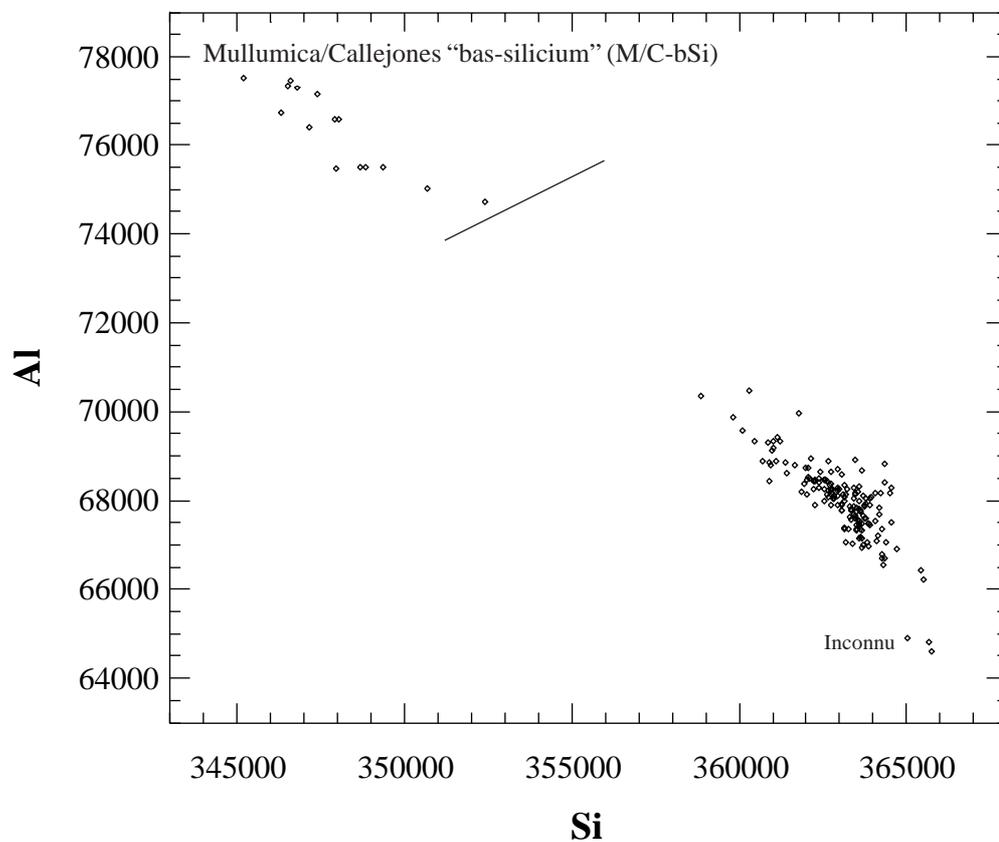


Figure III-35 : Diagramme Si vs. Al pour l'ensemble des pièces archéologiques analysées en PIXE (teneurs en ppm).

nant trois pièces archéologiques ne correspond à aucune des sources analysées. Les groupes Quiscatola-Yanaurcu et Río Hondo se séparent par exemple sur un diagramme Ca vs. Ti (figure III-34), et les deux groupes compositionnels sont représentés.

Ce sont donc quatre groupes compositionnels qui sont représentés pour les pièces archéologiques, avec 123 pour Mullumica/Callejones, 30 pour Río Hondo, 19 pour Quiscatola-Yanaurcu et un quatrième avec trois échantillons correspondant à une source inconnue.

Un diagramme faisant intervenir le silicium, comme Si vs. Al (figure III-35) montre que les échantillons se séparent nettement en deux groupes en fonction des teneurs en Si. Seuls 15 des 175 échantillons possèdent des compositions pauvres en silicium qui sont aussi les plus riches en aluminium. Les obsidiennes les plus acides (plus riches en  $\text{SiO}_2$ ) ont donc été préférées par les préhistoriques. Ces verres, renfermant davantage de silicium, font moins appel à d'autres ions formateurs de réseau comme l'aluminium, et la structure qui en découle est plus proche d'un réseau silicaté. Les qualités mécaniques associées sont plus favorables à la taille, propriétés qui n'échappaient pas aux utilisateurs d'obsidiennes.

Cette séparation concerne les 123 échantillons du groupe Mullumica/Callejones au sein duquel deux sous-groupes sont mis en évidence sur de nombreux diagrammes comme Ca vs. Ti, Sr vs. Zr (figure III-36), etc. Cette discontinuité avait aussi été constatée sur les échantillons géologiques analysés. Ce sont donc 108 artefacts qui composent le groupe Mullumica/Callejones "haut-silicium" (M/C-hSi), et 15 le groupe Mullumica/Callejones "bas-silicium" (M/C-bSi). Bien que cette séparation en deux groupes ne soit pas significative d'une provenance géographique ou d'une appartenance à une formation géologique spécifique, en raison des différences notables de compositions qu'elles sous-entendent, nous allons utiliser ces appellations en sous-groupes en tant que repère significatif des résultats analytiques.

Le tableau III-8 donne pour chaque site archéologique, et par zone géographique, les attributions compositionnelles des pièces analysées. Pour la vallée du Cauca en Colombie, les 28 pièces analysées sur les 10 sites archéologiques appartiennent toutes au groupe Río Hondo. C'est aussi ce groupe compositionnel qui est retrouvé sur les deux pièces du site d'El Pital, situé dans la Cordillère Occidentale entre la vallée du Cauca et la côte Pacifique. Une seule composition est donc présente dans cette zone. Pour la côte Pacifique, du site de La Cocotera en Colombie à La Balsas au sud de l'Equateur, pour les 97 artefacts (21 sites) le groupe Mullumica/Callejones est le plus représenté avec 83 pièces, se répartissant en 77 pour M/C-hSi et 6 pour M/C-bSi. Le groupe Quiscatola-Yanaurcu est ici représenté par 11 artefacts. Les trois artefacts correspondant à une source inconnue proviennent de trois sites différents de la région de Tumaco (Colombie). Le groupe Río Hondo n'est lui pas représenté sur la côte Pacifique, dont une partie est cependant colombienne. En Equateur, sur les 16 sites du corridor inter-andin c'est aussi le groupe Mullumica/Callejones qui est le plus représenté avec 33 pièces, se répartissant en 27 pour M/C-hSi et 5 pour M/C-bSi. La source complémentaire est celle de Quiscatola-Yanaurcu avec cinq pièces.

Tableau III-8 : Répartition en groupes compositionnels des artefacts analysés par PIXE, par site archéologique et selon les zones géographiques. M/C-hSi et M/C-bSi : sous-groupes de Mullumica/Callejones (voir texte) ; Q-Y : Quiscatola-Y anauro ; RH : Río Hondo.

Site archéologique	Pays	Zone	Nombre analysé	Groupe Compositionnel				
				Mullumica/Callejones				
				M/C-hSi	M/C-bSi	Q-Y	RH	Inconnue
La Cadena	Equateur	Bassin du Guayas	10	3	4	3		
Maria Olivia (Tola 12)	Equateur	Bassin du Guayas	1	1				
Total :			11	4	4	3	0	0
Rumicucho	Equateur	Corridor inter-andin	5	2	1	2		
La Chimba	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
Tababuela	Equateur	Corridor inter-andin	10	9	1			
Los Músculos (104)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
14 Diciembre (122)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
Ministerio Salud (129)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
San José (140)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
Ontaneda (145)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
Huaca Rumi (156)	Equateur	Corridor inter-andin	3	2		1		
Las Mercedes (23)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
Osorio Alto (31)	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
Los Soles-Bellavista	Equateur	Corridor inter-andin	2	2				
Capuli Chico	Equateur	Corridor inter-andin	3		3			
Delicia Baja	Equateur	Corridor inter-andin	1	1				
La Florida	Equateur	Corridor inter-andin	2			2		
Loma de Tanas	Equateur	Corridor inter-andin	3	3				
Total :			37	27	5	5	0	0
La Cocotera	Colombie	côte Pacifique	1	1				
La Cortadura	Colombie	côte Pacifique	1	1				
El Esfuerzo	Colombie	côte Pacifique	1	1				
Exporcol	Colombie	côte Pacifique	1	1				
La Magnolia	Colombie	côte Pacifique	1	1				
La Miranda	Colombie	côte Pacifique	11	10				1
La Esperanza	Colombie	côte Pacifique	2	1				1
La Remigia	Colombie	côte Pacifique	4	3				1
San Luis	Colombie	côte Pacifique	2	2				
El Morro	Colombie	côte Pacifique	2			2		
Inguapi	Colombie	côte Pacifique	3	1		2		
San Vicente de las Vargas	Colombie	côte Pacifique	1	1				
La Tolita-Walberto	Equateur	côte Pacifique	8	6	2			
La Tolita-Cancha H9	Equateur	côte Pacifique	8	6	1	1		
	Equateur	côte Pacifique	10	9		1		
Maria Cecilia	Equateur	côte Pacifique	6	5	1			
La Cantera	Equateur	côte Pacifique	6	6				
Valdivieso	Equateur	côte Pacifique	4	4				
La Propicia	Equateur	côte Pacifique	3	3				
Atacames	Equateur	côte Pacifique	2	2				
<i>Sous total :</i>			77	64	4	6	0	3
La Balsas	Equateur	Péninsule Santa Elena	15	13	2			
La Libertad	Equateur	Péninsule Santa Elena	5			5		
Total :			97	77	6	11	0	3
La Elvira	Colombie	Vallée du Cauca	2				2	
San Isidro	Colombie	Vallée du Cauca	7				7	
El Pital	Colombie	Cordillère Occidentale	2				2	
La Balsa II	Colombie	Vallée du Cauca	2				2	
Cajibío	Colombie	Vallée du Cauca	2				2	
La Colonia	Colombie	Vallée du Cauca	3				3	
Colina de las Piedras	Colombie	Vallée du Cauca	2				2	
La Balsa	Colombie	Vallée du Cauca	2				2	
Bello Horizonte (Loc. 1)	Colombie	Vallée du Cauca	3				3	
Bello Horizonte (Loc. 4)	Colombie	Vallée du Cauca	3				3	
Bello Horizonte (Loc. 8)	Colombie	Vallée du Cauca	2				2	
Total :			30	0	0	0	30	0

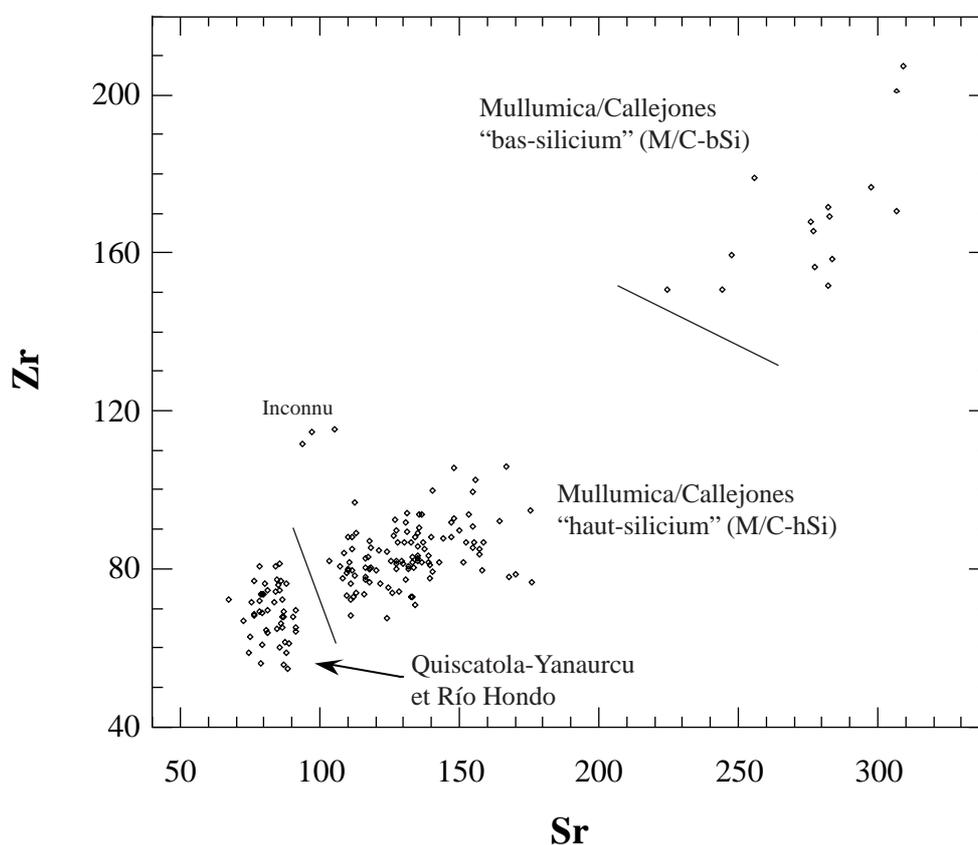


Figure III-36 : Diagramme Sr vs. Zr pour l'ensemble des pièces archéologiques analysées en PIXE (teneurs en ppm).

### *Apport aux données antérieures*

Comme pour les données compositionnelles antérieurement obtenues, présentées dans le paragraphe III.4.1., nos résultats montrent la prépondérance du groupe compositionnel Mullumica/Callejones en Equateur. Nous étendons celle-ci sur la côte Pacifique avec les sites du sud de la Colombie. Dans cette zone, le groupe compositionnel complémentaire est aussi Quiscatola-Yanaurcu. Sur la vallée du Cauca en Colombie, la présence unique du groupe compositionnel Río Hondo est confirmée sur un nombre plus important de sites. Une seule composition de type inconnu a été rencontrée pour trois échantillons de sites côtiers du sud de la Colombie.

### *III.5.2.2. Confrontation aux données issues de la datation par traces de fission*

Les données de datation sont présentées de façon synthétique dans le tableau III-9. Le principe de la méthode et sa mise en oeuvre sont données dans l'article de Poupeau *et al.* (1997) en annexe A.I.1. Ces données sont pour partie publiées en détail dans deux articles : Dorighel *et al.* (1994 et 1998), ou dans des mémoires préparés au laboratoire de Grenoble (Le Maresquier, 1997 ; Solacroup, 1998) ; les autres sont des communications personnelles de

Groupe compositionnel	Site archéologique	Pays	Référence	Age (Ma)	Erreur (1 σ)	Groupe d'âge
Río Hondo	San Isidro	Colombie	ISI 3b	2.77	± 0.12	e
	Bello Horizonte	Colombie	BHO LI-4	* 3.21	± 0.11	d
	La Colonia	Colombie	CLN 2	* 3.22	± 0.11	d
	La Elvira	Colombie	ELV 5	3.63	± 0.19	b
	La Elvira	Colombie	ELV 6	3.70	± 0.17	e
	San Isidro	Colombie	ISI 3a	3.71	± 0.17	f
	San Isidro	Colombie	ISI 4	3.94	± 0.20	f
	El Pital	Colombie	ELPI 2	* 4.07	± 0.12	b
	El Pital	Colombie	ELPI 1	* 4.76	± 0.14	b
	San Isidro	Colombie	ISI 3c	6.72	± 0.31	e
Mullumica/Callejones						
Sous-groupe : M/C-hSi						
	La Tolita-Walberto	Equateur	WLB 1	ap.	± 0.019	b
	Osorio Alto (Site 31)	Equateur	P31 a	0.17	± 0.02	e
	Huaca Rumi (Site 156)	Equateur	P156 a	0.18	± 0.02	e
	Valdivieso	Equateur	EO-10	0.18	± 0.03	e
	La Miranda	Colombie	MIR b	* 0.19	± 0.01	b
	Ministerio Salud (Site 129)	Equateur	P129 a	0.19	± 0.02	e
	Valdivieso	Equateur	EO-7	0.20	± 0.02	e
	Ontaneda (Site 145)	Equateur	P145 a	0.21	± 0.02	e
	La Cantera	Equateur	EO-1	0.21	± 0.02	e
	La Tolita-Walberto	Equateur	WLB 6	* 0.24	± 0.02	b
	14 Diciembre (Site 122)	Equateur	P122 a	0.25	± 0.02	e
	Inguapi	Colombie	II	0.25	± 0.03	a
	La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 4	* 0.25	± 0.02	a
	Loma de Tanas	Equateur	LMT 3	0.26	± 0.03	e
	La Propicia	Equateur	EO-12	* 0.26	± 0.02	b
	Tababuela	Equateur	TBB 4	* 0.27	± 0.02	b
	Atacames	Equateur	EO-15	0.27	± 0.03	e
	La Cocotera	Colombie	COCO	* 0.28	± 0.02	b
	La Miranda	Colombie	MIR a	0.28	± 0.03	b
	La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 3	* 0.28	± 0.02	a
	La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 7	* 0.28	± 0.02	a
	La Cantera	Equateur	EO-2	0.28	± 0.03	b

Valdivieso	Equateur	EO-8	±	0.28	±	0.03	0,25-0,30 Ma	e
La Tolita-Walberto	Equateur	WLB 5	±	0.29	±	0.02	0,25-0,30 Ma	b
La Cadena	Equateur	CDN 1962c	±	0.29	±	0.02	0,25-0,30 Ma	c
Tababuela	Equateur	TBB 6	±	0.30	±	0.03	0,25-0,30 Ma	e
San Luis	Colombie	SLS 1	±	0.30	±	0.02	0,25-0,30 Ma	e et f
La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 1	±	0.30	±	0.03	0,25-0,30 Ma	a
La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 2	±	0.30	±	0.02	0,25-0,30 Ma	a
La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 8	±	0.30	±	0.02	0,25-0,30 Ma	a
Huaca Rumi (Site 156)	Equateur	P156 d	±	0.30	±	0.03	0,25-0,30 Ma	e
Atacames	Equateur	EO-14	±	0.37	±	0.04	0,40-0,45 Ma	e
La Propicia	Equateur	EO-13	±	0.38	±	0.06	0,40-0,45 Ma	e
La Miranda	Colombie	MIR d	±	0.39	±	0.03	0,40-0,45 Ma	e
La Cadena	Equateur	CDN 3073a	±	0.43	±	0.03	0,40-0,45 Ma	c
La Cadena	Equateur	CDN 1667b	±	0.43	±	0.03	0,40-0,45 Ma	c
Maria Cecilia	Equateur	MCL a	±	0.45	±	0.06	0,40-0,45 Ma	e
Los Músculos (Site 104)	Equateur	P104 a	±	0.47	±	0.05	0,40-0,45 Ma	e
La Cantera	Equateur	EO-4	±	0.67	±	0.06		e
Sous-groupe : M/C-bSi								
La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 6	±	0.42	±	0.04	0,40-0,45 Ma	a
La Cadena	Equateur	CDN1662b	±	0.46	±	0.03	0,40-0,45 Ma	c
Quiscatola-Yanaurcu								
Huaca Rumi (Site 156)	Equateur	P156 e	±	1.46	±	0.07		e
La Florida	Equateur	FLO 2	±	1.57	±	0.06		b
La Tolita-Cancha H9	Equateur	LT 5	±	1.65	±	0.16		a
Inguapi	Colombie	I3	±	2.60	±	0.10		a
Inguapi	Colombie	I2	±	2.58	±	0.12		a
"inconnu"								
La Remigia	Colombie	RMG a	±	0.32	±	0.02		b

Tableau III-9 : Présentation synthétique des âges traces de fission obtenus à Grenoble pour des artefacts analysés en PIXE. Les données sont présentées par groupes compositionnels.

Origine des données : a) Doriguel *et al.* (1994) ; b) Doriguel *et al.* (1998) ; c) Le Maresquier (1997) ; d) Solacroup (1998) ; e) E. Labrin (comm. pers.) ; f) O. Doriguel (comm. pers.)

\* : Age pondéré sur plusieurs déterminations ; ap. : Age apparent

O. Dorighel et E. Labrin et font partie du doctorat de O. Dorighel (en préparation). Nous ne donnons ici que les âges *plateau* obtenus, ou les âges apparents si un âge plateau n'a pas pu être déterminé, avec l'erreur sur l'âge à deux sigmas. Pour une partie de ces datations, les valeurs indiquées sont pondérées sur plusieurs déterminations d'âge (se reporter aux annotations du tableau III-9). Les données sont classées par groupe compositionnel et par âge ascendant.

### **Groupe Río Hondo**

Les datations concernent dix pièces archéologiques sur cinq sites. Huit des âges s'étendent de 3,21 à 4,76 Ma, les deux derniers sont à 2,77 et 6,72 Ma. Les âges des échantillons géologiques de composition Río Hondo vont de 3,54 à 4,27 Ma (tableau III-1). En raison des précisions analytiques à deux écarts-types, l'ensemble des âges entre 3,21 à 4,76 Ma sont compatibles avec ceux des sources de type Río Hondo. Pour celui de 2,77 Ma, des ignimbrites au nord-est de San Augustin, datées entre 2,3 et 2,7 Ma (ignimbrites de Guacacallo datations K-Ar et TF ; Van der Wiel, 1991), montrent que des produits rhyolitiques présentant cet âge de formation sont présentes dans la zone. L'éventuelle présence de verre massif serait à rechercher sur le terrain. L'âge à 6,72 Ma est lui compatible avec le  $6,5 \pm 0,2$  Ma obtenu sur une "américanite" (calite) de Colombie (Storzer et Poupeau, 1973).

Les âges constatés pour les artefacts rendent compte des multiples épisodes volcaniques de la zone. Les données disponibles ne permettent pas de préciser les éventuels lieux d'échantillonnage. Des connaissances plus détaillées sur la volcanologie de la région seraient nécessaires à une interprétation plus fine des données géochronologiques sur les pièces archéologiques.

### **Groupe Mullumica/Callejones**

Ce sont 41 pièces archéologiques de ce groupe qui ont été datées sur 19 sites. Deux de celles-ci (2 sites) font partie du sous-groupe M/C-bSi. Cinq types d'âges se retrouvent. Les plus nombreux (22) se retrouvent entre 0,24 et 0,30 Ma, formant un groupe d'âges concordants nommé groupe 0,25-0,30 Ma. Le second groupe avec huit membres présente des âges entre 0,17 et 0,21 Ma. Le troisième, nommé 0,40-0,45 Ma, possède sept artefacts datés de 0,37 à 0,47 Ma, et il comprend les deux échantillons du sous-groupe M/C-bSi. Les deux derniers groupes d'un seul échantillon ont des âges de 0,019 et 0,67 Ma.

La coulée de Mullumica et celle de Callejones ont des âges de formation entre 0,18 et 0,20 Ma (Bigazzi *et al.*, 1992). Seuls les huit artefacts datés entre 0,17 et 0,21 Ma du groupe compositionnel Mullumica/Callejones peuvent donc provenir de ces coulées. Les autres groupes présentent des compositions similaires à celles de Mullumica/Callejones mais leurs âges excluent une origine sur une des deux coulées.

Pour l'artefact daté à 0,019 Ma, deux interprétations sont possibles pour cet âge apparent, non corrigé en raison du faible nombre de traces fossiles. Tout d'abord, il peut être "l'âge géologique" de formation de l'obsidienne, des épisodes volcaniques jeunes existent dans la région (voir par exemple le Cotopaxi). D'un autre côté, il peut s'agir de l'âge d'un réchauffement

“accidentel” (naturel) ou archéologique de l'obsidienne produisant cet âge apparent récent (voir l'article Poupeau *et al.*, 1997, annexe A.I.1.). Cet échantillon est classé comme non attribué, dans l'attente de précisions sur les longueurs de traces pouvant donner une indication sur la signification exacte de cet âge.

Pour l'échantillon daté à 0,67 Ma, nous ne possédons pas pour la région de données géochronologiques permettant de suggérer une interprétation pour cet âge. Cet artefact doit aussi être classé comme non attribué.

### ***Groupe Quiscatola-Yanaurcu***

Cinq pièces archéologiques de ce groupe ont été datées. Trois présentent des âges compris entre 1,46 et 1,65 Ma. Comme ces âges sont compatibles avec le spectre d'âges constaté pour la source Quiscatola-Yanaurcu de 1,38 à 1,64 Ma (Bigazzi *et al.*, 1992), ces artefacts en proviennent. Par contre deux autres vers 2,6 Ma sont d'un million d'années plus anciens que les datations disponibles sur les dépôts de Quiscatola-Yanaurcu. Ces derniers, présentés comme issus du volcanisme ancien de la sierra de Guamaní (Bigazzi *et al.*, 1992) n'ont pas encore montré des âges allant jusqu'à 2,6 Ma. Les deux pièces en question pourraient provenir de cette zone, si d'autres données venaient à signaler la présence d'obsidiennes plus anciennes, ou d'une autre région si d'autres sources étaient mises en évidence.

### ***Groupe “Inconnu”***

Une des pièces archéologiques appartenant au groupe compositionnel inconnu sur les sources analysées a été datée à 0,32 Ma. Cet âge quaternaire correspond à de très nombreuses formations volcaniques de la région. La recherche sur le terrain d'autres sources potentielles d'obsidiennes pourrait apporter des éléments sur la localisation de cette source.

### ***Apport aux données antérieures***

Les quelques données de datation disponibles, en confirmant l'utilisation des sources de Mullumica et Quiscatola-Yanaurcu, avaient aussi montré des âges à 0,25 et 0,29 Ma (Miller et Wagner, 1981) et 0,30 Ma (Arias *et al.*, 1986). Ces données n'étaient pas complétées par une caractérisation élémentaire, cependant d'un point de vue géochronologique elles sont confortées par les 22 âges du groupe 0,25-0,30 Ma.

Il apparaît que la diversité des âges constatée sur les pièces archéologiques est plus importante que les données compositionnelles pouvaient le laisser penser. La proposition d'attribuer des pièces archéologiques à une source géographiquement déterminée semble donc être actuellement limitée. En effet les données compositionnelles et géochronologiques disponibles pour les sources et celles existantes pour les artefacts impliquent qu'une grande partie des pièces archéologiques ne peuvent être rattachées à l'une des sources connues. En particulier pour Mullumica/Callejones, qui est l'ensemble compositionnel principal pour les données antérieures et les

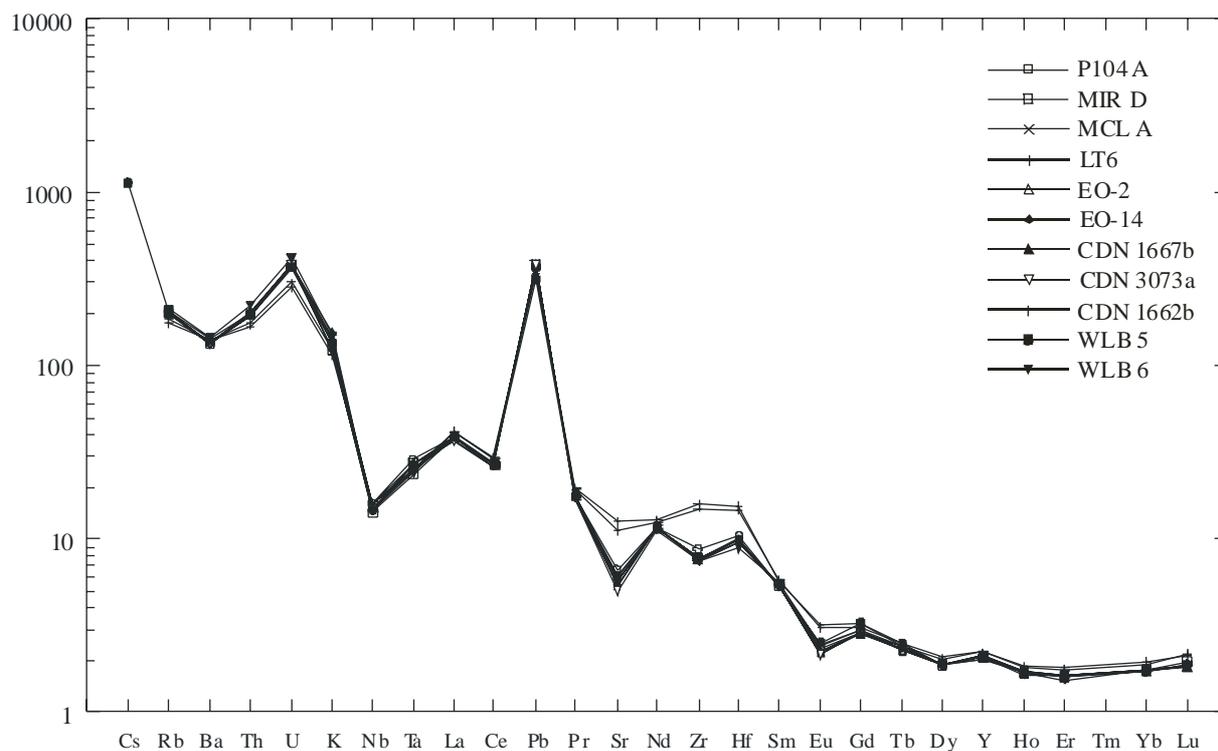


Figure III-37 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des onze pièces archéologiques de Colombie et d'Equateur analysées par ICP.

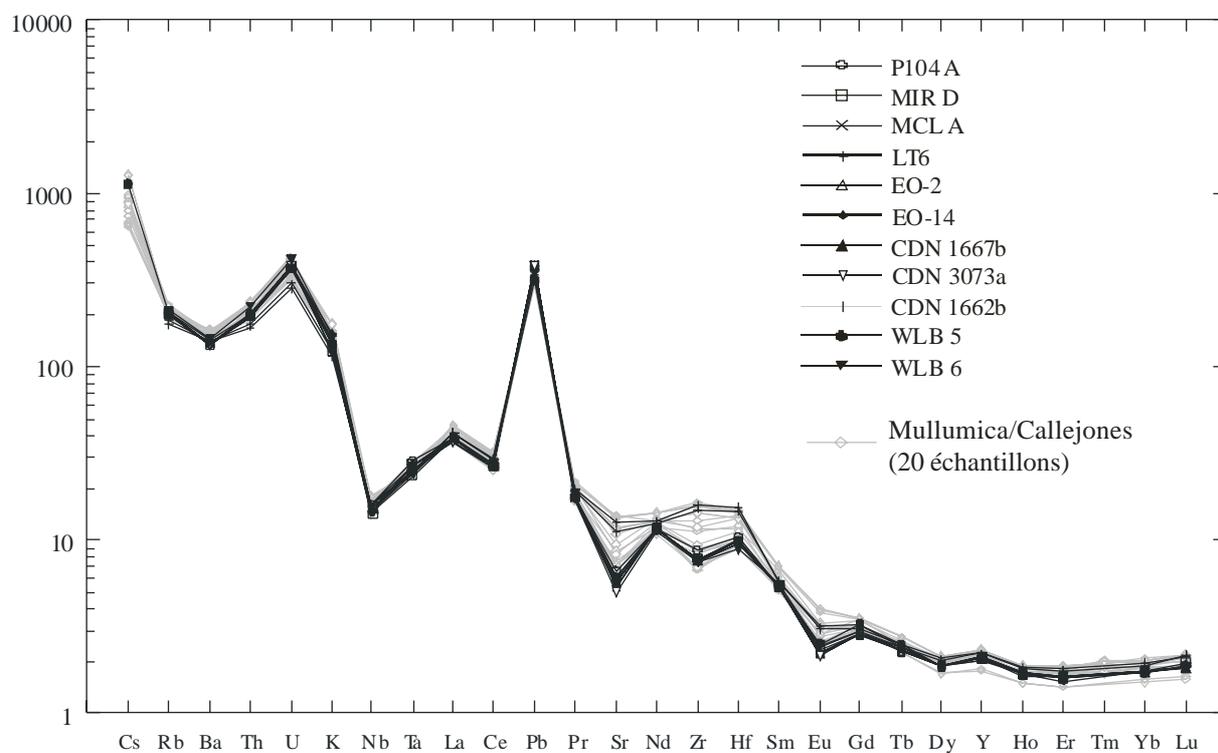


Figure III-38 : Superposition des spidergrammes normalisés au manteau primitif des échantillons archéologiques de la figure III-37 et de l'ensemble des échantillons de Mullumica/Callejones.

données obtenues dans ce travail, la proportion des pièces actuellement attribuables aux coulées de Mullumica et/ou Callejones semble être actuellement faible.

### *III.5.2.3. Mesures ICP-AES et ICP-MS*

Les datations ayant fait apparaître des échantillons avec des compositions similaires déterminées par PIXE mais présentant des âges traces de fission différents, donc la nécessité d'invoquer des sources différentes, il s'est avéré important de vérifier si une discrimination par les teneurs élémentaires était possible avec des éléments non dosés par la méthode PIXE. Nous avons donc réalisé des analyses ICP-AES et ICP-MS sur onze artefacts. Ces artefacts ont été choisis car ils appartiennent au groupe compositionnel PIXE d'une source, mais ils n'ont pas un âge TF compatible avec celle-ci. Nous avons retenu le cas du groupe Mullumica/Callejones avec les groupes d'âges bien représentés de 0,25-0,30 Ma et 0,40-0,45 Ma. Pour chacun d'entre eux des représentants ont été choisis au hasard. Ce sont trois des vingt-deux artefacts du groupe 0,25-0,30 Ma, et huit des neuf pièces du groupe 0,40-0,45 Ma dont les deux appartenant au sous-groupe compositionnel M/C-bSi. Les données analytiques détaillées sont présentées en annexe dans le tableau A.III.2.1.2.

La figure III-37 montre le spidergramme normalisé des onze pièces archéologiques analysées. La séparation du groupe Mullumica/Callejones en deux sous-groupes est nette, avec les groupes M/C-bSi et M/C-hSi. Deux compositions distinctes sont donc confirmées pour le groupe 0,40-0,45 Ma. D'un autre côté, les échantillons du groupe 0,25-0,30 Ma et 0,40-0,45 Ma présentent des compositions similaires.

En comparaison avec les spidergrammes des échantillons géologiques, la superposition (figure III-38) montre que les artefacts présentent des compositions compatibles avec le spectre compositionnel de Mullumica/Callejones. Cependant, les artefacts analysés ne couvrent pas l'étendue complète de celui-ci, la tendance constatée sur les mesures PIXE avec une séparation en deux types de compositions se retrouve ici. Le diagramme Nb/Zr vs. Y/Zr (figure III-39) montre que l'ensemble des artefacts analysés des groupes 0,25-0,30 Ma et 0,40-0,45 Ma se retrouvent dans la tendance générale de Mullumica/Callejones.

D'après ces premières analyses, il semble que les données compositionnelles ne permettent pas de différencier les échantillons géologiques de Mullumica/Callejones datés à 0,18-0,20 Ma des pièces archéologiques datées à 0,25-0,30 et 0,40-0,45 Ma.

Dans l'attente d'études plus détaillées sur les coulées de Mullumica et Callejones et sur les sources d'Equateur et de Colombie, les pièces archéologiques n'ayant pas des âges compatibles avec ceux des sources connues doivent être classées comme "non attribuées", c'est-à-dire provenant de sources inconnues.

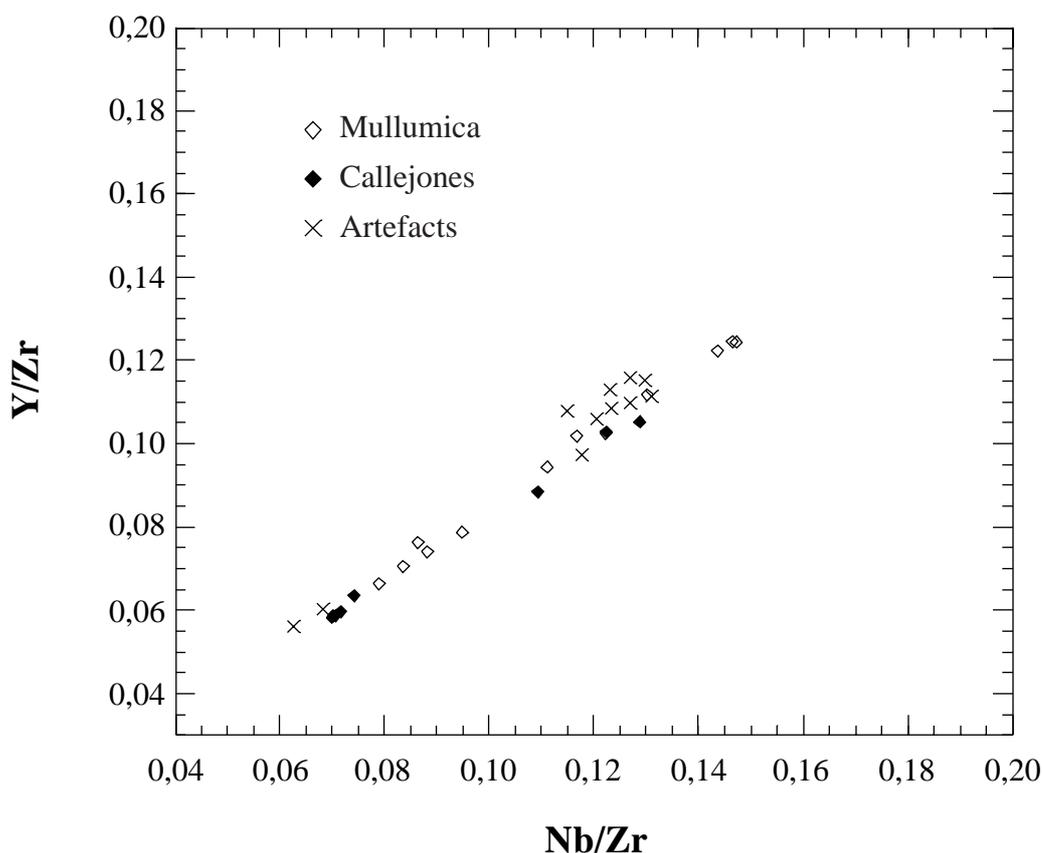


Figure III-39 : Diagramme Nb / Zr vs. Y / Zr pour les onze pièces archéologiques analysées par ICP avec les échantillons de Mullumica et Callejones (données ICP-MS). Voir aussi figure III-30.

#### III.5.2.4. Discussion sur les attributions

##### **Groupe Río Hondo**

Les pièces archéologiques datées par TF et appartenant à ce groupe compositionnel ont montré des âges compatibles avec les obsidiennes de la source Río Hondo ou présents dans la zone géographique où l'on retrouve les obsidiennes de cette source. L'ensemble des artefacts de composition de type Río Hondo peuvent donc être attribués à la source Río Hondo. Cependant l'étendue des points de prélèvement potentiels de la matière première recouvre la répartition géographique de dix des onze sites ayant fait l'objet d'analyses. A part le site d'El Pital, pour lequel un approvisionnement distant est nécessaire, un approvisionnement local peut être envisagé pour les autres. Le manque de données archéologiques sur le statut de l'exploitation de l'obsidienne dans la région ne permet pas d'apporter d'éléments sur les modes d'approvisionnement. Les analyses des pièces de la côte Colombienne n'ont pas révélé la présence de matériau de type Río Hondo. Cette source ne semble donc pas avoir été diffusée dans cette région.

##### **Groupe Mullumica/Callejones**

Comme nous l'avons vu, seules les huit pièces archéologiques datées montrant des âges compatibles avec les coulées de Mullumica et Callejones peuvent provenir de celles-ci. Les

31 autres artefacts datés avec des âges différents, proviennent de sources qui restent à localiser. Pour les pièces non encore datées, leur attribution reste à définir. Les pièces attribuées prouvent l'existence d'échanges sur de grandes distances avec leur présence sur des sites de la côte Pacifique, depuis la région de Tumaco (Colombie) avec le site de La Miranda, jusqu'à la région d'Esmeraldas (Equateur), avec les sites de Valdivieso et La Cantera. Les autres pièces attribuées viennent de la zone de Quito avec les sites de Osorio Alto, Huaca Rumi, Ministerio Salud et Ontaneda.

Pour les pièces datées appartenant aux groupes d'âges 0,25-0,30 Ma et 0,40-0,45 Ma, même si la localisation de la source reste en suspens, la répartition géographique des sites sur lesquels ces groupes sont présents montre l'étendue de la diffusion de celles-ci. Ainsi les 22 pièces archéologiques du groupe 0,25-0,30 Ma sont présentes sur 14 sites (figure III-40). Neuf sont sur la côte Pacifique, de La Cocotera (Colombie) à Atacames (Equateur), séparés de plus de 350 km. Deux sont dans la région de Quito (14 Diciembre et Huaca Rumi), deux dans le corridor inter-andin dans le nord de l'Equateur (Loma de Tanas et Tababuela) et un dernier, La Cadena, est situé dans le bassin du Guayas. Ceci montre que cette source est très répandue sur le territoire étudié.

Les pièces du groupe 0,40-0,45 Ma sont bien représentées sur la côte Pacifique avec six sites de Tumaco (La Miranda) à Esmeraldas (Atacames, La Propicia, Maria Cecilia). Cette source est aussi présente à Quito (Los Músculos) et La Cadena. Cette zone de diffusion (figure III-40) recoupe donc en grande partie celle du groupe 0,25-0,30 Ma, et elle pourrait s'étendre avec la datation d'autres pièces.

En dépit de l'ignorance de l'origine géographique de nombreuses pièces archéologiques, les répartitions des sites archéologiques où elles se retrouvent montrent les vastes réseaux d'échanges dont ce matériau a fait l'objet.

### ***Groupe Quiscatola-Yanaurcu***

Deux des trois pièces ayant des âges compatibles avec la source Quiscatola-Yanaurcu viennent de sites de la région de Quito avec La Florida et Huaca Rumi. La troisième vient du site de La Tolita (Tumaco, Colombie), montrant aussi pour cette source de la sierra de Guamaní une diffusion à grande distance.

Le faible nombre des pièces datées de ce groupe ne permet pas de définir une vaste répartition géographique de la source Quiscatola-Yanaurcu, alors que le groupe compositionnel Quiscatola-Yanaurcu est présent de La Libertad (côte Pacifique, sud-Equateur) à La Tolita (côte Pacifique, sud-Colombie).

Les deux âges à 2,6 Ma non compatibles avec la source Quiscatola-Yanaurcu sont obtenus sur deux pièces du seul site d'Inguapi (Colombie), ce qui ne permet pas la définition d'une zone de diffusion.

### ***Groupe compositionnel "Inconnu"***

Il rassemble trois pièces archéologiques de trois sites différents (La Miranda, La Esperanza, La Remigia) de la région de Tumaco (Colombie). Même si cette obsidienne n'a été

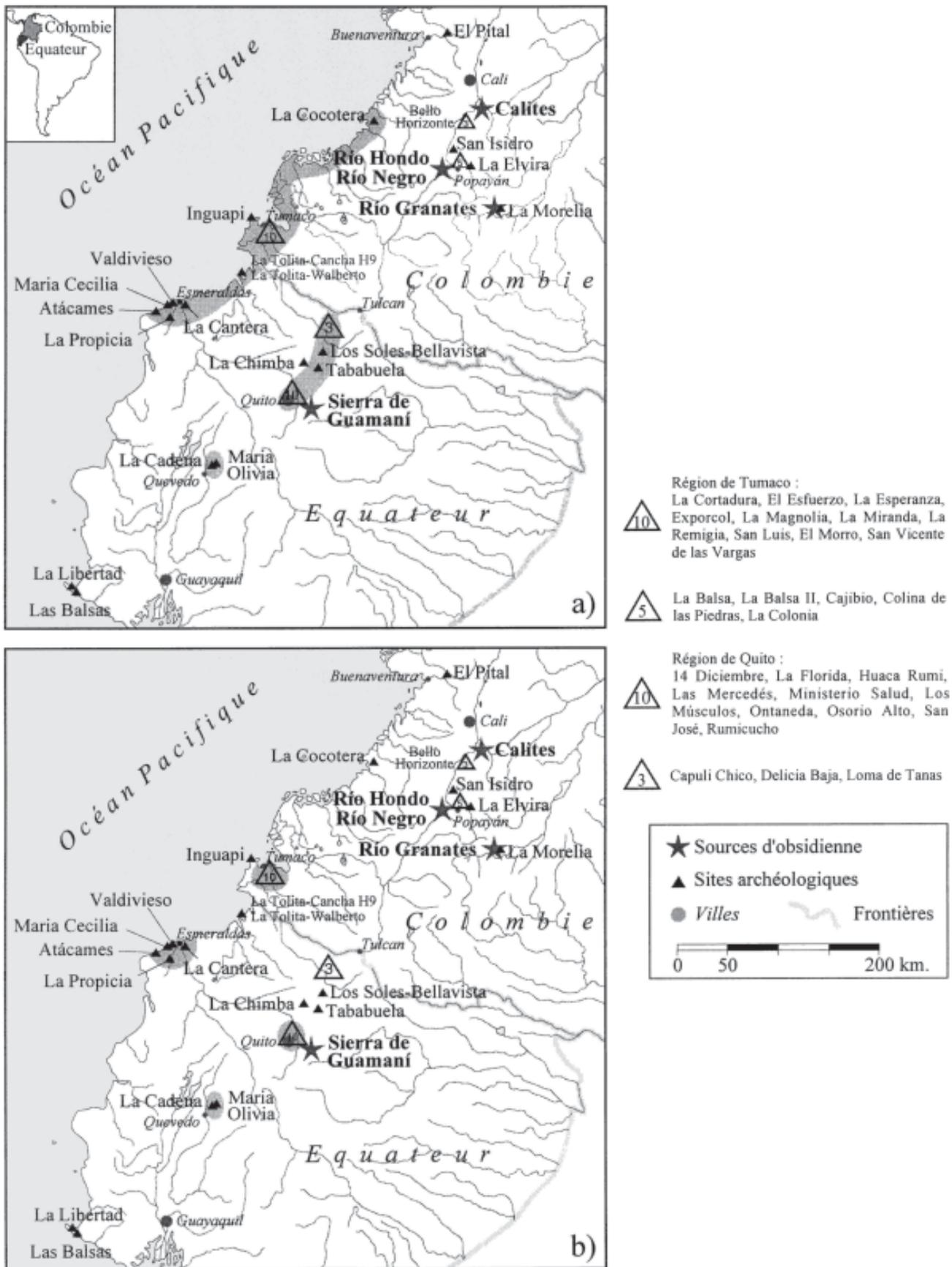


Figure III-40 : Zones de diffusion (aires grisées) des artefacts des groupes 0,25-0,30 Ma (a) et 0,40-0,45 Ma (b).

collectée que sur une petite aire géographique, le fait qu'on la retrouve sur trois sites répartis sur 5 km montre qu'elle a pu faire l'objet de certains échanges.

### *Groupe compositionnel Río Granates*

Au-delà des attributions proposées pour les artefacts que nous avons analysés, les mesures réalisées sur les échantillons prélevés sur les berges du Río Granates nous permettent de reconsidérer les analyses réalisées par M. D. Glascock sur quatre échantillons du site de La Morelia, présentées dans le rapport de Gnecco *et al.* (1993) comme provenant d'une source inconnue. Le site de La Morelia est situé à environ 500 m du point de prélèvement GRT 1 (le point GRT 3 se situant à 4,3 km du point GRT 1 ; Dorighel, 1997). La comparaison entre les compositions type Río Granates et celles des artefacts de La Morelia, illustrée par le spidergramme de la figure III-41, nous montre la bonne correspondance entre ces deux compositions. Nous pouvons donc proposer pour ces quatre pièces analysées du site de La Morelia une attribution à la source Río Granates. Même si l'inventaire des lieux d'affleurement de ces dépôts remaniés d'obsidienne n'est pas encore réalisé et que l'éventuelle présence d'un matériel en place n'est pas connue, il est raisonnable de penser que les occupants du site de La Morelia aient pu se contenter du matériel présent sur place dans les affleurements le long du Río. Au sujet de cette origine locale, nous pouvons ajouter que les obsidiennes de ce site, mentionnées dans Gnecco *et al.* (1993) de même que quelques pièces à notre disposition à Grenoble, remises par H. Llanos, représentatives des obsidiennes du site, présentent comme les obsidiennes du Río Granates des

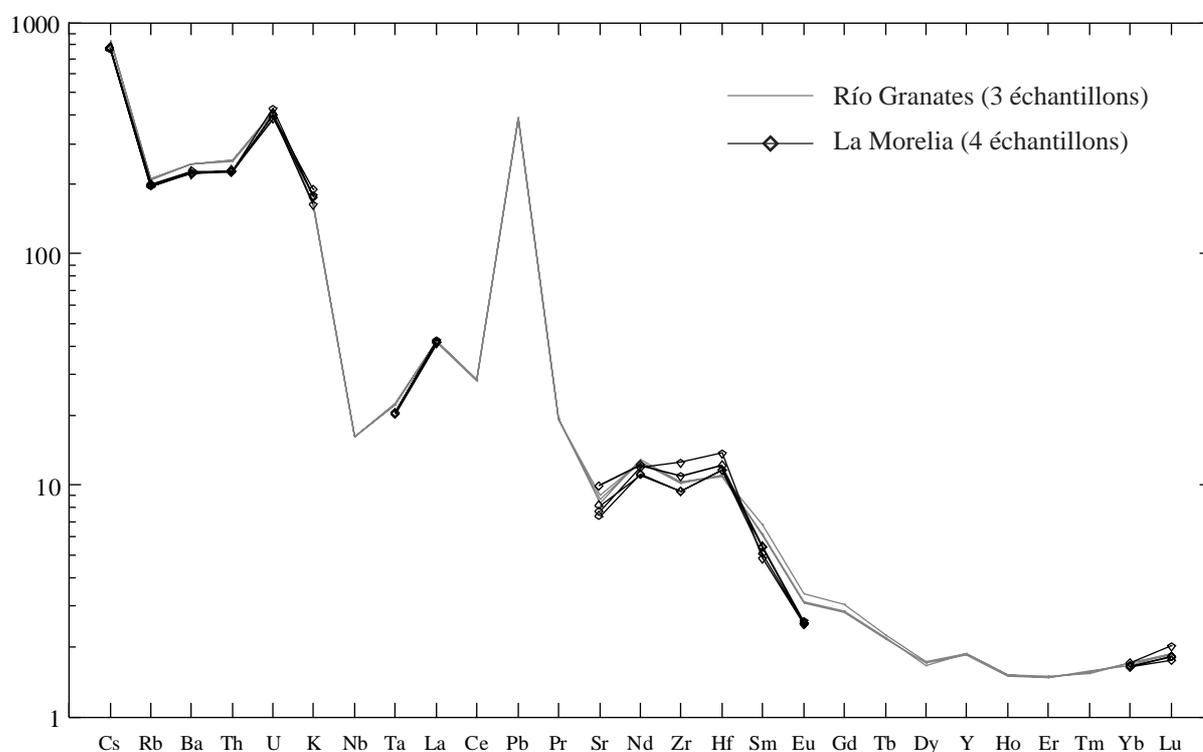


Figure III-41 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des trois échantillons de Río Granates et des quatre échantillons du site archéologique de La Morelia analysés par Gnecco *et al.* (1993).

qualités de taille assez moyenne (Gnecco, comm. pers. et observations personnelles). Un matériel de cette qualité, comme matière première des pièces archéologiques en obsidienne du site, peut conforter une origine locale plutôt que des échanges à plus grande distance.

### ***Bilan***

Les sources de la sierra de Guamaní, avec Mullumica/Callejones et Quiscatola-Yanaurcu sont donc largement diffusées à grande distance sur la côte Pacifique de Colombie et d'Equateur comme elles se retrouvent à proximité dans la région de Quito. D'autres sources, bien que représentées seulement sur les pièces archéologiques, permettent de mettre en évidence de vastes aires de diffusion couvrant la côte Pacifique du sud Colombie et d'Equateur, et l'intérieur des terres en Equateur.

## **III.6. Conclusions - Perspectives**

Dans cette région, où les données sur la circulation de l'obsidienne étaient encore très limitées, nous avons à la fois apporté des données compositionnelles nouvelles sur les sources et commencé d'exploiter plusieurs collections d'artefacts provenant de fouilles archéologiques dont certaines sont encore en cours.

Sur les sources, l'information apportée est à la fois une révision des sources d'obsidienne connues et d'échantillons déjà mesurés auparavant, et un apport sur de nouveaux échantillonnages, certains liés à de nouvelles sources. L'utilisation de systèmes de mesure par ICP a permis une caractérisation plus complète qu'auparavant de ces sources (36 éléments déterminés). Nos résultats constituent la base de données la plus détaillée disponible à ce jour pour la région.

Nous avons aussi montré que la notion géochimique de "source" pouvait éventuellement recouvrir une réalité géographique relativement étendue, en particulier dans le sud de la Colombie, et dans une moindre mesure dans la sierra de Guamaní équatorienne.

Sur les artefacts en obsidienne, nous avons apporté des informations sur de nombreux sites (du sud de l'Equateur au sud de la Colombie), pour lesquels n'existaient aucune donnée. En montrant que la discrimination chimique entre sources pouvait être aussi bien résolue par des mesures ICP que par PIXE, nous avons pu utiliser systématiquement cette dernière pour la caractérisation élémentaire des artefacts. Il a ainsi été possible de travailler, lorsque les archéologues nous le demandaient, de façon non-destructive.

Il est apparu que les artefacts étudiés se répartissaient en un nombre limité de groupes compositionnels discrets : deux pour l'Equateur et la côte colombienne, un pour l'intérieur des terres en Colombie, ces groupes correspondant à la composition de sources connues dans cette région des Andes. Un groupe de trois pièces, collectées sur la côte colombienne, présente une composition inconnue.

Toutefois, la combinaison de la datation des obsidiennes (thèse O. Dorighel, Grenoble, en cours) et de l'analyse compositionnelle a révélé la difficulté de l'attribution d'un artefact à une source. En effet, les artefacts d'un même groupe compositionnel peuvent présenter des âges différents, ce qui implique des origines différentes. Des transports d'obsidienne sur de grandes distances, jusqu'à plusieurs centaines de kilomètres, sont cependant déjà mis en évidence.

Nous avons donc proposé, en raison des limitations intrinsèques de la caractérisation élémentaire (ou géochronologique) des obsidiennes, pour cette région, une approche composition/âge pour les études de provenance (Bellot-Gurlet *et al.*, 1996, 1998). Cette approche n'en est qu'à son stade initial de développement. Une partie seulement des échantillons archéologiques reçus ou collectés lors de ce projet sont analysés. De plus, de nouveaux échantillonnages ont été réalisés sur les sources de Colombie à l'automne 1998 par l'un des membres de l'équipe de Grenoble (O. Dorighel), et les réseaux de collaboration mis en place continuent d'apporter des informations et des échantillons. La zone d'étude pourrait aussi s'étendre avec des échantillons du Pérou qui commencent à nous parvenir. On peut donc espérer contribuer rapidement, avec les autres équipes travaillant sur ces régions, notamment au *Missouri University Research Reactor*, à la constitution d'une importante base de données permettant de mieux comprendre les systèmes d'échanges de l'obsidienne et leurs évolutions temporelles au long de la chaîne andine.



# Chapitre IV

Les obsidiennes de Turquie  
et leur diffusion au Proche-Orient



# Les obsidiennes de Turquie et leur diffusion au Proche-Orient

## IV.1. Historique du projet

L'Institut de Préhistoire Orientale (UPR 7537 CNRS), dans le cadre de ses recherches sur l'origine et les développements de la sédentarisation au Proche-Orient, s'est intéressé au problème de la diffusion de l'obsidienne dans ces régions. Sous la direction de Marie-Claire Cauvin, une problématique spécifique a été développée autour de l'obsidienne, à la suite des travaux déjà réalisés dans la région depuis plus de 30 ans (Cann et Renfrew, 1964) en tenant compte des informations récentes concernant les sources d'obsidiennes.

Comme étape de ce travail, l'ouvrage collectif "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil" (Cauvin *et al.*, 1998) fait le point sur la situation actuelle en abordant l'ensemble des thèmes s'intéressant à l'obsidienne au Proche-Orient et en posant les points qui restent à développer et approfondir.

Depuis 1993, une collaboration a été entreprise avec le groupe de Grenoble concernant en partie la datation par traces de fission et principalement l'analyse compositionnelle de pièces archéologiques du Proche-Orient et d'échantillons de sources issus des récentes campagnes de prospections.

La reconsidération des sources d'obsidienne est un axe majeur pour les travaux conduits par M.-C. Cauvin. En effet de nombreuses années de travail n'avaient laissé que des informations confuses et parcellaires sur les sources turques. D'où la nécessité de reprendre en détail ces études, avec en tenant compte d'aspects jusqu'alors presque ignorés, qui sont la recherche et l'étude des ateliers de taille sur les sources. Des missions de terrain ont apporté des résultats très fructueux (Cauvin et Balkan-Atli, 1996 ; Balkan-Atli *et al.*, 1997).

Ce travail de doctorat a permis une participation en 1995 à une mission de terrain sur les sources d'obsidienne du Sud de la Cappadoce. Un séjour de deux semaines a tout d'abord permis de se familiariser avec l'aspect du terrain, de se rendre compte de la "réalité" des sources, de mesurer les enjeux. Le travail de terrain est mené avec les archéologues pour repérer et étudier les exploitations préhistoriques ainsi que pour tester la qualité à la taille des matières premières rencontrées, et avec des géologues pour l'interprétation de la présence d'obsidienne par rapport aux édifices volcaniques. La présence de l'analyste oriente l'échantillonnage en fonction des contraintes des analyses et de leur représentativité. La connaissance du terrain lui permet aussi de mieux cerner les problématiques d'exploitation préhistorique et la réalité d'une détermination de provenance par rapport à une source. Durant cette mission les ateliers de taille présents sur différents édifices volcaniques ont été étudiés. Le but était de caractériser les types d'exploitations, par l'échantillonnage et l'étude technologique des pièces présentes et de rechercher les affleurements ayant pu fournir la matière première. Ceux-ci ont été échantillonnés en quantité



importante afin de disposer de suffisamment de matériel pour les travaux de taille expérimentale et les analyses physico-chimiques.

Une partie des analyses présentées ici ont été réalisées dans le cadre d'un projet "ARASSH" (Agence Rhône-Alpes des Sciences Sociales et Humaines) intitulé "Nouvelles recherches sur la diffusion de l'obsidienne. Caractérisation et traitement infographique", permettant une approche globale, par la possibilité de travailler sur les sources (travail de terrain), les analyses et les observations archéologiques sur des sites en cours de fouille, et par l'intégration de l'ensemble des données dans un système d'information géographique pour mieux appréhender l'ensemble des paramètres mis en jeu.

## IV.2. La préhistoire au Proche-Orient et l'apparition du Néolithique

Le Proche-Orient est une région clef dans l'évolution de l'humanité. C'est là que s'est produit pour la première fois le passage des sociétés préhistoriques de chasseurs-cueilleurs vivant en "prédateurs" sur leur milieu, aux premiers agriculteurs, puis éleveurs qui ont ainsi entrepris la "manipulation" du milieu naturel. C'est avec le Proche-Orient comme point de départ que cette "Révolution néolithique" s'est propagée aux autres régions du monde, ou s'est reproduite plus tardivement ailleurs. C'est par étapes entre 12 000 et 6 300 avant J.-C. que ces modifications se sont produites.

Nous donnons ci-dessous, à partir de l'ouvrage de Jacques Cauvin : "Naissance des divinités. Naissance de l'agriculture. La Révolution des symboles au Néolithique" (1996, seconde édition), quelques indications sur les évolutions culturelles de cette période. Dans ce chapitre sur le Proche-Orient, nous allons utiliser des dates "avant J.-C." qui sont des dates calendaires, c'est-à-dire "carbone 14 calibrées" et des dates "BP" (*Before Present*) qui sont des dates carbone 14 non calibrées. Les deux échelles sont encore utilisées conjointement car la calibration des dates C14 pour des âges allant jusqu'à 10 000 ans est récente (Bard *et al.*, 1993) et certaines dates comme celles limitant les périodes culturelles avaient été définies en BP avec l'échelle disponible alors.

La figure IV-1 donne la répartition des différentes cultures en fonction des régions ainsi que leur position chronologique. Les deux échelles, "calendaire" et "BP", sont données pour faciliter les correspondances entre les deux systèmes utilisés.

Le *Natoufien* (12 500-10 000 avant J.-C., 12 000-10 300 BP) est une civilisation qui s'est étendue sur presque la totalité du Levant (Syrie, Liban, Israël, Jordanie). Cette période est caractérisée par l'apparition des premiers villages, formés d'habitats construits en plein air et groupés, de maisons semi-enterrées dans des fosses rondes. La solidité de ces constructions, avec la présence de sépultures et l'existence d'un mobilier lourd (mortiers profonds, pilons,

meules), suggère des occupations permanentes, c'est-à-dire de sédentaires. Cependant l'économie est une prédation exploitant, suivant les périodes et les environnements locaux des implantations, les spécificités des ressources alimentaires sauvages entourant l'habitat sédentaire. La chasse et la cueillette sont parfois spécialisées, sur la gazelle et les céréales (avec l'apparition des premiers silos), mais concernent aussi d'autres espèces et d'autres plantes. Il n'y a pas de spécialisation délibérée de l'alimentation qui pourrait préfigurer des choix futurs, tout comme l'outillage utilisé, qui tout en étant celui de l'agriculteur à venir (faucilles, herminettes, mobilier de mouture et de broyage), n'est pas utilisé à cette fin. Le Natoufien possède l'environnement et présente les techniques qui seront spécialisées par la suite, mais on n'y trouve aucune préfiguration du contexte techno-économique à venir. La sédentarité est un élément original, un enracinement stable où les tombes sont mêlés à l'habitat. Les natoufiens ont développé des communautés plus importantes, et l'agriculture sera une invention de villageois sédentaires qui vont développer des stratégies de subsistance nouvelles.

Le *Khiamien* (10 000-9 500 avant J.-C., 10 300-10 000 BP) est plus proche pour la culture matérielle du Natoufien qui le précède que du PPNA (*Pre-Pottery Neolithic A*) qui le suit. Une avancée dans le domaine de la chasse est réalisée avec l'apparition des “pointes d'El Khiam”, pointes de flèches à encoches latérales. Un autre progrès technique concerne l'architecture des maisons toujours rondes mais qui peuvent sortir de la fosse initiale et être construites en surface. La particularité de cet épisode réside dans un autre type de mutation qui concerne l'art, les objets dénués d'utilité pratique, mais représentatifs des systèmes symboliques sous-jacents. Cette “Révolution des symboles” est considérée comme la première étape de la néolithisation. Elle se manifeste par l'apparition, dans un art auparavant essentiellement zoomorphe, de représentations féminines avec des figurines en pierre ou en terre cuite. Pour le règne animal, le taureau acquiert une dimension symbolique.

A la veille du bouleversement de ce contexte économique de chasse-cueillette, apparaissent donc deux symboliques dominantes, la Femme et le Taureau, qui vont perdurer dans les sociétés suivantes.

La phase chronologique suivante, le *PPNA* (*Pre-Pottery Neolithic A*) (9 500-8 700 avant J.-C., 10 000-9 600 BP) se divise selon la zone géographique en trois cultures distinctes issues de la lignée Natoufien-Khiamien : le Sultanien au Levant Sud (Israël, Jordanie), l'Aswadien au Levant central (Damascène) et le Mureybétien sur le Moyen-Euphrate. C'est au sein de ces trois cultures que les premières traces d'agriculture sont retrouvées dans une bande allant de la vallée du Jourdain à celle de l'Euphrate. C'est seulement dans la culture mureybétienne que cette mutation peut être observée en continu. En effet par rapport aux sites identifiant les autres cultures, celui de Mureybet est le seul à présenter une continuité d'occupation depuis le Natoufien. C'est le seul cas d'un site où l'agriculture n'apparaît pas avec l'implantation du site, mais entre dans le cadre d'une évolution locale. L'agriculture y est mise en évidence au cours de la phase III avec un ensemble de changements sur l'organisation de la société. La fin du Mureybétien, avec la phase IIIB, apporte une modification architecturale avec pour la première fois au monde des constructions rectangulaires.

Les premières diffusions de la culture Néolithique au sein du Proche-Orient se réalisent avec le *PPNB* (*Pre-Pottery Neolithic B*) (8 700-7 000 avant J.-C., 9 600-8 000 BP) avec une unité culturelle sur la totalité du Levant et de l'Anatolie du Sud-Est. L'agriculture s'y perfectionne, l'élevage apparaît et se généralise. La fin du PPNB, fixée à 7 000 avant J.-C., correspond à la généralisation de la présence de la céramique qui devient alors le principal instrument de classification culturelle. Différentes phases le composent avec le PPNB ancien (8 700-8 200 avant J.-C.) qui concerne le Nord de la Syrie où le PPNB émerge avec l'évolution en interne du Mureybétien, suivi d'une première expansion vers l'Anatolie du Sud-Est où il apporte la néolithisation. Le PPNB moyen (8 200-7 500 avant J.-C.) est une seconde phase de diffusion, vers le sud du Levant, tandis que selon les régions différents caractères se distinguent alors, en raison de la surimposition des traits généraux de cette culture avec des particularités locales plus ou moins affirmées. Le PPNB récent (7 500-7 000 avant J.-C.) est une expansion généralisée à l'extérieur de la zone nucléaire du Levant du PPNB et de la néolithisation qui l'accompagne. Cette propagation s'accompagne de changements économiques avec de nouvelles formes d'agriculture, la domestication de nouvelles espèces animales et l'apparition du nomadisme pastoral. C'est alors une dynamique d'expansion qui est en place, ce n'est plus l'origine de la Révolution néolithique orientale, mais son pouvoir d'exemple vers sa généralisation mondiale.

La Révolution néolithique trouverait, selon J. Cauvin, son origine dans une “Révolution des symboles”, avec l'apparitions de divinités, un changement des mentalités. C'est cette nouvelle façon pour l'homme d'appréhender le monde et sa place dans celui-ci, qui le conduirait à changer profondément son mode de vie et sa relation avec son milieu.

C'est pour apporter des éléments sur les contacts humains et les mouvements durant cette période charnière que la circulation de l'obsidienne est abordée.

### IV.3. Les obsidiennes de Turquie et leur diffusion au Proche-Orient

#### IV.3.1. Les sources de Turquie

L'état des connaissances des sources d'obsidienne de cette région résulte de nombreuses années de recherches depuis le travail pionnier de Cann et Renfrew (1964). Les découvertes et travaux concernant ces sources se trouvent dans des études sur les provenances d'obsidienne ou les études volcanologiques nombreuses dans la région. Quelques articles regroupent les connaissances sur ces sources, comme ceux de Keller et Seifried (1990), Bigazzi *et al.* (1994), Yellin (1995).

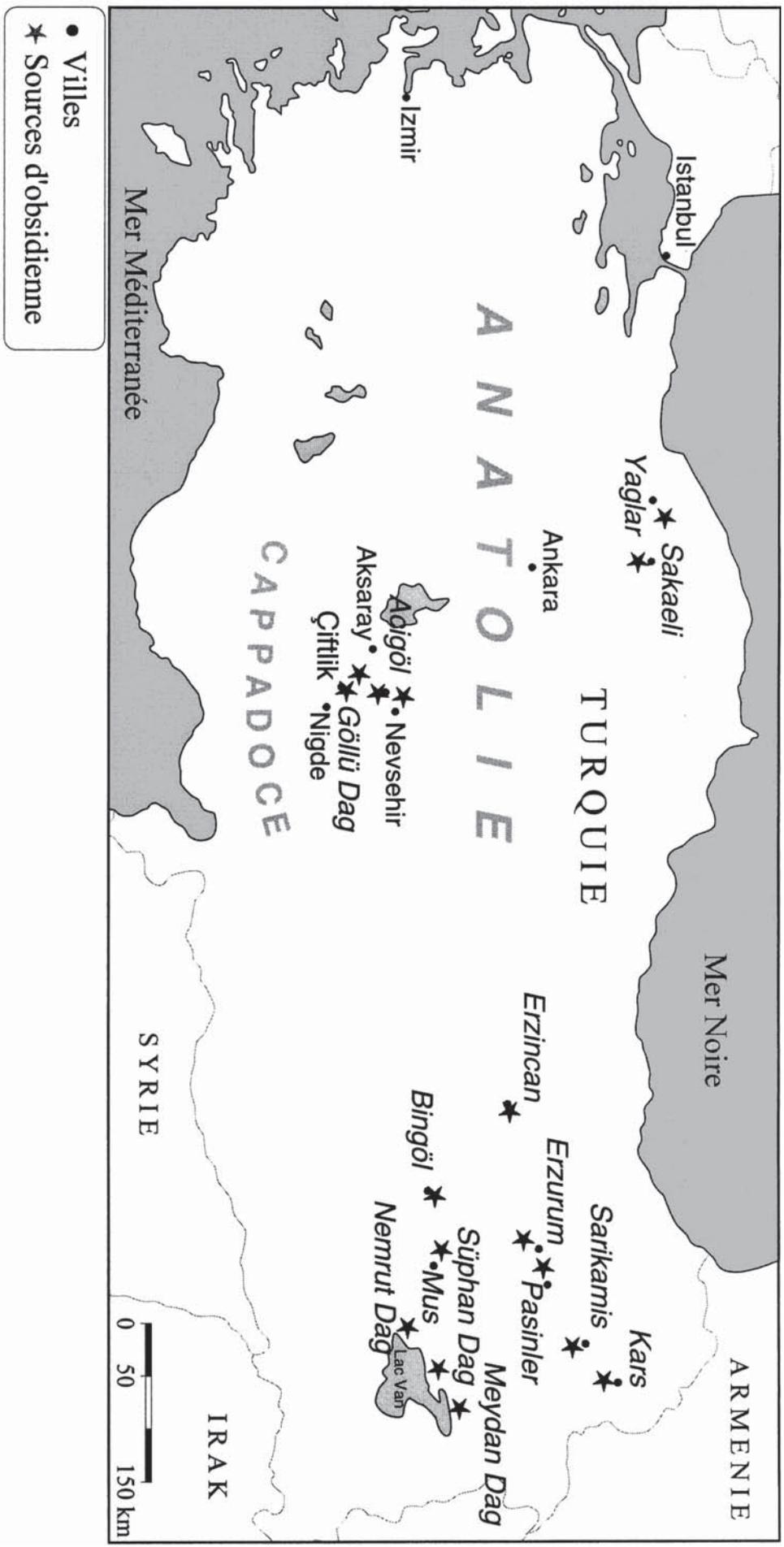


Figure IV-2 : Localisation des principales sources d'obsidiennes de Turquie.

Le bilan le plus récent est établi dans l'ouvrage "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil" (Cauvin *et al.*, 1998), dans lequel l'aspect contexte volcanique général est traité par Gourgaud (1998), et les obsidiennes, par Poidevin (1998), qui présente l'état des connaissances sur les sources d'Anatolie dans la perspective des études de provenance.

Malgré les nombreux travaux et l'intérêt porté à l'obsidienne dans cette région depuis Cann et Renfrew (1964), la question des sources n'est pas encore close. La découverte et la description de certaines sources importantes comme celles de Bingöl sont assez récentes (Cauvin *et al.*, 1986 et 1991). D'un autre côté, comme cela est signalé par Poidevin (1998), certaines zones sont encore mal connues, comme le Nord-Est de la Turquie, et certains édifices volcaniques restent à ré-explore. Depuis quelques années des problèmes se posent aussi pour le travail de terrain dans certaines zones dont l'accès est interdit.

Nous présentons en détail uniquement les sources concernées par les problèmes abordés (voir IV.4.) dans ce travail, en Cappadoce et à l'Est de la Turquie avec les gisements de Bingöl et du Nemrut Dag (figure IV-2).

## **La Cappadoce**

Les sources d'obsidienne sont présentes au Nord dans la zone d'Acigöl et plus au sud sur le dôme-coulée du Nenezi Dag et le massif volcanique du Göllü Dag (figure IV-3). De l'obsidienne est aussi présente sur le volcan Hassan Dag, mais elle est de qualité médiocre pour l'exploitation préhistorique (Chataigner, 1998) ; elle serait présente aussi sur l'Erciyes Dag (dans Poidevin, 1998 ; comm. pers. de Kürkçüoğlu et Çen) mais aucune donnée publiée n'est disponible.

### ***Acigöl :***

Poidevin (1998) classe les obsidiennes de la zone en trois groupes : Acigöl Est anté-caldeira, Acigöl Est post-caldeira, et Acigöl Ouest, en faisant référence à la formation d'une vaste caldeira (figure IV-4) contemporaine de l'éruption de l'Acigöl Tuf supérieur entre 150 000 et 70 000 ans et aux positions géographiques des affleurements d'obsidienne (figure IV-4). Ces trois groupes présentent aussi des compositions chimiques différentes même si Acigöl Est anté-caldeira et Acigöl Ouest présentent de vastes champs compositionnels (Poidevin, 1998). Les données disponibles ne permettent pas de conclure à une hétérogénéité chimique au sein de chaque groupe ou à la présence de sous-groupes distincts représentatifs de certains édifices volcaniques.

Le groupe Acigöl Est anté-caldeira correspond à des coulées anciennes recouvertes par des téphras qui affleurent dans les White Tuffs Hotamis Dag (WTHD, Keller et Seifried, 1990) et à Bogazköy, Kartaltepe, Tuluçe Tepe et Taskesiktepe. De plus ces obsidiennes anciennes se retrouvent dans des dépôts de l'Acigöl Tuf supérieur (pointement Çatköy A de Yellin, 1995) démantelés et transportés par la mise en place de ce dernier.



Figure IV-3 : Localisation des gisements d'obsidienne de Cappadoce.

Le groupe Acigöl Est post-caldeira est formé des obsidiennes du plus vaste dôme rhyolitique de la zone, le Kocadag (ou Hotamis Dag), composé d'au moins trois lobes coalescents. Les obsidiennes sont présentes sur le flanc Nord-Ouest et dans les débris d'avalanche du flanc sud (Bigazzi *et al.*, 1993 ; Yellin 1995 ; Druitt *et al.*, 1995).

Le groupe Acigöl Ouest rassemble, du nord au sud, les dômes rhyolitiques de Kalecitepe, Güneydad et Korü Dag et les trois lobes du maar du cratère d'Acigöl. Des ignimbrites au Sud-Est du Korü Dag renferment aussi des obsidiennes présentant ce même chimisme.

#### **Le Göllü Dag :**

Ce strato-volcan très érodé d'une dizaine de kilomètres de diamètre présente de nombreuses coulées d'obsidiennes. Six gisements sont repérés : Kayirli Est, Kömürcü, Nord Bozköy, Sirca Dereci, Kayirli village et Gösterli, mais seuls les trois premiers présentent en quantité suffisante une obsidienne de qualité pour la taille. C'est aussi dans ces trois secteurs qu'a été mise en évidence une activité d'exploitation préhistorique, parfois très importante comme sur Kömürcü et Kayirli Est (Cauvin et Balkan-Atli, 1996).

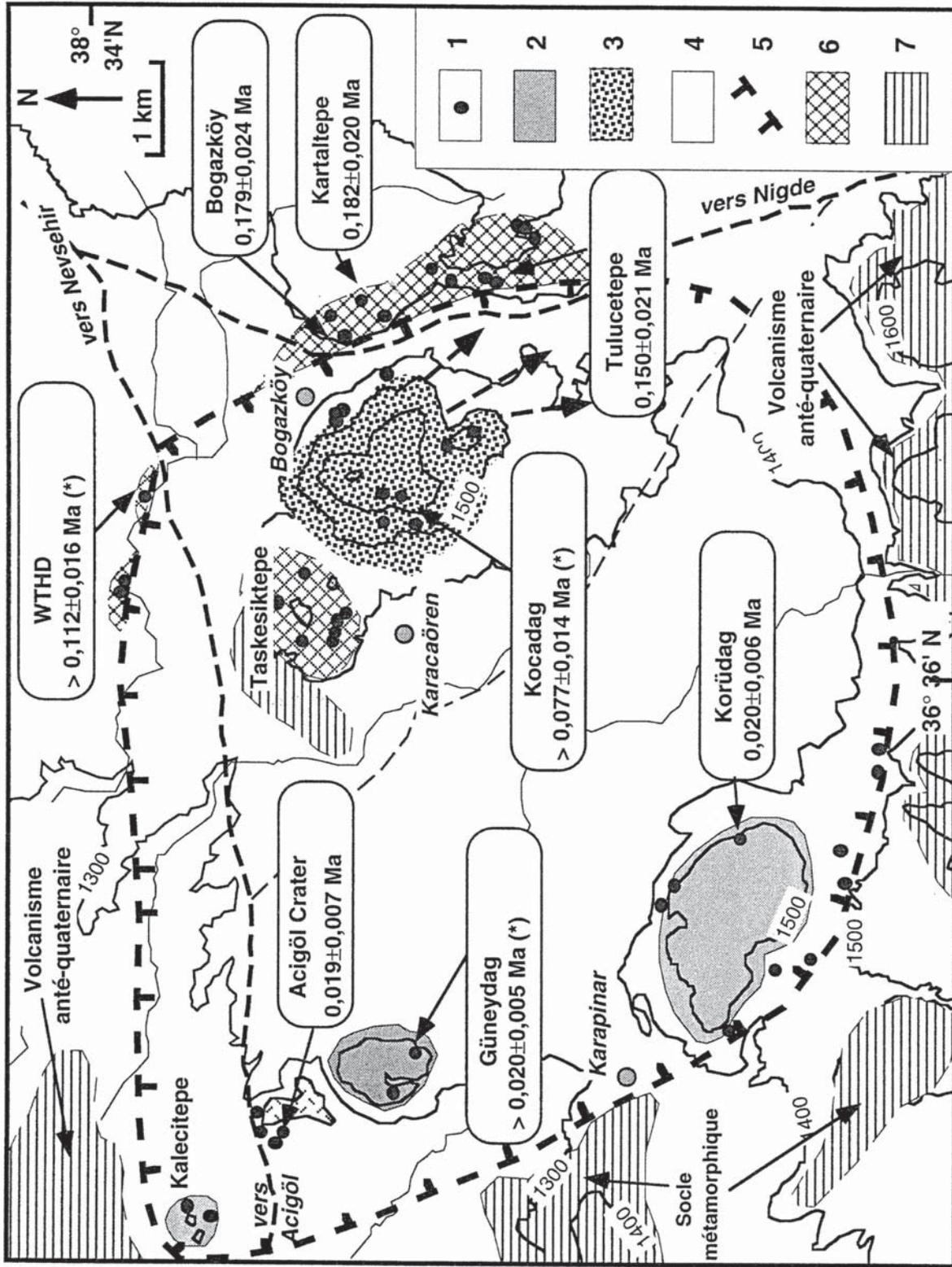


Figure IV-4 : Carte géologique et structurale du volcanisme quaternaire de la région d'Acigöl (d'après Poidevin, 1998). 1- obsidiennes; 2- dômes post-caldeira d'Acigöl ouest; 3- dôme d'Acigöl Est post-caldeira (Kocadag), 4- Acigöl tufs (inférieurs et supérieurs) et Korü Dag tuf indifférenciés; 5- limite de la seconde caldeira; 6- volcanisme d'Acigöl Est anté-caldeira; 7- socle anté-quaternaire.

### *Kömürcü*

Ce gisement est principalement caractérisé par les traces d'une exploitation intensive de l'obsidienne. En particulier par l'atelier de taille de Kale Tepe, qui s'étend sur près de quatre hectares, sur le plat de la colline qui domine le village de Kömürcü. Des témoins d'activité préhistorique se trouvent aussi en dehors de cette zone sur les versants en bord de vallée au Nord-Est du village. L'ensemble des obsidiennes affleurent en litage dans un dôme-coulée. Des fouilles ont été entreprises sur l'atelier de Kale Tepe (Balkan-Atli *et al.*, 1998) et cinq sondages ont été réalisés en 1997. Ils ont montré que l'essentiel des dépôts étaient en place, les perturbations naturelles n'ayant affecté que les premiers 30 cm. L'un d'entre eux (sondage 1) a consisté à rectifier une coupe naturelle créée par le ruisseau limitant le site au nord. Il a permis d'estimer que les dépôts archéologiques dépassaient probablement six mètres d'épaisseur avec de nombreux remplissages lenticulaires stratifiés en place, correspondant aux rejets d'activité de taille. Cet atelier est donc le témoin d'une exploitation massive de l'obsidienne en un lieu précis. En bordure de l'atelier de Kale Tepe, lors de la mission 1995, il a été possible d'extraire de gros blocs d'une obsidienne de grande qualité. Suivant les lieux, cette obsidienne peut posséder une plus ou moins grande quantité de perlites millimétriques. Comme certaines pièces retrouvées sur l'atelier possèdent quelques perlites, il apparaît que ceci n'a pas été un obstacle à la taille. Au Nord-Est du village l'obsidienne affleure aussi en quantité dans différentes ravines, en particulier l'une d'entre elles a fait l'objet lors d'une mission (1994) d'un échantillonnage intensif en 17 points ("coulée C"). L'obsidienne est aussi présente dans des affleurements au bord de la piste au Sud-Ouest du village de Kömürcü mais en volumes moins importants.

### *Kayirli Est*

C'est aussi un vaste dôme-coulée rhyolitique bordant la vallée au Nord du Göllü Dag. L'obsidienne affleure aussi en litages en de nombreux points des ravines mais aussi sur les flancs de la colline de Bitlikeler où sont concentrées les principales traces d'activité de taille. Des blocs de grande taille ont ici aussi pu être extraits. Les études réalisées sur l'atelier de taille (Balkan-Atli et Der Aprahamian, 1998) ont montré des similarités sur certaines techniques de taille avec l'atelier de Kale Tepe, mais l'exploitation du site est moins importante que sur Kale Tepe.

### *Nord Bozköy*

C'est un petit dôme très érodé avec des passées d'obsidienne situé à la confluence de deux vallées. Un atelier de taille est présent au sommet de la colline, mais celui-ci semble moins important que ceux de Kale Tepe et Bitlikeler. La matière première qu'il a été possible de prélever est elle aussi en quantité moins importante que sur les deux ateliers précédents (mission 1995, et Balkan-Atli *et al.*, 1997).

En ce qui concerne les autres gisements, Kayirli village a été échantillonné lors de la mission 1995, seuls des fragments centimétriques ont pu être prélevés dans des dépôts

pyroclastiques. A côté du village de Gösterli, au Nord-Est du Göllü Dag, des échantillons d'obsidienne ont aussi été prélevés (mission 1995). Des blocs d'une taille inférieure à 10 cm ont été récoltés dans le lit à sec d'un ruisseau. Ce matériel étant en position secondaire, la question d'une obsidienne en place sur les hauteurs reste ouverte. D'après Poidevin (1998) les deux analyses de majeurs disponibles permettraient de les rapprocher des obsidiennes de Kayirli village. Les obsidiennes de Circa Deresi ont été décrites par Yellin (1995) comme ayant des qualités médiocres pour la taille.

Les analyses chimiques compilées par Poidevin (1998) mettent en évidence deux groupes compositionnels. "Göllü Dag Est" qui rassemble les gisements de : Kayirli-Est, Kömürcü et Circa Deresi, et le groupe "Göllü Dag Ouest" avec Kayirli village, Nord-Bozköy et Gösterli. Au point de vue provenance, en tenant compte de la possibilité d'exploiter aisément l'obsidienne, ceci permet de différencier le pointement de Nord-Bozköy de ceux de Kömürcü et Kayirli-Est. Cependant la discrimination géochimique entre les deux derniers est très difficile (Poidevin, 1998) alors que du point de vue de l'archéologue, au vu des différences technologiques observées entre les ateliers présents sur ces deux gîtes, il peut s'avérer important de différencier les matières premières.

Poidevin (1998) souligne aussi la confusion possible entre les groupes compositionnels "Acigöl anté-caldeira" et "Göllü Dag Ouest". L'impact sur les études de provenance reste à évaluer.

Les datations TF obtenues sur les obsidiennes du Göllü Dag à Kömürcü et Circa Deresi proposent des âges entre  $0,98 \pm 0,06$  et  $1,33 \pm 0,06$  Ma. Compte tenu des erreurs analytiques ce paramètre semble difficile à utiliser pour discriminer clairement les différents gisements.

## **L'Est de l'Anatolie**

### ***Les sources de Bingöl***

Au Nord-Est de la ville de Bingöl quatre gisements d'obsidienne (figure IV-5) ont été localisés par Cauvin *et al.* (1986).

Çavuslar (du nom d'un village voisin) est situé à 26 km à l'Est de la ville de Bingöl. Le gisement est au bord d'un vallon où beaucoup de blocs d'obsidienne arrondis gisent en surface d'une colline de trachyte et d'andésite. L'environnement est constitué par la formation volcanique de Solhan. Un échantillonnage a été effectué sur une concentration de blocs répartis sur une surface d'une centaine de mètres de diamètre. Des prospections ont montré que ces blocs sont en fait éparpillés sur une vingtaine de kilomètres avec des répartitions discontinues.

Çatak se trouve à proximité du village de Çatak, à 40 km environ au Nord-Est de Bingöl. Ici ce sont des blocs d'obsidienne arrondis associés à des dépôts fluviatiles anciens et dispersés dans un secteur traversé par des ruisseaux qui se jettent dans le Göynük, affluent du Murat. La nature des dépôts associés laisse supposer une origine liée à la formation de Solhan, à quelques kilomètres au sud.

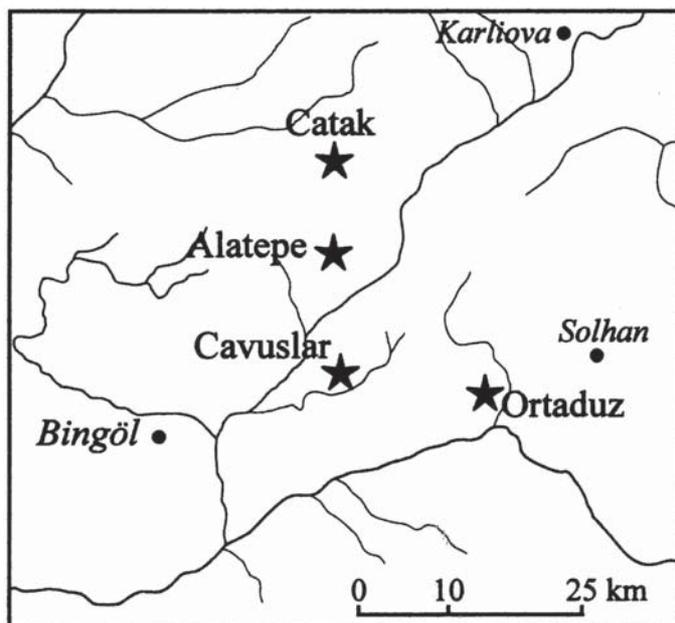


Figure IV-5 : Localisation des gîtes de la région de Bingöl.

Alatepe est proche du village du même nom, entre Çavuslar et Çatak, à 34 km de Bingöl. Il s'agirait d'un lambeau de coulée ou de dôme coulée. Quelques prélèvements ont été effectués sur des blocs.

Orta Duz est situé à 18 km à l'Est du gîte de Çavuslar et à 16 km à l'Ouest de Solhan. L'obsidienne a été trouvée dans une coupe entre un tuf volcanique et un basalte, ce serait une petite coulée de moins d'un mètre d'épaisseur.

L'ensemble de ces obsidiennes seraient à associer à la formation de Solhan même si sur deux gîtes (Çavuslar et Çatak) un transport est invoqué pour les blocs arrondis. Les datations obtenues par TF sur les gîtes de Orta Duz, Çatak et Çavuslar entre  $4,62 \pm 0,23$  et  $7,31 \pm 0,33$  Ma, (Bigazzi *et al.*, 1994 ; Riou, 1994) confirment d'une manière générale l'association aux volcanites de Solhan.

Les analyses chimiques ont montré la présence de deux groupes compositionnels sur ces gisements : "Bingöl-A" et "Bingöl-B" (Cauvin *et al.*, 1986 ; Cauvin *et al.*, 1991 ; Gratuze *et al.*, 1993b). Le groupe "Bingöl-A" est présent sur le gîte d'Orta Duz, le Groupe "Bingöl-B" sur les gîtes d'Alatepe et Çatak, les deux groupes étant présents sur le gîte de Çavuslar.

Le groupe "Bingöl-A" est une obsidienne per-alkaline alors que le groupe "Bingöl-B" est une obsidienne calco-alkaline. Elles sont donc très différentes, mais les analyses compositionnelles comme les âges TF ne permettent pas de discriminer les différents affleurements. La composition per-alkaline du groupe "Bingöl-A" présente la particularité d'être très proche de celle de certaines obsidiennes du Nemrut Dag.

Pour les groupes "Bingöl-A" et "Bingöl-B", Poidevin (1998) propose des appellations faisant appel aux caractéristiques chimiques de respectivement "Bingöl per-alkalin" et "Bingöl calco-alkalin". Nous utiliserons dans le texte la première notation donnée initialement par Cauvin *et al.* (1986).

## ***Le Nemrut Dag***

C'est un strato-volcan d'environ 500 km<sup>2</sup> de superficie culminant à 2 935 m. Le sommet est tronqué par une caldeira partiellement occupée par un lac. Les obsidiennes sont présentes aux différents stades d'évolution du volcan. Des obsidiennes pré-caldeira sont localisées sur les flancs Sud, Est et Nord. Des dômes sont présents dans la caldeira. D'autres obsidiennes seraient présentes dans les parois même de la caldeira, laissant supposer une formation contemporaine de l'effondrement. Des datations K-Ar ont été obtenues sur des produits basaltiques anté-caldeira à  $99\,000 \pm 48\,000$  et  $79\,000 \pm 17\,000$  ans (Matsuda *et al.*, 1990) et sur des obsidiennes post-caldeira à  $24\,000 \pm 5\,000$  (Matsuda *et al.*, 1990). Une autre obsidienne post-caldeira a été datée par traces de fission à  $24\,000 \pm 14\,000$  ans (âge apparent, Bigazzi *et al.*, 1994). Les obsidiennes pré-caldeira n'ont pas fait l'objet de datation. Le Nemrut Dag est donc un édifice récent probablement totalement quaternaire.

Toutes les obsidiennes présentent une affinité per-alkaline caractéristique. Les obsidiennes anté- et post-caldeira sont distinguables (Poidevin, 1998) par des diagrammes faisant intervenir des éléments majeurs (Na, K, Ca, Al et Fe).

## **La discrimination des obsidiennes per-alkalines de Bingöl-A et Nemrut Dag**

Comme cela a été souligné, les obsidiennes présentant une affinité per-alkaline sur les gîtes de Bingöl et celles du Nemrut Dag ont des compositions chimiques très proches, considérées comme impossibles à discriminer (Renfrew *et al.*, 1968 ; Keller et Seifried, 1990 ; Gratuze *et al.*, 1993b).

D'un autre côté, la datation de ces obsidiennes est un paramètre discriminant avec des âges miocène supérieur (4-7 Ma) pour les obsidiennes de Bingöl et quaternaires (< 100 000 ans) pour le Nemrut Dag. Cependant, la datation par traces de fission généralement employée sur les obsidiennes n'est pas toujours applicable. En effet certaines limitations existent en raison des qualités de chaque verre. Les obsidiennes de Bingöl présentent par exemple de nombreux cristallites et défauts rendant difficile voire impossible la datation (Riou, 1993 ; 8 échantillons indatables sur 14 sélectionnés pour la datation).

Poidevin (1998) propose une discrimination sur la base des compositions chimiques en utilisant des diagrammes  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$  versus  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})/\text{Al}_2\text{O}_3$  et les teneurs du couple  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ces critères permettent de séparer les obsidiennes pré- et post-caldeira du Nemrut Dag et les obsidiennes de Bingöl-A semblent se placer entre ces deux ensembles du Nemrut. Cette proposition est basée sur les analyses disponibles, et cette possibilité de discrimination serait à confirmer par l'analyse d'un échantillonnage plus complet sur le Nemrut Dag.

D'autres gisements d'obsidienne existent dans l'Est de la Turquie (figure IV-2) et en Arménie. Nous n'allons pas les décrire ici. On peut seulement noter que dans l'ensemble ces sources sont peu et mal connues aussi bien sur le terrain que par les analyses (Poidevin, 1998). Les études en cours s'avèrent très importantes car certains points nécessitent une clarification.

Par exemple, les données disponibles sur les obsidiennes de la région de Kars (Nord-Est) montrent que leur composition pourrait être confondue avec celle des obsidiennes du groupe Acigöl-Est anté caldeira (similaires elles aussi à celle du Göllü Dag-Ouest). D'un autre côté d'autres obsidiennes peralcalines autres que celles de Bingöl ou du Nemrut Dag pourraient être présentes sur certains édifices volcaniques comme le Tendürek (Nord du lac Van).

Comme cela est souligné par Poidevin (1998), même si l'essentiel des sources d'obsidienne "importantes" ont été repérées, un important travail reste à fournir sur le terrain, en particulier dans l'Est de la Turquie et en Arménie. Il en est de même sur le plan des analyses où les données compositionnelles parfois lacunaires, pourraient être complétées par d'autres approches expérimentales, comme par exemple la datation.

#### IV.3.2. La diffusion de l'obsidienne au Proche-Orient : l'état des connaissances

Dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil" (Cauvin *et al.*, 1998) un bilan des données actuellement disponibles est présenté, avec la reprise de l'ensemble des attributions disponibles source par source (Chataigner, 1998). Un autre bilan est donné en remplaçant ces résultats sur leur cadre archéologique, avec la distribution des obsidiennes par période chronologique (Cauvin et Chataigner, 1998).

C'est à partir de ces bilans que nous allons présenter rapidement l'exploitation de l'obsidienne entre 12 000 et 5 700 avant J.-C., pour replacer dans un cadre général les questions abordées dans ce travail. Nous allons utiliser la découpe chronologique établie pour le Proche-Orient par Hours *et al.* (1994) et indiquée sur la figure IV-1.

L'obsidienne est présente dans l'ensemble du Levant dès 12 000 avant J.-C., en nombre limité (une dizaine de pièces par site) mais déjà retrouvée loin de ses sources naturelles. Ces échanges en faible quantité n'ont pas un rôle utilitaire dans ces sociétés, sa signification est plutôt symbolique, comme celui d'autres matériaux rares. C'est le prestige du matériau qui explique l'intérêt qui lui est porté. Le nombre de sites ayant livré de l'obsidienne, faible au Natoufien (12 000-10 300 BP), est en nette augmentation au PPNA (10 300-9 600 BP). Le nombre de pièces livrées par site est aussi en augmentation, mais la proportion par rapport aux autres matériaux lithiques reste faible.

Pour les provenances, entre 12 000 et 9 700 BP, l'ensemble des obsidiennes du Levant provient des sources de Cappadoce. Ceci pose aussi des questions sur les systèmes d'échanges et leur organisation, puisque aucun site de ces périodes n'a été retrouvé en Cappadoce à proximité des sources. Il n'y a pas non plus de site préhistorique sur les voies "naturelles" qui auraient pu être empruntées.

A partir de la phase IIIB du site de Mureybet (9 700 BP, 9 000 avant J.-C.) de nouvelles sources sont diffusées au Levant, les sources du Sud-Est de la Turquie : la région de

Bingöl et le Nemrut Dag. Ceci correspond à l'époque de la première néolithisation du Sud-Est de la Turquie, montrant que la diffusion culturelle vers ces régions s'est accompagnée d'un maintien des contacts avec la zone de départ en établissant de nouveaux réseaux d'échanges d'obsidienne.

Au cours de la période suivante, le PPNB ancien et moyen (9 600-8 600 BP) le nombre de sites ayant livré de l'obsidienne est encore en nette augmentation (environ 70 % des sites). A proximité des sources, Cappadoce et Est de la Turquie, apparaissent des villages avec une industrie lithique à obsidienne (90 à 100 % de l'outillage). En dehors de ces zones où l'exploitation de l'obsidienne est intensive, le statut du matériel ne change pas vraiment avec toujours une proportion de quelques pour cent du matériel lithique. Les obsidiennes du Levant proviennent toujours des deux mêmes régions sources : Cappadoce et Sud-Est de la Turquie.

Au PPNB récent (8 600-8 000 BP) le nombre de sites livrant de l'obsidienne croît encore mais en conservant une proportion constante par rapport au nombre total connu. Les cultures proches des sources caractérisées par une intense exploitation de l'obsidienne se développent, et au Levant l'obsidienne est présente en quantité comparable à la période précédente. Les provenances sont toujours la Cappadoce et le Sud-Est turc, mais la proportion entre les deux peut varier fortement d'un site à l'autre.

Lors de la période suivante, 8 000-7600 BP (Amuq A, Proto-Hassuna), la distribution de l'obsidienne n'évolue pas vraiment, l'abondance reste comparable et les sources restent identiques dans la zone du Levant.

Au cours des deux dernières périodes, 7 000-6 500 BP et 6 500-5 700 BP, les échanges se développent encore dans le sillage de la circulation d'autres matériaux comme la céramique, mais le statut de l'obsidienne reste similaire et les sources précédemment utilisées le sont encore. Cependant d'autres gisements sont exploités, bien qu'à l'heure actuelle leur localisation n'est que supposée dans le Nord-Est de la Turquie incluse dans la répartition de la culture Halaf (7 000-6 500 BP).

#### IV.4. Problématiques abordées

Le thème principal de ce travail est la diffusion de l'obsidienne sur les périodes entourant les origines de la néolithisation. Un nombre encore limité de données sur l'obsidienne sont disponibles pour cette période charnière des stratégies d'approvisionnement. En effet, pour les périodes antérieures à la néolithisation, l'obsidienne, déjà présente au Levant, proviendrait uniquement de Cappadoce. Après l'apparition de la néolithisation en Syrie, avec ses premières diffusions vers l'Est de la Turquie, de l'obsidienne venant des sources de l'Est de la Turquie apparaît au Levant. Cette observation permettrait de mettre en évidence cette diffusion de la culture Néolithique et la mise en place de nouveaux réseaux d'échanges. L'objectif est ici

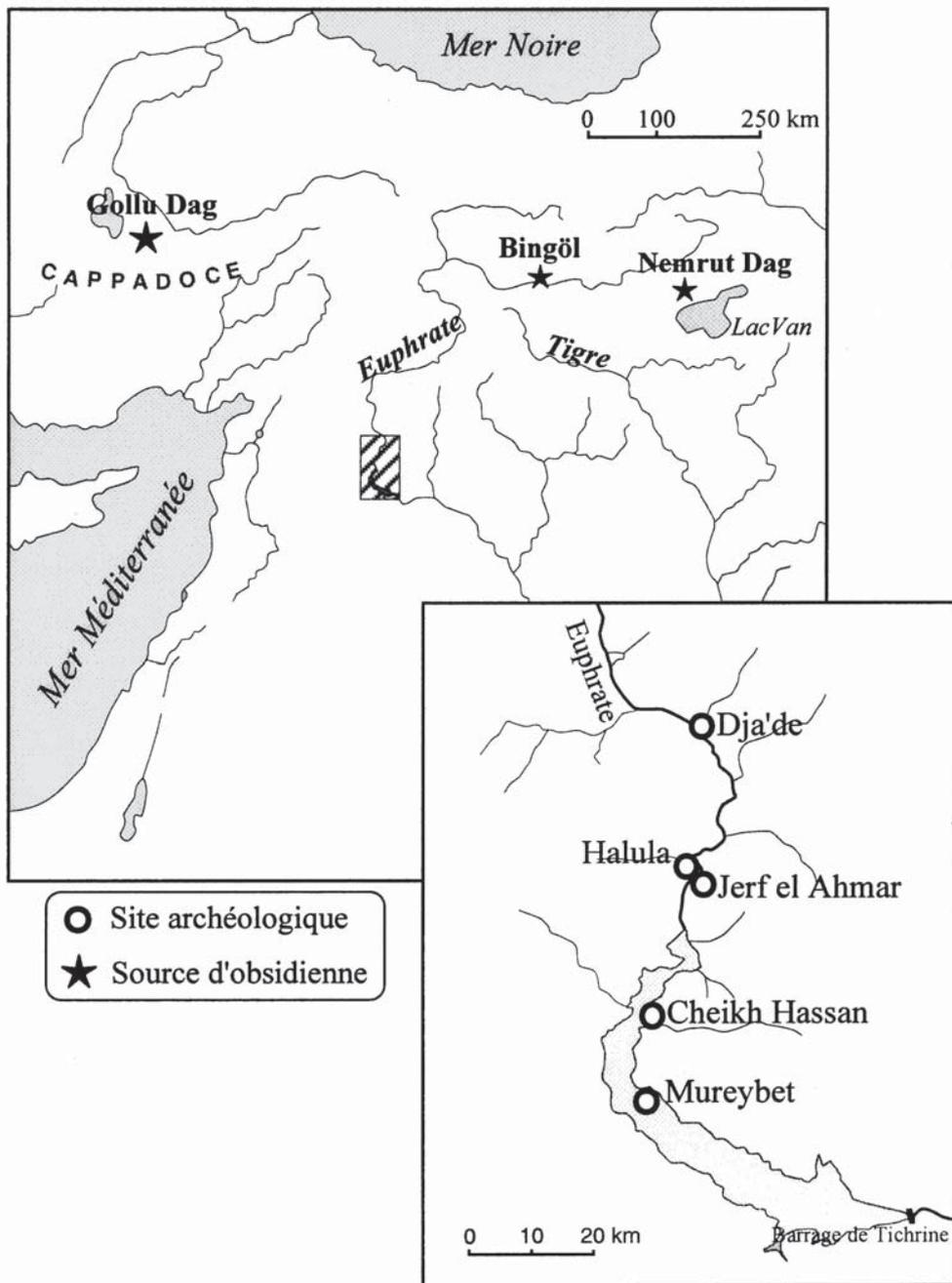


Figure IV-6 : Localisation des cinq sites archéologiques de la moyenne vallée de l'Euphrate étudiés.

d'obtenir une meilleure représentativité des provenances connues et aussi de mieux situer chronologiquement les évolutions, en augmentant le nombre de pièces analysées. Le matériel archéologique en obsidienne disponible présente une opportunité exceptionnelle pour aborder ces questions.

Un autre aspect est l'analyse sélective de pièces atypiques, réalisées sur des galets d'obsidiennes représentatives d'un matériau particulier. Lors des fouilles de 1997 sur le site de Dja'de cinq pièces de ce type ont été recueillies dans les niveaux PPNB ancien.

Un autre point abordé concerne l'étude des sources. Pour une détermination optimale de provenance de pièces archéologiques, nous avons été amenés à reprendre quelques analyses d'obsidiennes de sources. Ceci en raison d'informations compositionnelles parfois limitées sur ces dernières. Ainsi, lorsque nos analyses d'artefact, comparées aux données de la littérature sur les sources, suggéraient une provenance, nous avons analysé au moins un échantillon d'obsidienne de la source suspectée.

D'un autre côté, les travaux de terrain récents en Cappadoce avec la mise en évidence et l'étude d'ateliers de taille ont créé un intérêt pour le raffinement des caractérisations compositionnelles. Les ateliers de Kale Tepe (source de Kömürcü) et Bitlikeler (source de Kayirli-Est), sur le Göllü Dag, présentent des affinités pour certaines techniques de taille utilisées (Balkan-Atli et Der Arahamian, 1998) mais l'exploitation intensive constatée à Kale Tepe est unique. Il serait important pour l'archéologue de pouvoir différencier le matériel provenant de ces deux sources. Des échantillons de celles-ci ont donc fait l'objet d'analyses.

Un autre point concerne les sources des obsidiennes per-alcalines de l'Est de la Turquie venant de la région de Bingöl et du Nemrut Dag, qui sont difficiles à discriminer par leur composition chimique. Des échantillons de ces deux provenances ont aussi été analysés, bien que sur ce problème le peu d'échantillons disponibles sur le Nemrut Dag ne permette pas de traiter réellement cette question.

#### IV.5. Les sites de la moyenne vallée de l'Euphrate Echantillonnage archéologique

La figure IV-6 indique les positions des cinq sites archéologiques qui ont fait l'objet d'analyses : Mureybet, Jerf el Ahmar, Cheikh Hassan, Dja'de et Halula. Dans le cadre de la construction du barrage de Tichrine sur le moyen Euphrate, des fouilles de sauvetage se poursuivent sur les sites de Dja'de et Jerf el Ahmar. Les données recueillies permettent de compléter celles disponibles sur les trois autres sites de la zone, en particulier celles correspondant aux origines de la néolithisation, avec le PPNA récent et le PPNB ancien.

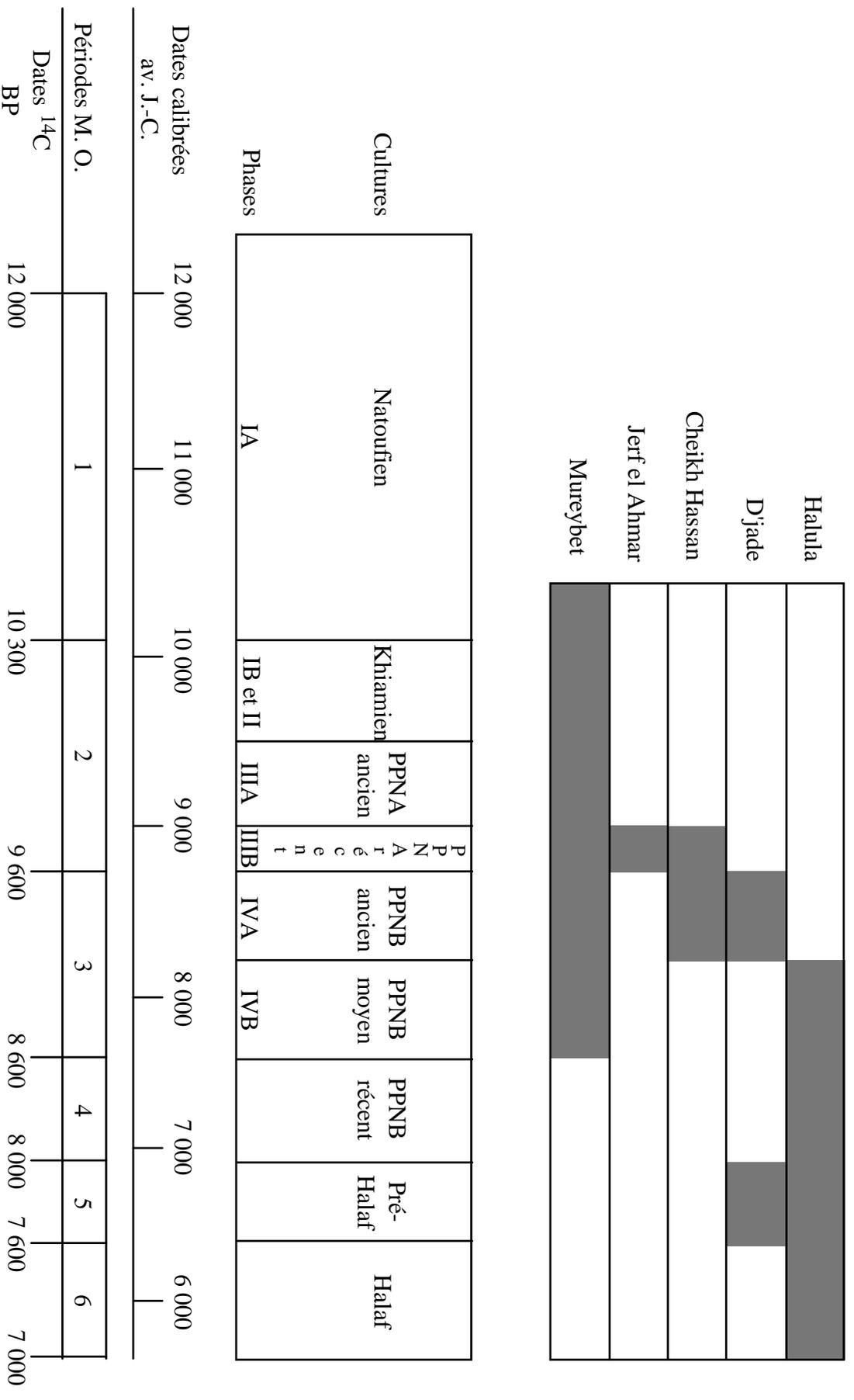


Figure IV-7 : Périodes d'occupation des cinq sites de la moyenne vallée de l'Euphrate étudiés par rapport au cadre chronologique général de la figure IV-1.

La figure IV-7 donne les périodes d'occupations des sites par rapport à la chronologie du Proche-Orient. L'ensemble de ces sites présentent la particularité d'offrir une continuité d'occupation depuis le Natoufien final jusqu'à l'Halaf, couvrant l'ensemble du processus de néolithisation.

Le tableau IV-1 présente les 69 artefacts que nous avons analysés selon les sites archéologiques et leur attribution culturelle, avec les correspondances par rapport aux phases de Mureybet. Ces échantillons sont représentatifs de phases chronologiques allant de 9 700 BP à 7 600 BP, du PPNA récent au pré-Halaf. Les phases les mieux représentées sont les phases IVA et IIIB avec respectivement 31 et 24 pièces. Viennent ensuite les phases IVB avec 6, et Halaf avec 5. Les 3 dernières pièces sont elles supposées Halaf.

### ***Mureybet***

Ce site pré-céramique a été fouillé en 1965 par M. Van Loon (1968) et par J. Cauvin de 1971 à 1974 (Cauvin, 1977). Il présente la particularité d'une continuité d'occupation depuis la fin du Natoufien vers 10 500 BP jusqu'au PPNB moyen vers 8 600 BP. C'est donc en continuité que l'ensemble des changements culturels peuvent être observés depuis les chasseurs-cueilleurs des phases I et II, puis l'apparition d'une économie agricole à la phase IIIB, jusqu'à la culture Néolithique du PPNB (phases IVA et IVB). Le nom des phases successives de Mureybet est utilisé comme référence pour les autres sites contemporains. La phase III est aussi à l'origine de la définition du Mureybétien, cette culture propre au Levant nord, caractérisée en particulier par l'apparition des architectures rectangulaires. C'est aussi du Mureybétien que découlera la culture PPNB.

### ***Jerf el Ahmar***

Ce site, découvert en 1989 et fouillé depuis 1995 par une équipe franco-syrienne sous la codirection de D. Stordeur (Stordeur *et al.*, 1997), doit être immergé sous les eaux du barrage lors de sa mise en eau prévue pour 1998. Ce site présente deux éminences séparées par un wadi. Les sondages, tranchées et une fouille extensive sur 400 m<sup>2</sup> semblent montrer qu'il s'agit de deux sites occupés successivement au cours de l'horizon PPNA sur une période supposée assez brève. Les éléments d'architecture et de mobilier font référence à la phase III de Mureybet. Le passage des maisons rondes aux constructions rectangulaires est attesté ; quant à l'évidence d'une activité agricole, elle reste à confirmer par les études en cours. Les échantillons d'obsidienne analysés sont actuellement référencés comme appartenant à la phase IIIB, l'exploitation détaillée des données archéologiques recueillies permettront d'affiner la chronologie.

### ***Cheikh Hassan***

Deux campagnes de fouilles ont été réalisées sur ce site par J. Cauvin en 1976 (Cauvin, 1980) et D. Stordeur en 1993 (Abbès, 1993). La première a atteint les niveaux PPNA contemporains de la phase IIIB de Mureybet, la deuxième est attribuée au PPNB ancien (phase IVA).

Site	Culture	Phase	Période	Nombre	Références des échantillons	
Mureybet	PPNA récent	IIIB	2B	<b>6</b>	Mb 73-6 Mb 73-7 Mb 73-8	Mb 73-9 Mb 73-10 Mb 73-11
	PPNB ancien	IVA	3	<b>1</b>	Mb 73-5	
	PPNB moyen	IVB	3	<b>4</b>	Mb 73-1 Mb 73-2	Mb 73-3 Mb 73-4
Jerf el Ahmar	PPNA récent	IIIB	2B	<b>15</b>	Jf A 1 Jf A 2 JF97 E1 JF97 E2 JF97 E3 JF97 E4 JF97 E5	Jf A 3 Jf A 4 JF97 W6 JF97 W7 JF97 W8 JF97 W9 JF97 W10 JF97 W11
Cheikh Hassan	PPNA récent	IIIB	2B	<b>3</b>	CH 76-1 CH 76-2	CH 76-3
	PPNB ancien	IVA	3	<b>5</b>	CH 93-1 CH 93-2 CH 93-3	CH 93-4 CH 93-5
Dja'de	PPNB ancien	IVA	3	<b>25</b>	DJ95-1	DJ97-1
					DJ95-7	DJ97-2
					DJ95-8	DJ97-3
DJ95-9					DJ97-4	
DJ95-10					DJ97-5	
DJ95-14					DJ97-6	
DJ95-15					DJ97-7	
DJ95-16					DJ97-8	
DJ95-17					DJ97-9	
DJ95-18					DJ97-10	
DJ95-19	DJ97-11					
DJ95-20	DJ97-12					
pré-Halaf	5	<b>5</b>	DJ95-21	DJ95-22		
			DJ95-12	DJ95-23		
pré-Halaf ?	5	<b>3</b>	DJ95-13			
			DJ93-2 DJ93-3	DJ93-4		
Halula	PPNB moyen	IVB	3	<b>2</b>	HL 01	HL 02

Tableau IV-1 : Liste par sites des 69 pièces archéologiques analysées avec leur attribution culturelle. Pour trois échantillons de Dja'de, l'appartenance à des niveaux remaniés ne permet pas de garantir l'attribution pré-Halaf.

### *Dja'de*

Ce site, fouillé par E. Coqueugniot (Coqueugniot, 1994, 1998), présente deux phases d'occupation, une du PPNB ancien correspondant à la phase IVA et une réutilisation au pré-Halaf. Pour la partie PPNB, une agriculture pré-domestique a été mise en évidence (Cauvin, 1996) et l'élevage y est absent. Ce site présente l'intérêt de fournir des compléments sur les débuts du PPNB dans sa région d'origine car cette phase n'a été fouillée que sur des surfaces limitées à Mureybet et Cheikh Hassan où les informations obtenues sont limitées. Une autre particularité est qu'il présente une architecture caractéristique, similaire de celle, contemporaine, signalée dans l'Est de la Turquie. Il faut aussi signaler que les techniques de débitage, dans l'industrie en silex, présentent des affinités avec celles observées sur l'atelier de taille d'obsidienne de Kale Tepe (Kömürcü, Göllü Dag) en Cappadoce (Balkan-Atli et Der Arahamian, 1998). Les liens qui pouvaient donc être entretenus vers ces deux régions sources d'obsidienne pourraient être complétés par des éléments sur sa provenance. Parmi les échantillons disponibles pour analyse, en raison du remaniement de certains niveaux au pré-Halaf, leur attribution à cette phase ne peut être que proposée.

### *Halula*

C'est un vaste site qui a été fouillé par M. Molist en 1991 et 1992 (Molist, 1996). Il présente une longue occupation, du PPNB moyen quand apparaît l'agriculture, au PPNB récent, quand différentes espèces animales sont domestiquées, jusqu'au pré-Halaf avec l'apparition de la céramique, et la culture Halaf.

Sur les sites archéologiques concernés par notre travail, un certain nombre d'échantillons ont déjà fait l'objet d'analyses. Les tableaux IV-2 et IV-3 donnent par site et par période chronologique les sources proposées et le nombre d'échantillons analysés.

Ce sont 28 pièces de Mureybet qui ont été analysées pour les périodes antérieures à la phase IIIB, toutes provenant de Cappadoce. Sur l'ensemble des cinq sites 128 pièces analysées représentent des périodes postérieures à la phase IIIB. 78 proviennent de Cappadoce et 40 des sources de l'Est de la Turquie, les 6 dernières pièces sont de provenance incertaine ou inconnue. Parmi les 40 représentants des sources de l'est, 23 ont été retrouvés sur le site d'Halula pour les périodes PPNB moyen (IVB) et postérieures.

Site	Culture	Phase	Période	Groupe compositionnel	Source	Nombre	Références échantillons	Méthode	Référence
Mureybet	Natoufien	IA	I	B1 (=2b)	Göllü Dag E	3		NAA	Warren (comm. pers.)
(79 éch.)	Epi-Natoufien	IB	2A	B1 (=2b)	Göllü Dag E	1		NAA	Warren (comm. pers.)
	Khiamien	II	2A	B1 (=2b)	Göllü Dag E	2		NAA	Warren (comm. pers.)
	Khiamien	II	2A	gr 3	Göllü Dag E	1	Mb73-631	FNAA	Al Isa (1990)
	PPNA ancien	IIIA	2A	B1 (=2b)	Göllü Dag E	21		NAA	Warren (comm. pers.)
	PPNA ancien	IIIA	2A	gr 3	Göllü Dag E	3	Mb 742045, Mb74-2345, Mb74-2346	FNAA	Al Isa (1990)
	PPNA récent	IIIB	2B	B1 (=2b)	Göllü Dag E	22		NAA	Warren (comm. pers.)
	PPNA récent	IIIB	2B	gr 3	Göllü Dag E	1	MBS 32322	FNAA	Al Isa (1990)
	PPNA récent	IIIB	2B	Göllü Dag	Göllü Dag E	5	MB01 à MB05	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNA récent	IIIB	2B	B2 (=1g)	Bingöl B	1		NAA	Warren (comm. pers.)
	PPNA récent	IIIB	2B	gr 2	Bingöl B	1	MB530	FNAA	Al Isa (1990)
	PPNB ancien	IVA	3	Göllü Dag	Göllü Dag E	1	MB07	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNB ancien	IVA	3	B1 (=2b)	Göllü Dag E	5		NAA	Warren (comm. pers.)
	PPNB ancien	IVA	3	gr 3	Göllü Dag E	2	Mb74-1630, Mb74-2753	FNAA	Al Isa (1990)
	PPNB ancien	IVA	3	Bingöl B	Bingöl B	1	MB06	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNB moyen	IVB	3	Göllü Dag	Göllü Dag E	2	MB08, MB09	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNB moyen	IVB	3	B1 (=2b)	Göllü Dag E	2		NAA	Warren (comm. pers.)
	PPNB moyen	IVB	3	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	1	MB10	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNB moyen	IVB	3	G1 ou G2 ou G3 (cad 4c Dag A ou B)	Nemrut/Bingöl-A	3		NAA	Warren (comm. pers.)
	PPNB moyen	IVB	3	gr 1	Nemrut/Bingöl-A	1	M28 IX-XIII	FNAA	Al Isa (1990)
Dja'de	PPNB ancien	IVA	3	Göllü Dag	Göllü Dag E	3	DJ02, 04 et 05	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
(23 éch.)	PPNB ancien	IVA	3	Bingöl B	Bingöl B	2	DJ03 et 06	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNB ancien	IVA	3	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	1	DJ01	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)
	PPNB ancien	IVA	3	Kömürçü	Göllü Dag E	10		XRF	Schneider (comm. pers.)
	pré-Halaf ?			Kömürçü	Göllü Dag E	6		XRF	Schneider (comm. pers.)
	pré-Halaf ?			Bingöl-B	Bingöl-B	1		XRF	Schneider (comm. pers.)
Jerf el Ahmar	PPNA récent	IIIB	2B	Göllü Dag	Göllü Dag E	1	JF01	INAA	Pernika <i>et al.</i> (1997)

Tableau IV-2 : Présentation des analyses existantes sur les obsidiennes des sites de Mureybet, Djade et Jerf el Ahmar. Les données de S. E. Warren (Bradford) et G. Schneider (Berlin) sont des communications personnelles de M.-C. Cauvin. Al Isa (1990) a été publié dans Gratuze *et al.* (1993b). La source "Nemrut/Bingöl-A" signifie : Bingöl ou Nemrut Dag.

Pour certains échantillons de Dja'de, l'attribution pré-Halaf n'est que supposée en raison de leur appartenance à des niveaux remaniés.

Site	Culture	Phase	Période	Groupe compositionnel	Source	Nombre	Références échantillons	Méthode	Référence	
Cheikh Hassan (5 éch.)	PPNA récent	IIIB	2B	gr 2	Bingöl-B	1	Cheikh2080	FNAA	Al Isa (1990)	
	PPNA récent	IIIB	2B	gr 3	Göllu Dag E	1	Cheikh810	FNAA	Al Isa (1990)	
	PPNA récent	IIIB	2B	Inconnu		1	Cheikh2632	FNAA	Al Isa (1990)	
	PPNB ancien	IVA	3	Göllü Dag	Göllu Dag E	2	CH01 et 02	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)	
	Halula (45 éch.)	PPNB moyen	IVB	3	Göllü Dag	Göllu Dag E	1	HL05	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)
		PPNB moyen	IVB	3	Bingöl B	Bingöl-B	1	HL03	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)
		PPNB moyen	IVB	3	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	1	HL04	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)
		PPNB moyen	IVB	3	Bingöl-B	Bingöl-B	1		XRF	Schneider (comm. pers.)
		PPNB moyen	IVB	3	Nemrut Dag	Nemrut Sud	2		XRF	Schneider (comm. pers.)
		PPNB récent		4	Göllü Dag	Göllu Dag E	1	HL06	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)
PPNB récent			4	Bingöl-B	Bingöl-B	1	HL07	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)	
PPNB récent			4	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	1	HL08	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)	
PPNB récent			4	Bingöl-B	Bingöl-B	6		XRF	Schneider (comm. pers.)	
PPNB récent			4	Bingöl-A	Nemrut/Bingöl-A	1		XRF	Schneider (comm. pers.)	
PPNB récent		4	A cigöl ?		2		XRF	Schneider (comm. pers.)		
PPNB récent		4	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	1		XRF	Schneider (comm. pers.)		
pré-Halaf		5	Göllü Dag	Göllu Dag E	3	HL10, 14 et 18	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
pré-Halaf		5	Bingöl B	Bingöl-B	2	HL07 et 13	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
pré-Halaf		5	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	2	HL15 et 17	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
pré-Halaf		5	Nemrut Dag IV ?	Nemrut Sud	1	HL09	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
pré-Halaf		5	Nenezi Dag	Nenezi Dag	1	HL16	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
pré-Halaf		5	Inconnu		2	HL11 et 12	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
Halaf		6	Göllü Dag	Göllu Dag E	1	HL21	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
Halaf		6	Bingöl B	Bingöl-B	1	HL19	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
Halaf		6	Nemrut Dag IV ?	Nemrut Sud	2	HL20 et 22	INAA	Perrika <i>et al.</i> (1997)		
Halaf		6	Bingöl B	Bingöl-B	4		XRF	Schneider (comm. pers.)		
Halaf		6	Bingöl-A	Nemrut/Bingöl-A	3		XRF	Schneider (comm. pers.)		
Halaf		6	Acigöl	Acigöl	2		XRF	Schneider (comm. pers.)		
Halaf		6	Acigöl ?		1		XRF	Schneider (comm. pers.)		
Halaf		6	Nemrut Dag I	Nemrut Sud	1		XRF	Schneider (comm. pers.)		

Tableau IV-3 : Présentation des analyses existantes sur les obsidiennes des sites de Cheikh Hassan et Halula.

Les données de G. Schneider (Berlin) sont des communications personnelles de M.-C. Cauvin.

Al Isa (1990) a été publié dans Gratuze *et al.* (1993b). La source "Nemrut/Bingöl-A" signifie : Bingöl ou Nemrut Dag.

## IV.6. Les sources analysées

En fonction des premiers résultats sur les artefacts et les sources qui pouvaient être suspectées, quelques échantillons des sources de Turquie ont été analysés.

### *Göllü Dag*

Neuf échantillons représentant les sources de Kömürcü et Kayirli-Est, regroupés sous la composition Göllü Dag Est, ont été analysés. Pour Kömürcü ce sont trois échantillons de la “coulée C”. Cette appellation représente un échantillonnage réalisé lors de la mission 1994 en 17 points le long des différentes obsidiennes affleurant le long d'un ravin donnant sur la vallée au Nord-Est du village de Kömürcü et de l'atelier de Kale Tepe qui le surplombe. Un des échantillons (KOM11) a été retenu au hasard, les deux autres KOM7 et KOM17 ont été choisis en raison de teneurs mentionnées comme étant les extrêmes des faibles variations élémentaires constatées sur les échantillons de la coulée C (Chataigner, comm. pers., analyses de l'Université Hacettepe, Ankara). Six échantillons de Kayirli-Est ont été analysés : un issu de la mission 1994 (KaTe a) provenant du ravin à l'Est de la colline de Bitlikeler, et cinq (P35-18B1 à 5) venant de blocs récoltés en 1995 sur le flanc Ouest de la colline de Bitlikeler.

### *Nenezi Dag*

Cette source avait été identifiée pour un artefact pré-Halaf de Halula (tableau IV-3). Afin de posséder une éventuelle référence pour les échantillons pré-Halaf de Dja'de, un échantillon a été choisi pour analyse (NZD1). Il provient du replat ouest, sur l'épaule que constitue une coulée d'obsidienne sur le dôme rhyolitique principal. Des analyses récentes (Poidevin, 1998) montrent l'homogénéité chimique de l'ensemble des obsidiennes du Nenezi Dag.

### *Bingöl*

Quatre obsidiennes des dépôts de la région de Bingöl ont été analysées, deux présentant une affinité calco-alcaline (composition Bingöl-B), l'une de Çatak (Ca1) l'autre d'Ala Tepe (Ala Tepe 1), ainsi que deux échantillons présentant le caractère peralcalin (composition Bingöl-A), un d'Orta Duz (Orta D) et un de Çavuslar (Cavuslar 1). Le gîte de Çavuslar présentant des obsidiennes des deux types de composition, l'échantillon peralcalin a été sélectionné parmi ceux présentant la couleur verte caractéristique de cette chimie.

### *Nemrut Dag*

Cinq échantillons du Nemrut Dag provenant de la collection de V. Francaviglia (CNR, Rome) ont été analysés. Ils ont été reçus sous forme de poudre. Trois viennent de l'intérieur de la caldeira, deux des rives du lac Yesil Gölü (ND YGL8 et 9) et un d'un lieu non

précisé (ND AG36, échantillon AG36, analysé dans Innocenti *et al.*, 1976). Les deux derniers échantillons viennent du flanc sud du volcan (ND Sud 1 et 2).

## IV.7. Résultats ICP-AES / -MS

Les résultats sont présentés en détail en annexe dans le tableau A.III.2.2.1. Une partie des analyses (voir tableau A.III.2.2.1.) ont été réalisées dans le cadre d'un stage de DEA que j'ai co-encadré avec M.-C. Cauvin et G. Poupeau (Martinetto, 1996). Les protocoles expérimentaux ont évolué entre 1996 et 1998, ceux-ci sont spécifiés pour chacun des échantillons (voir II.2.).

### *Les artefacts*

La figure IV-8 montre par un diagramme triangulaire CaO-Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que toutes les pièces archéologiques analysées présentent une affinité peralumineuse ou méta-alumineuse. Deux d'entre elles ne sont pas représentées sur ce diagramme, l'artefact CH93-3 pour lequel le Na n'a pas été mesuré et l'artefact HL01 pour lequel le Ca a seulement été estimé

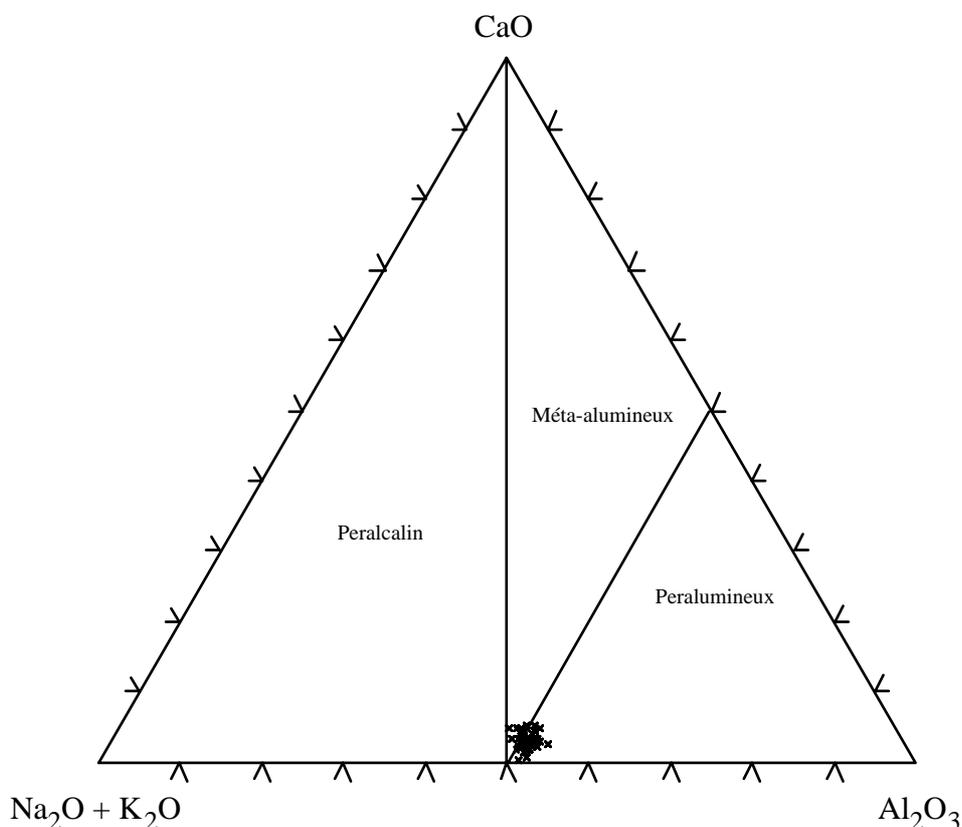


Figure IV-8 : Diagramme triangulaire Ca-(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentant les artefacts du Moyen-Euphrate analysés par ICP-AES.

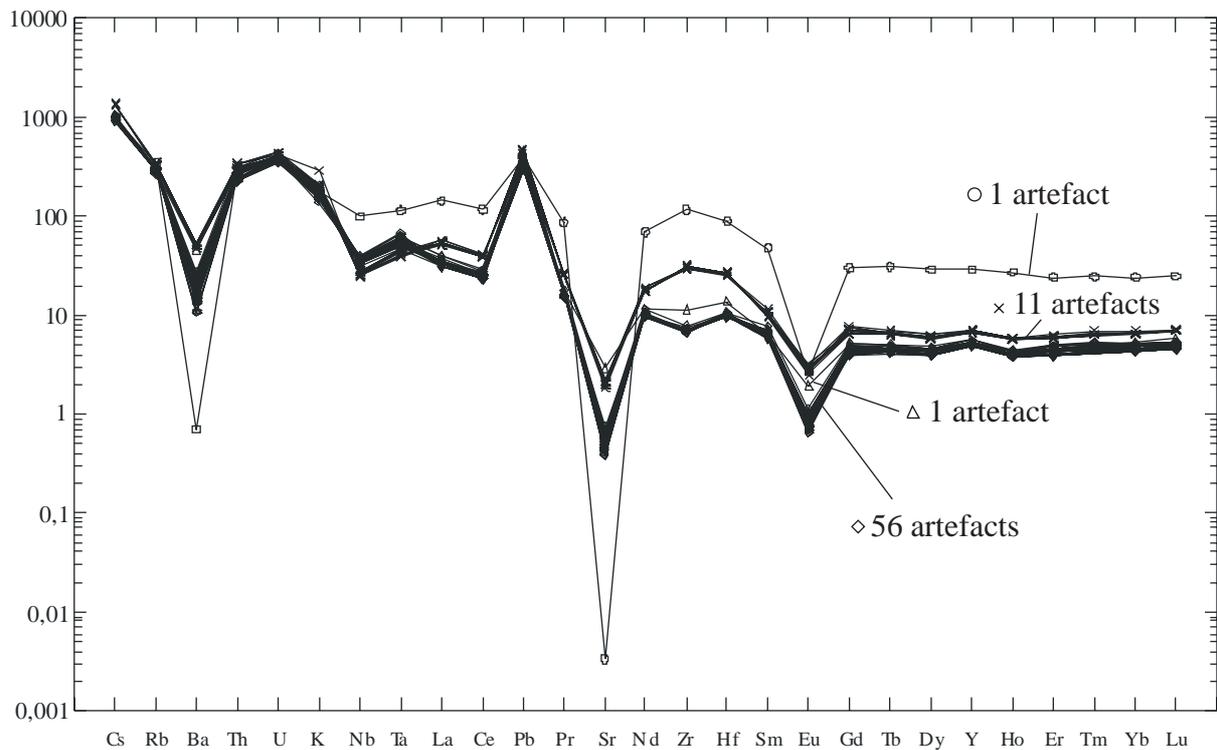


Figure IV-9 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des 69 pièces archéologiques syriennes analysées.

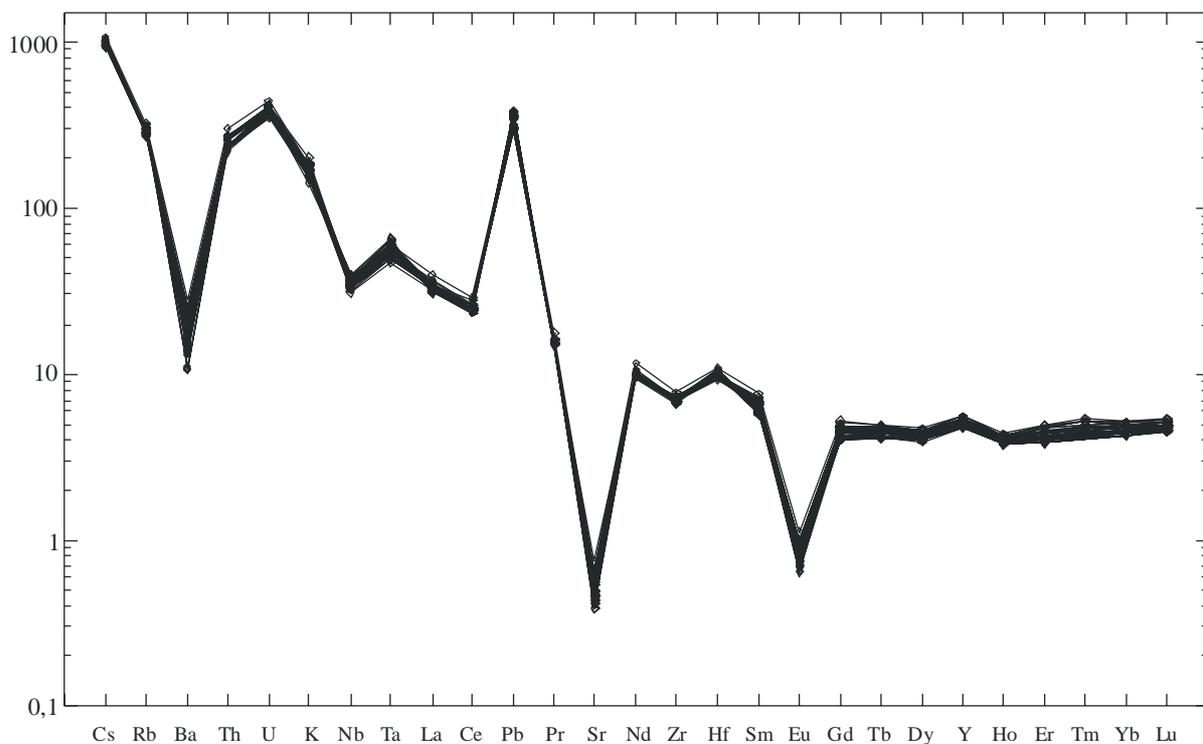


Figure IV-10 : Spidergramme normalisé au manteau primitif du groupe de 56 pièces archéologiques.

à une teneur inférieure à 0,2 %. Pour CH93-3, les teneurs en CaO, K<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont du même ordre que pour les autres échantillons, ne laissant pas supposer une affinité différente. Ce n'est pas le cas de HL01, pour lequel la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exprimée en pourcentage moléculaire (0,103) est inférieure à la somme de celles de CaO, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O (0,122), tout en considérant l'estimation maximum d'un Ca à 0,2 %. Ceci classe donc l'artefact HL01 comme le seul à posséder un caractère peralcalin. Celui-ci est aussi le seul à présenter une couleur verte, caractéristique des obsidiennes peralcalines.

Le spidergramme normalisé (voir III.5.1.2.) de la figure IV-9 présente les compositions des 69 pièces archéologiques analysées. Celles-ci se répartissent clairement en quatre groupes compositionnels qui regroupent 56 artefacts, puis 11 et un seul pour les deux derniers groupes. Un de ces groupes à un élément est très différent des autres obsidiennes, il s'agit de l'échantillon peralcalin qui présente de très faibles teneurs en Ba et Sr, alors que la plupart des autres éléments sont en plus fortes concentrations par rapport aux autres obsidiennes. Le tableau IV-4 présente les moyennes des compositions de ces quatre groupes avec les écarts-types associés à chaque élément chimique.

La figure IV-10 présente le spidergramme pour les échantillons du groupe le plus nombreux. Ce diagramme comme les faibles écarts-types du tableau IV-4, montre qu'il est particulièrement homogène pour l'ensemble des éléments. Cependant deux sous-groupes peuvent s'individualiser sur la base des teneurs en Ba. La figure IV-11a montre un histogramme des teneurs en Ba des artefacts classées par teneurs croissantes. Une séparation en deux groupes peut être définie entre l'échantillon Jf A2 (123 ppm) et DJ 97-2 (137 ppm) créant deux sous-groupes de 22 et 34 pièces. D'autres séparations pourraient être proposées. Cependant cette séparation en seulement deux groupes a la particularité de se retrouver avec les teneurs en Sr. La figure IV-11b montre l'histogramme des teneurs en Sr selon le même classement des échantillons que pour l'histogramme des teneurs en Ba (figure IV-11a). Bien que subtile, une différence est visible entre ces deux sous-groupes. Un autre critère, l'intensité de l'anomalie en Eu (Eu/Eu\*), montre aussi une légère séparation (figure IV-11c). La combinaison de ces critères sur des diagrammes binaires (Ba vs. Sr et Sr vs. Eu/Eu\*, figure IV-12) illustre plus clairement les discriminations qu'il est possible d'obtenir.

Le spidergramme pour le groupe à 11 éléments est présenté sur la figure IV-13. Il montre aussi une assez bonne homogénéité. Il se différencie du groupe à 56 éléments par des teneurs plus élevées en Ba puis de Sr à Lu.

En complément de la figure IV-9 sur laquelle il n'est pas forcément bien individualisé, la figure IV-14 montre le spectre de l'échantillon non peralcalin (DJ97-6) par rapport aux deux groupes majoritaires. Il se différencie du groupe à 11 échantillons par des teneurs plus faibles du Nd au Lu. Pour l'autre groupe, il s'en différencie par des teneurs élevées en Ba, Sr, Zr, Hf et Eu.

Ces mesures montrent clairement que les 69 pièces archéologiques se répartissent en quatre sources, dont une majoritaire qui en regroupe 56, que certains critères peuvent diviser en deux sous-groupes légèrement différents.

	sous-groupes				56 échantillons		11 échantillons		DJ 97-6	HL01
	22 échantillons		34 échantillons		Moy.	$\sigma$	Moy.	$\sigma$		
	Moy.	$\sigma$	Moy.	$\sigma$						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,28	0,48	12,41	0,43	12,36	0,45	14,07	0,73	13,56	10,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	0,04	0,91	0,06	0,92	0,05	2,07	0,08	1,21	3,17
MnO	0,08	0,01	0,07	0,01	0,07	0,01	0,05	0,01	0,06	0,07
MgO	0,10	0,09	0,12	0,08	0,11	0,09	0,22	0,09	0,07	0,17
CaO	0,39	0,08	0,38	0,13	0,39	0,11	0,66	0,15	0,77	<0,2
Na <sub>2</sub> O	3,93	0,28	3,93	0,25	3,93	0,26	4,38	0,60	4,57	4,54
K <sub>2</sub> O	4,23	0,37	4,35	0,27	4,30	0,32	5,12	0,74	3,90	4,46
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,01	0,053	0,003	0,05	0,01	0,18	0,02	0,06	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,006	0,002	0,01	0,01	0,028	0,003	0,006	
Co	0,17	0,10	0,22	0,13	0,20	0,12	1,17	0,11	0,35	0,24
Rb	190	6	182	6	185	7	213	4	181	215
Sr	9,47	0,65	12,64	0,84	11,39	1,74	43,22	2,15	61,83	0,07
Y	23,84	0,77	22,83	0,86	23,23	0,96	31,39	0,60	25,22	132
Zr	77,65	1,56	79,32	2,23	78,66	2,14	344,92	10,68	125,59	1318
Nb	26,05	1,31	24,77	1,02	25,28	1,29	18,88	1,00	23,27	71,58
Cs	8,05	0,14	7,66	0,25	7,78	0,28	10,79	0,19		7,83
Ba	101	13	164	12	139	33	361	16	316	4,87
La	22,47	0,86	23,48	1,02	23,08	1,07	37,16	1,22	27,68	97,59
Ce	43,29	1,01	44,67	1,70	44,13	1,61	70,42	1,52	49,98	207
Pr	4,27	0,06	4,34	0,13	4,31	0,11	7,21	0,08	4,91	24,21
Nd	13,38	0,34	13,57	0,48	13,50	0,44	24,14	0,72	15,55	93,89
Sm	2,80	0,15	2,81	0,20	2,80	0,18	4,51	0,27	2,87	21,26
Eu	0,12	0,01	0,15	0,01	0,14	0,02	0,48	0,03	0,32	0,45
Gd	2,84	0,33	2,84	0,40	2,84	0,37	4,47	0,44	2,92	20,17
Tb	0,50	0,02	0,48	0,02	0,48	0,02	0,71	0,02	0,50	3,35
Dy	3,18	0,13	3,07	0,15	3,11	0,15	4,41	0,15	3,19	21,40
Ho	0,68	0,02	0,64	0,02	0,66	0,02	0,94	0,01	0,71	4,45
Er	2,09	0,12	2,04	0,14	2,06	0,14	2,88	0,08	2,23	11,55
Tm	0,37	0,02	0,36	0,02	0,36	0,02	0,48	0,02		1,81
Yb	2,32	0,11	2,24	0,12	2,27	0,12	3,25	0,06	2,67	11,99
Lu	0,36	0,01	0,35	0,02	0,36	0,02	0,51	0,01	0,42	1,84
Hf	3,12	0,09	3,06	0,09	3,08	0,10	8,26	0,29	4,21	27,80
Ta	2,40	0,17	2,26	0,12	2,31	0,15	1,78	0,13	2,53	4,76
Pb	24,34	2,12	23,59	2,12	23,89	2,14	30,90	2,82	32,79	28,14
Th	20,70	1,50	21,31	1,74	21,07	1,66	26,50	1,89	25,81	26,99
U	8,27	0,32	7,95	0,36	8,08	0,38	8,73	0,41	7,68	8,42

Tableau IV-4 : Moyennes et écarts-types des compositions des quatre groupes compositionnels définis pour les pièces archéologiques. Pour le groupe à 56 échantillons, les moyennes et écarts-types sont aussi donnés pour les deux sous-groupes définis, essentiellement par les teneurs en Ba.

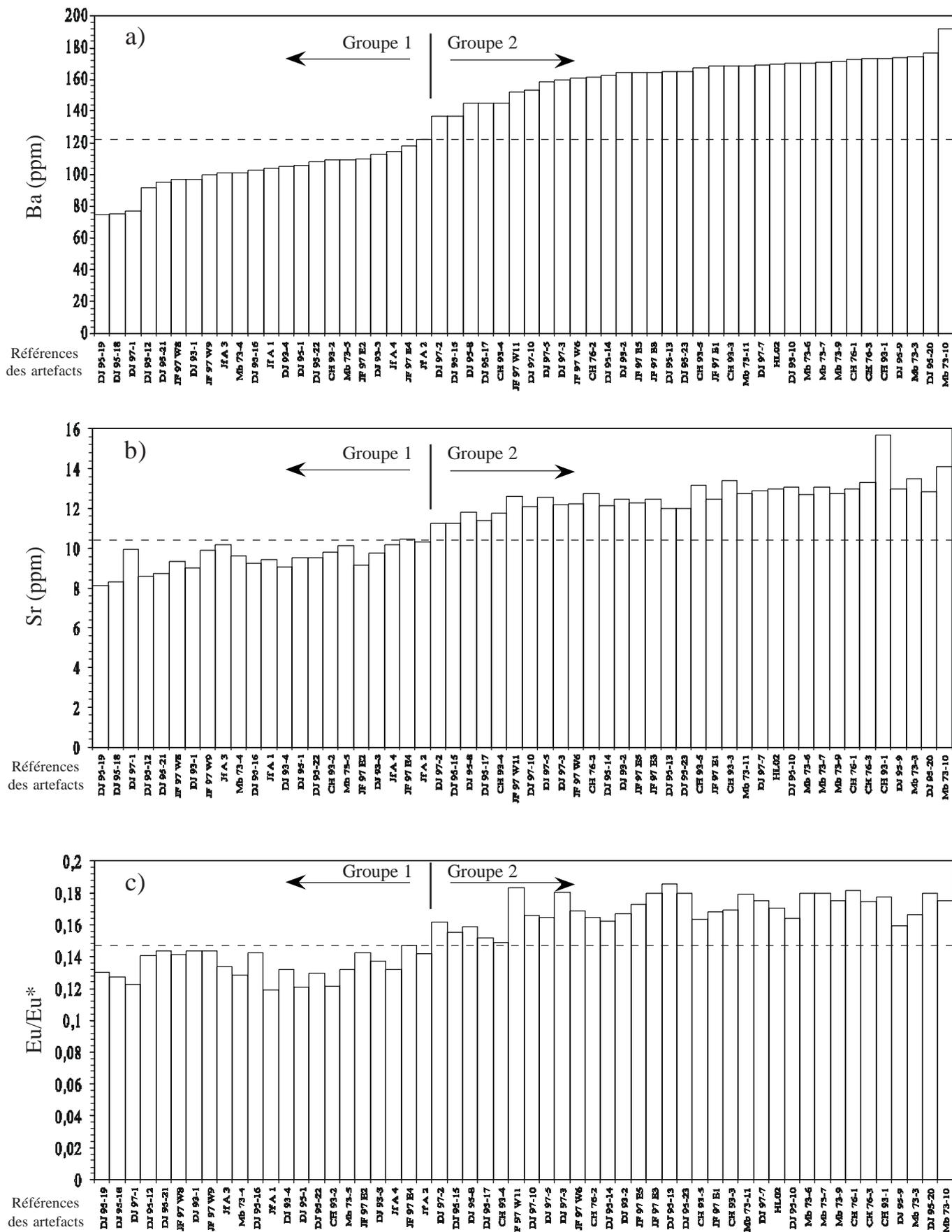


Figure IV-11 : Représentation des teneurs en Ba (a), Sr (b) et de l'anomalie en Eu (Eu/Eu\*, c) pour le groupe à 56 artefacts, montrant une sous-division en 22 et 34 pièces. Voir aussi figure IV-12.

Avec : 
$$Eu^* = \sqrt{\frac{Sm}{0,154} \cdot \frac{Gd}{0,2043}}$$

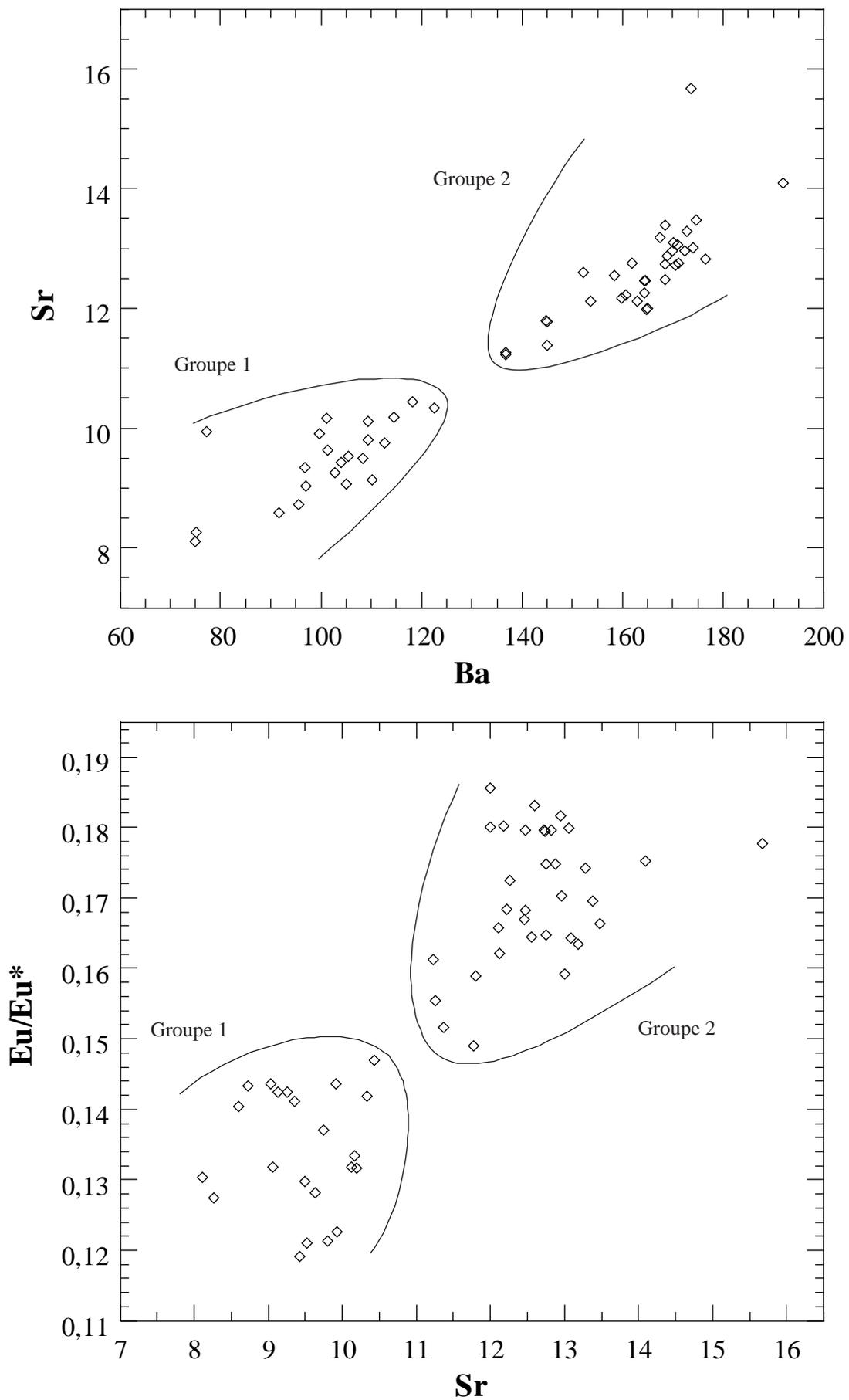


Figure IV-12 : Diagrammes binaires Ba vs. Sr et Sr vs. Eu/Eu\* pour le groupe à 56 artefacts, illustrant la séparation en deux sous-groupes. Voir aussi figure IV-11.

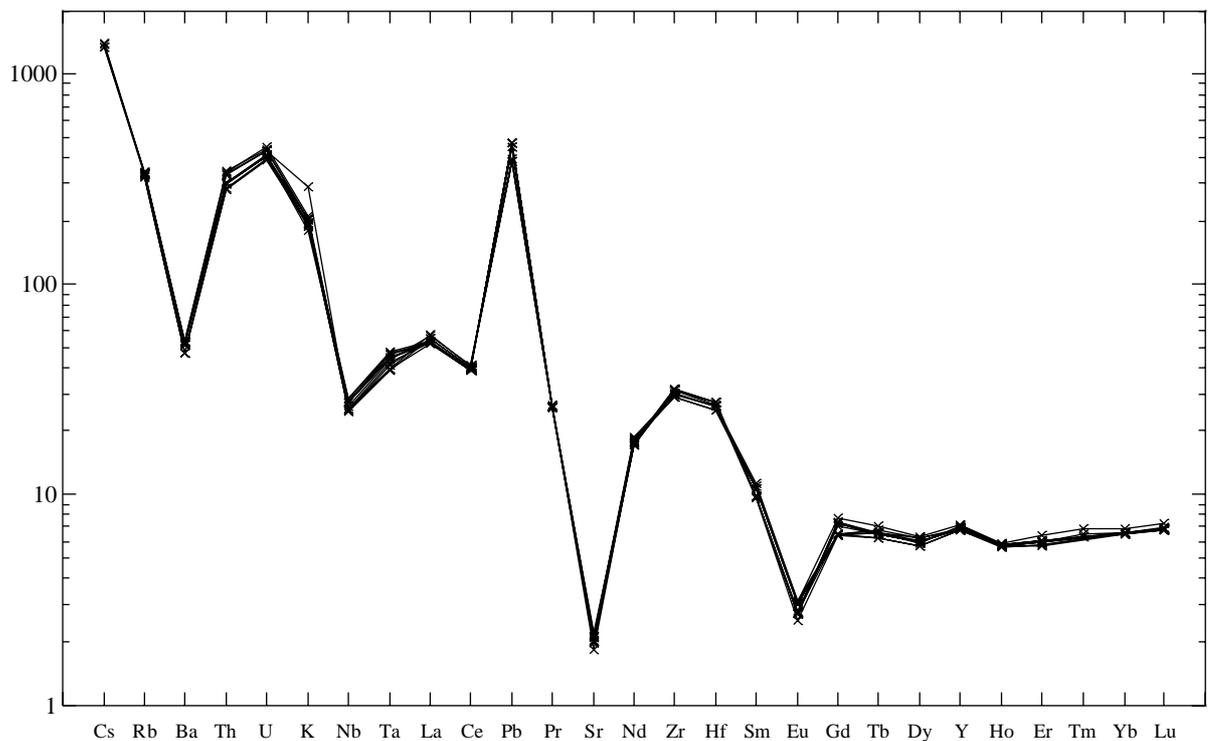


Figure IV-13 : Spidergramme normalisé au manteau primitif du groupe de 11 pièces archéologiques.

### *Les sources*

Le diagramme triangulaire  $\text{CaO-Na}_2\text{O+K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  de la figure IV-15 montre le caractère peralcalin des échantillons du Nemrut Dag et Orta D et Cavuslar 1 de Bingöl. Les figures IV-16 et IV-17 montrent respectivement les spidergrammes des échantillons peralcalins d'une part, et les autres échantillons d'autre part, ces deux ensembles étant nettement discriminés. La figure IV-17 montre que les compositions Bingöl-B, Göllü Dag et Nenezi Dag se différencient nettement en particulier par les teneurs en Ba, Sr, Nd, Zr et Hf.

Pour les échantillons du Nemrut Dag, les figures IV-18 et IV-19 montrent que les échantillons du Yesil Gölü comme ceux du Nemrut sud, constituent des groupes bien homogènes. L'échantillon de la caldeira AG36 présente une composition "intermédiaire" entre les échantillons du Yesil Gölü et du Nemrut sud pour les teneurs du Zr au Lu (figures IV-18 et IV-19). La figure IV-20 montre que les deux échantillons peralcalins de Bingöl sont assez similaires. La figure IV-21 montre qu'ils semblent plus proches des échantillons du sud Nemrut ou AG36 (caldeira) que des échantillons du lac Yesil Gölü.

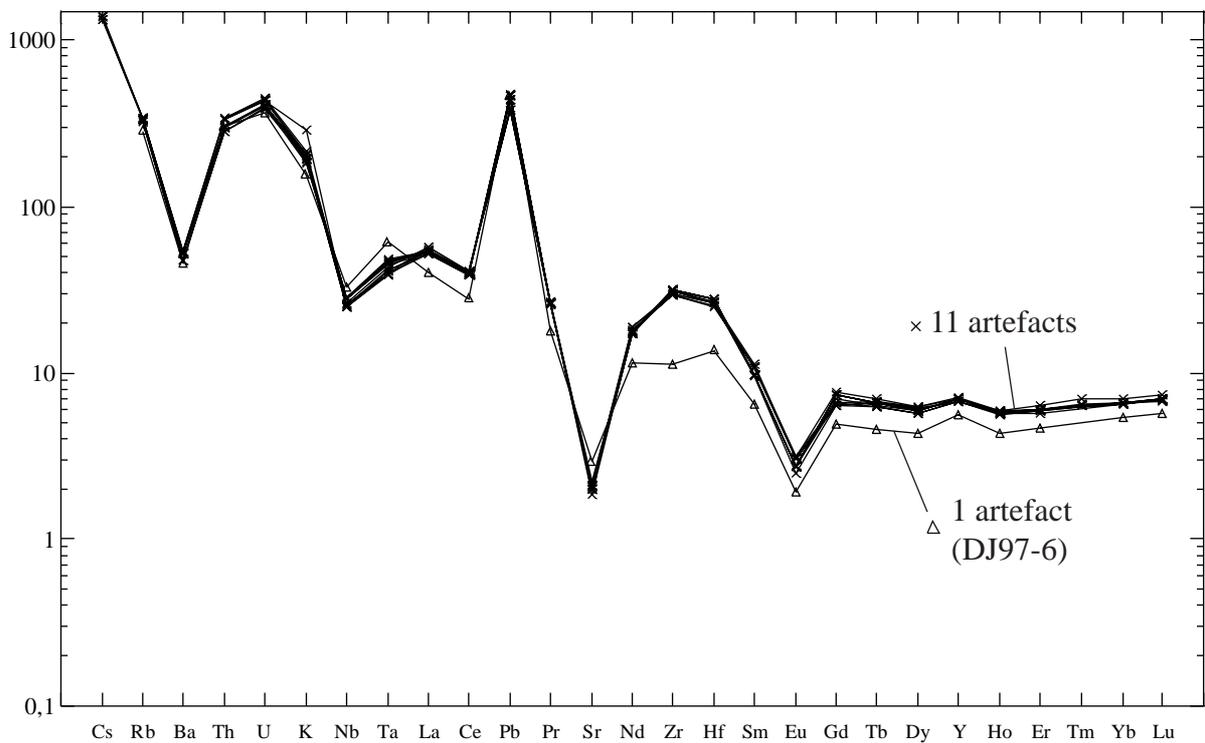
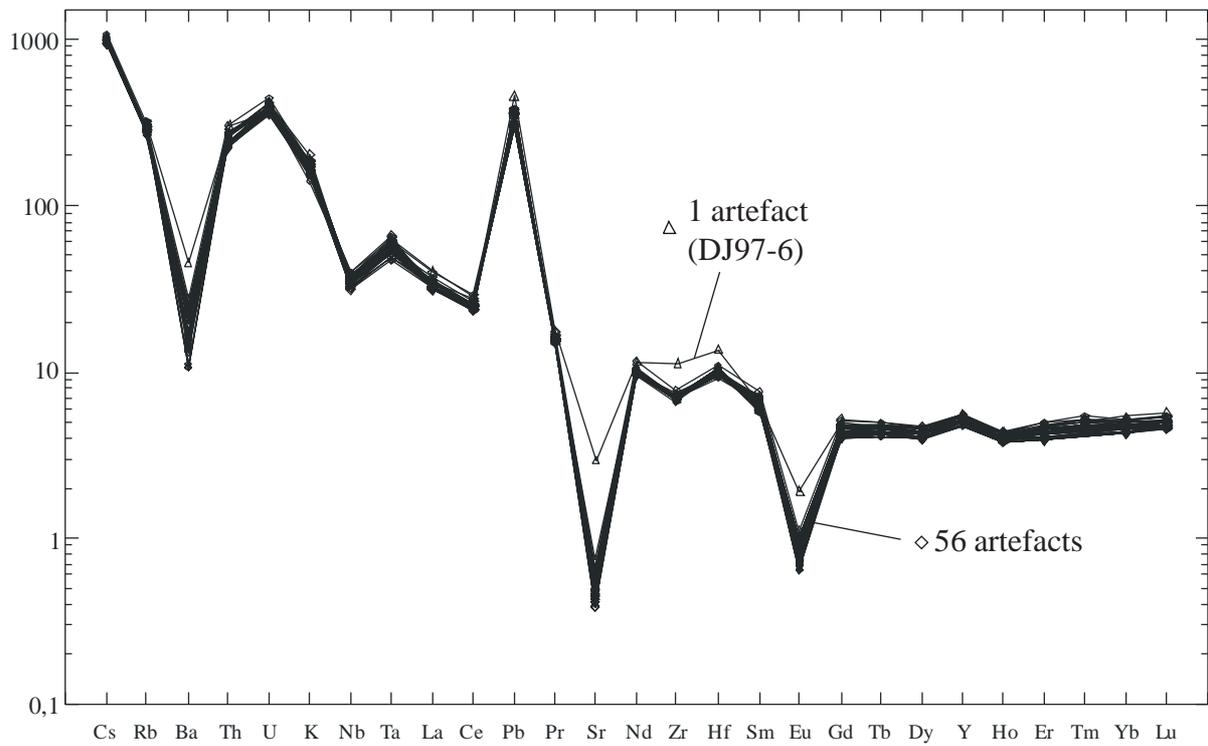


Figure IV-14 : Pour l'échantillon archéologique DJ97-6, spidergrammes normalisés au manteau primitif par rapport aux deux groupes majoritaires de 56 et 11 pièces.

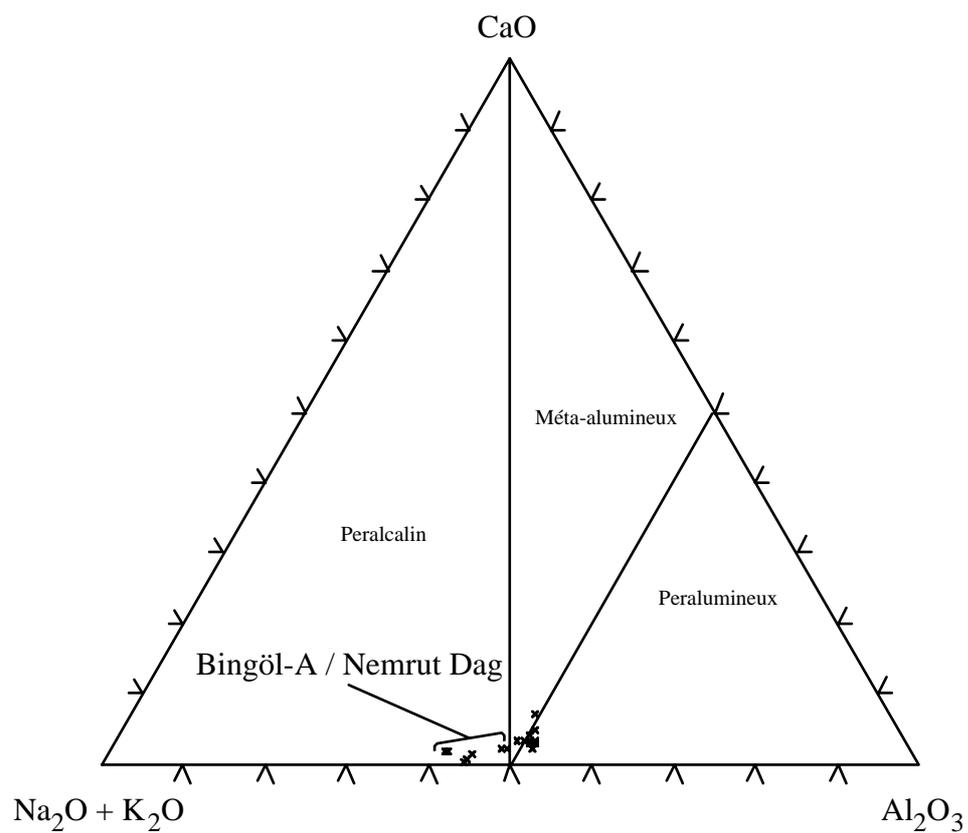


Figure IV-15 : Diagramme triangulaire Ca-( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$  présentant les échantillons des sources de Turquie analysés par ICP-AES.

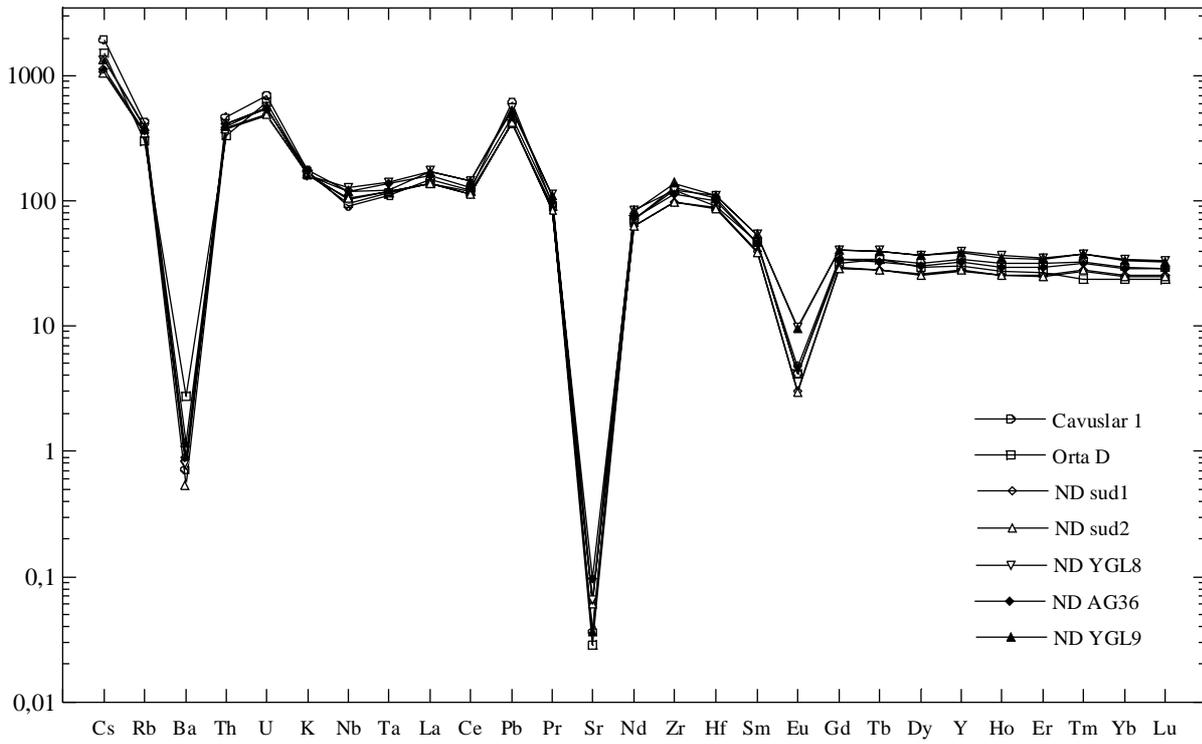


Figure IV-16 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des échantillons géologiques peralkalins analysés : Çavuslar et Orta Duz (Bingöl-A), et Nemrut Dag.

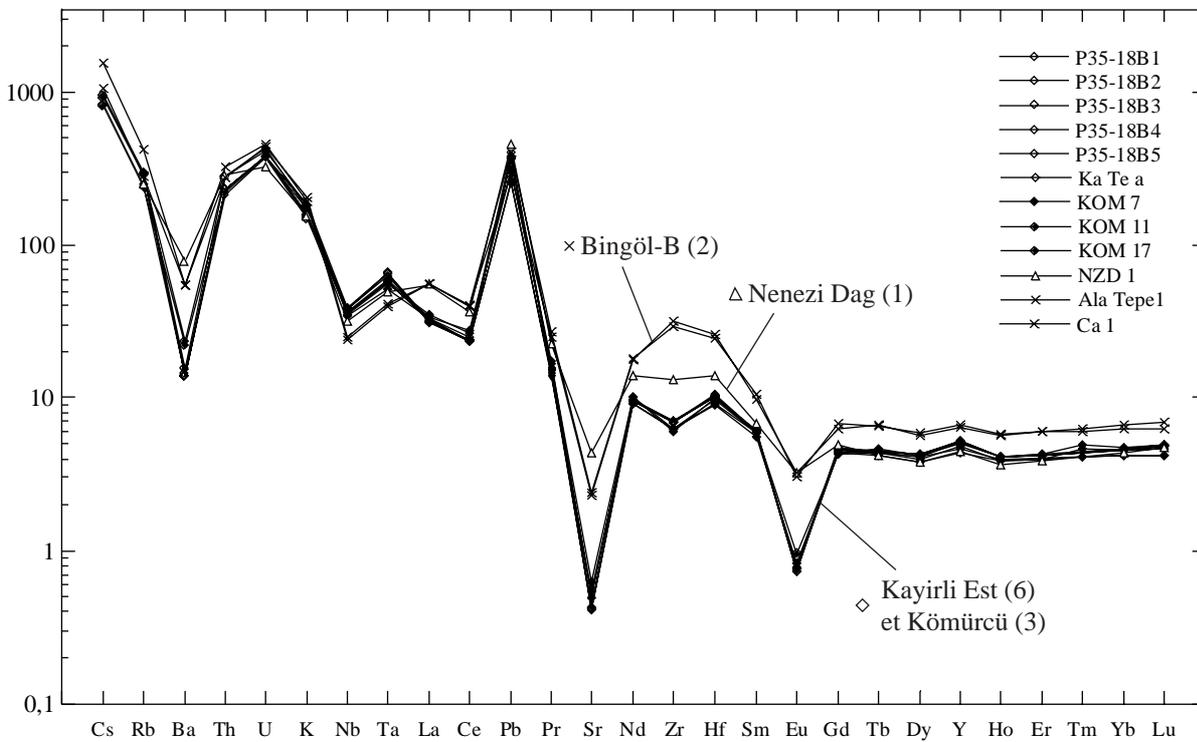


Figure IV-17 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des échantillons géologiques non peralkalins analysés : Kayirli Est (6), Kömürçü (3), Nenezi Dag (1), Ala Tepe et Catak (Bingöl-B, 2).

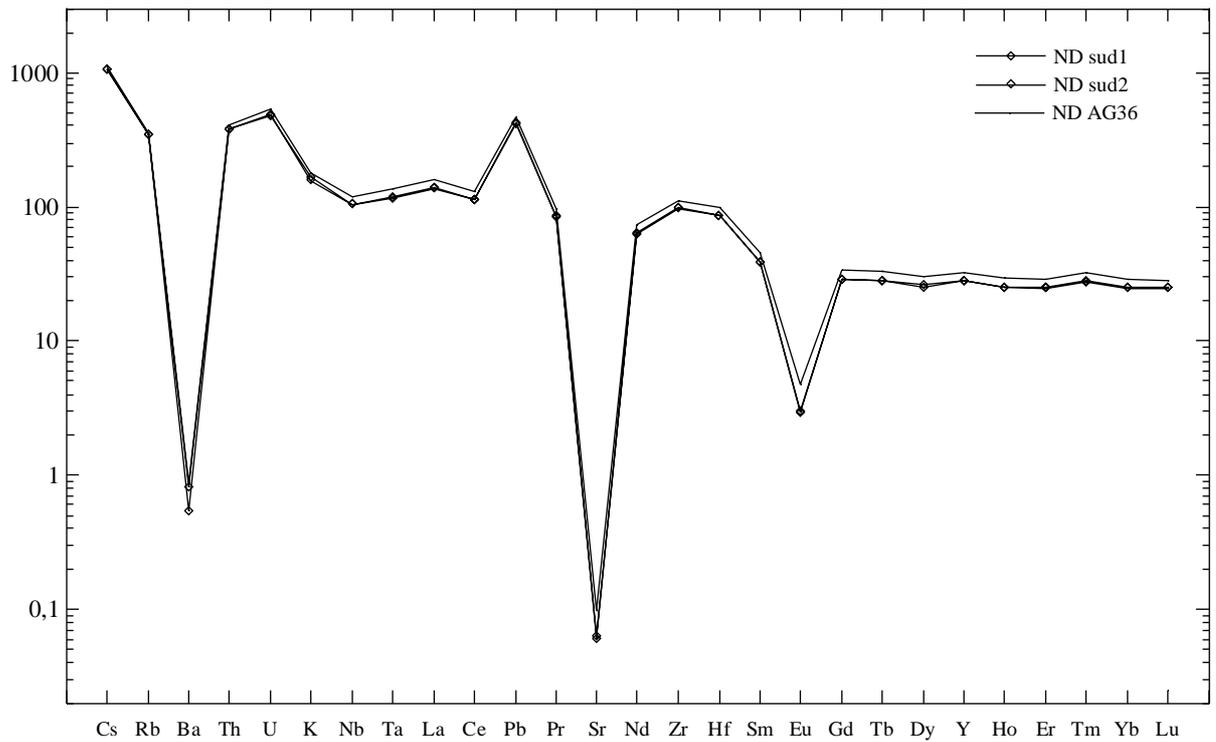


Figure IV-18 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de l'échantillon de la caldeira du Nemrut Dag (ND AG36) et des deux échantillons du Nemrut Dag sud.

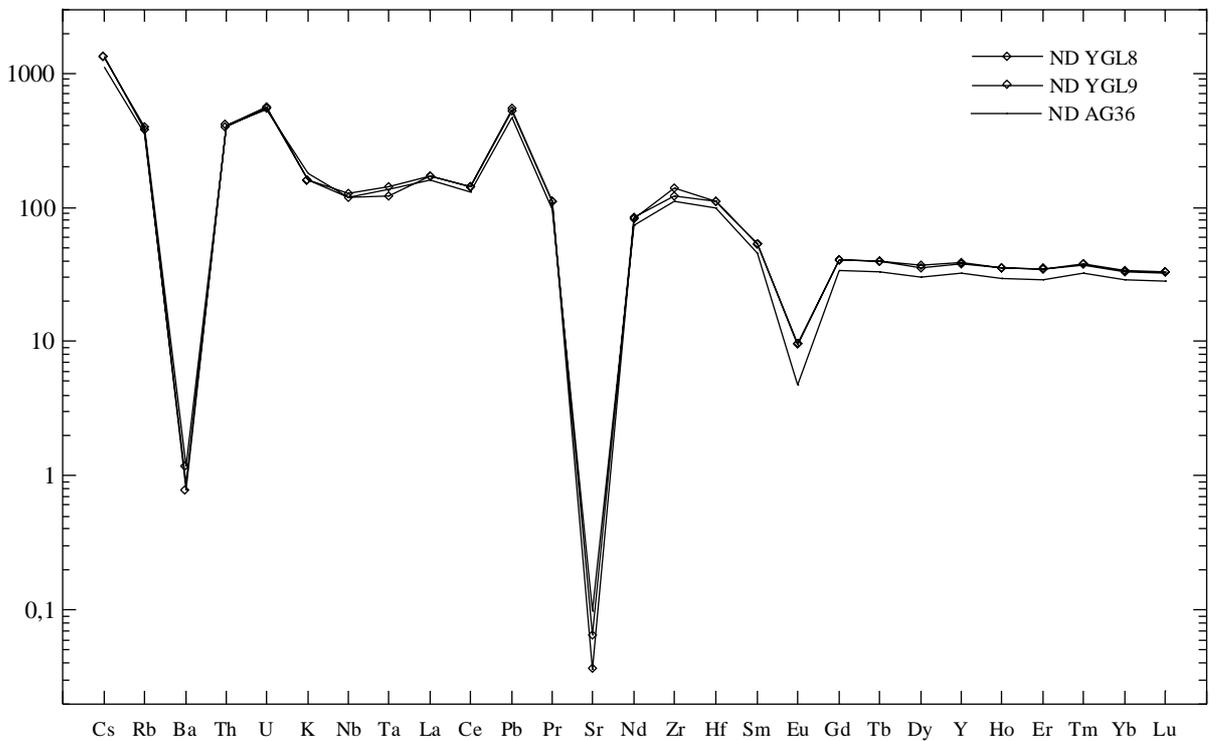


Figure IV-19 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de l'échantillon de la caldeira du Nemrut Dag (ND AG36) et des deux échantillons du lac Yesil Gölü.

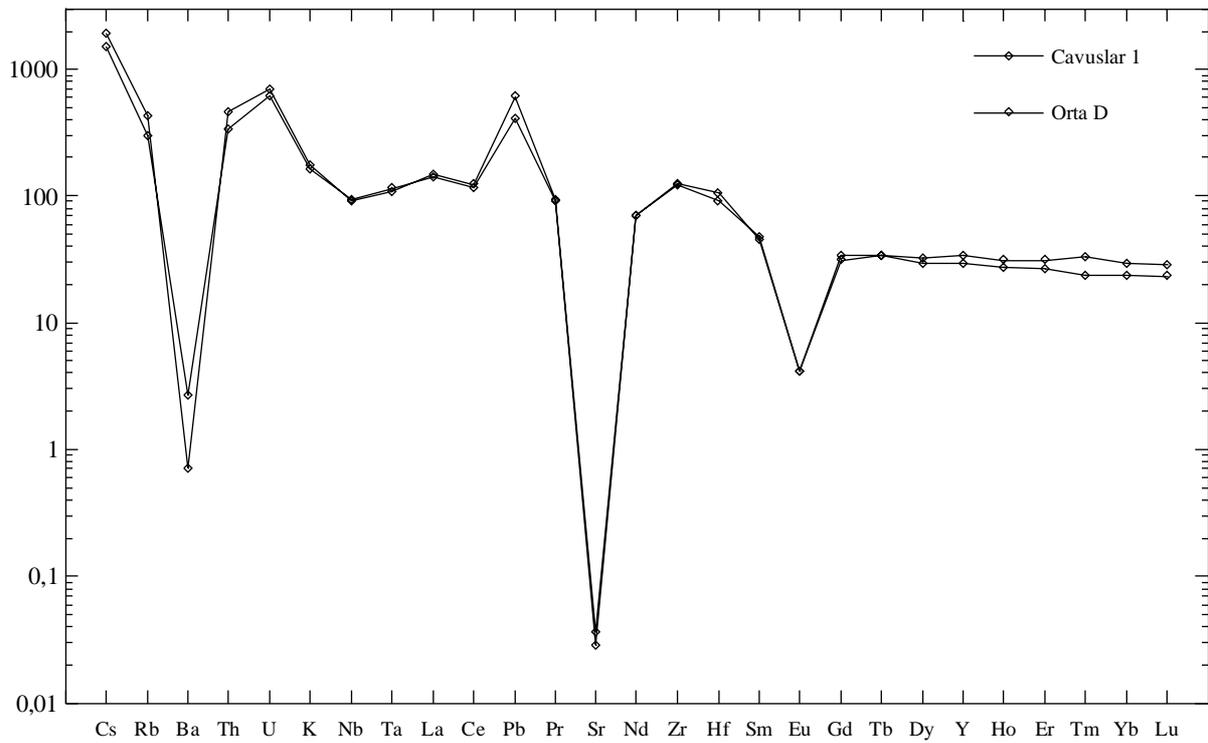


Figure IV-20 : Spidergramme normalisé au manteau primitif des deux échantillon peralcalins de Bingöl (Bingöl-A).

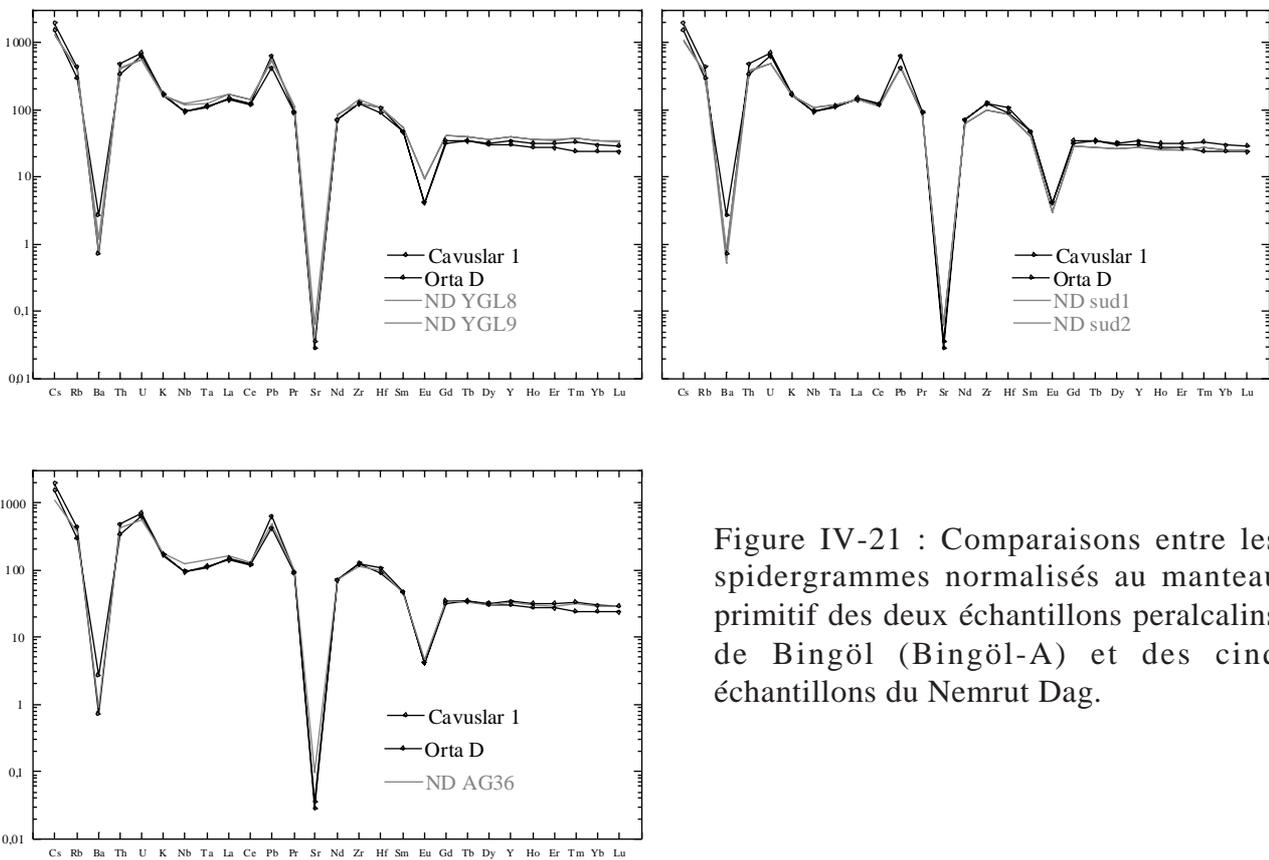


Figure IV-21 : Comparaisons entre les spidergrammes normalisés au manteau primitif des deux échantillons peralcalins de Bingöl (Bingöl-A) et des cinq échantillons du Nemrut Dag.

## IV.8. Discussion sur les provenances

### ***Groupe Bingöl-B***

La figure IV-22 présente le spidergramme normalisé au manteau primitif de la moyenne du groupe de 11 artefacts sur les compositions des deux échantillons géologiques représentatifs de la composition Bingöl-B. On observe une très bonne correspondance entre les deux. Nous pouvons donc attribuer aux sources de Bingöl six pièces de Dja'de, trois de Mureybet et deux de Jerf el Ahmar.

### ***Groupe Göllü Dag-Est***

Un spidergramme (figure IV-23) montre une très bonne correspondance entre la moyenne compositionnelle du groupe d'artefacts le plus important avec 56 pièces, et les neuf échantillons des sources de Kayirli Est et Kömürcü appartenant au groupe compositionnel Göllü Dag Est.

Par rapport à la séparation des pièces archéologiques en deux sous-groupes, les mêmes critères peuvent être utilisés sur les échantillons sources. La figure IV-24 montre les histogrammes des compositions en Ba, Sr et le rapport Eu/Eu\* des échantillons de Kayirli Est et Kömürcü superposés à ceux des pièces archéologiques (voir figure IV-11). Ceci montre aussi la séparation des échantillons-sources en deux groupes, avec une correspondance par rapport aux différences constatées sur les pièces archéologiques. Le critère Eu/Eu\* montre des insuffisances pour séparer ces deux groupes avec un des échantillons de Kayirli-Est (KaTe a) sortant des limites de son groupe.

Cependant cette séparation en sous-groupes n'est pas significative d'une provenance géographique différente correspondant aux affleurements de Kömürcü ou de Kayirli Est. En effet un des échantillons de la coulée C de Kömürcü (KOM 7) se classe parmi les échantillons de Kayirli Est. Le diagramme binaire Ba vs. Sr (figure IV-25) montre aussi la proximité entre cet échantillon de Kömürcü et Kayirli Est. La faible hétérogénéité compositionnelle des échantillons de la coulée C suffit à rendre compte de la différence entre les deux sous-groupes d'artefacts.

Dans l'attente d'éventuelles informations sur les variations compositionnelles et leurs relations précises avec la géographie des sources, l'ensemble de ces artefacts doivent être classés comme venant de Kayirli Est ou de Kömürcü. Ce sont donc 26 pièces de Dja'de, 13 de Jerf el Ahmar, 8 de Cheikh Hassan, 8 de Mureybet, et 1 d'Halula.

### ***Groupe Bingöl-A / Nemrut Dag***

Le spidergramme de la figure IV-26, montre la composition de l'artefact HL01 et celles des échantillons des sources peralcalines. Une similarité existe mais l'attribution à Bingöl ou Nemrut Dag n'est pas possible. Les discriminations proposées par Poidevin (1998) entre ces deux provenances sont basées sur les diagrammes binaires  $Fe_2O_3$  vs.  $Al_2O_3$  et NK/A vs. NKC/A

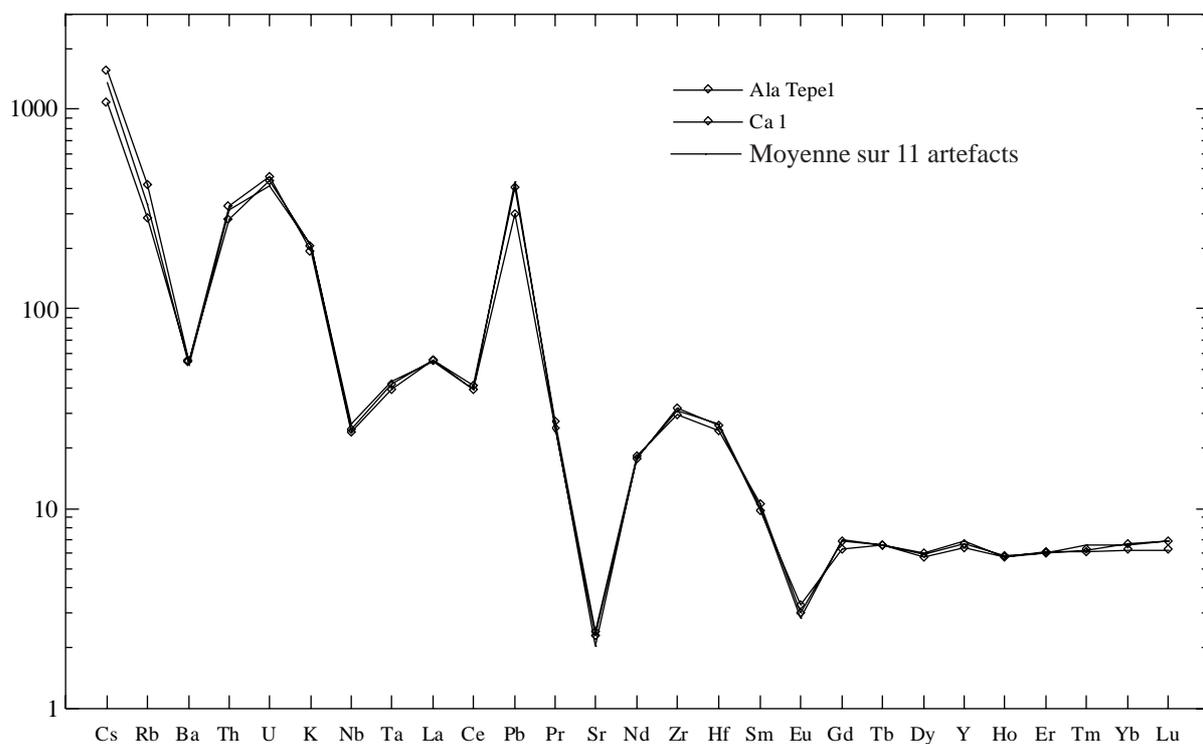


Figure IV-22 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de la moyenne des compositions du groupe à 11 pièces archéologiques et des échantillons géologiques d'Ala Tepe et Catak (Bingöl-B).

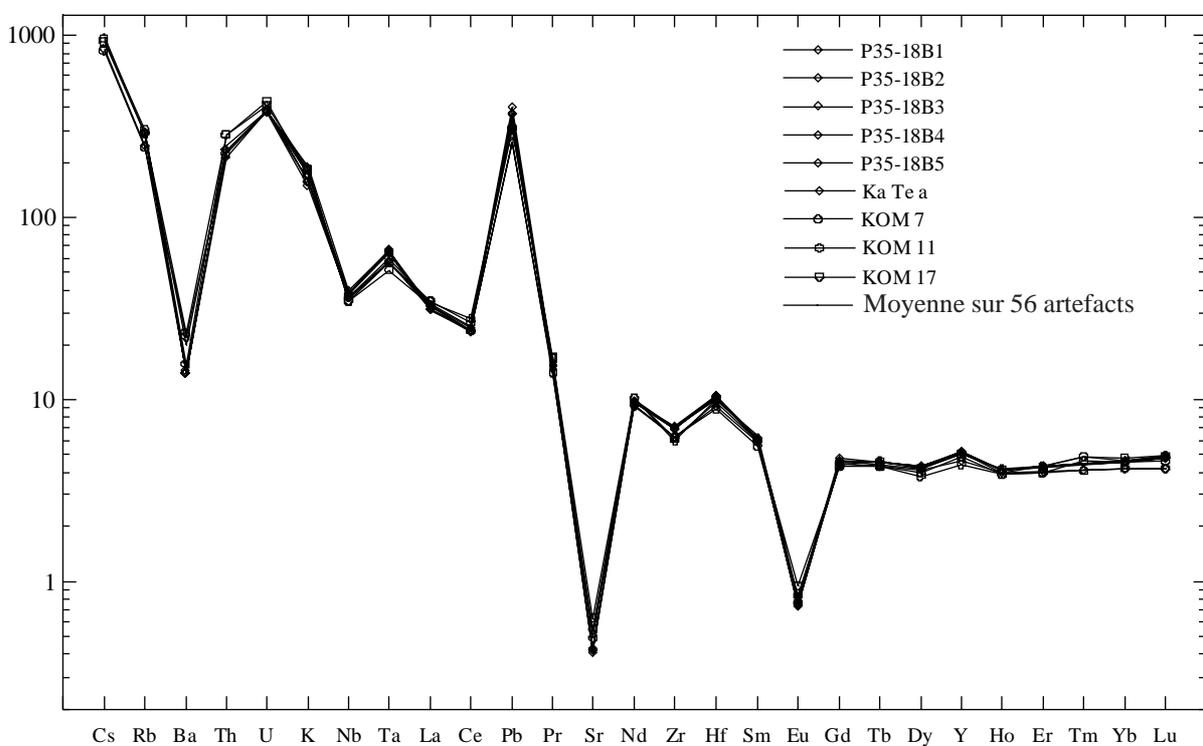


Figure IV-23 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de la moyenne des compositions du groupe à 56 pièces archéologiques et des échantillons géologiques du groupe Göllü Dag Est: Kayirli Est et Kömürçü.

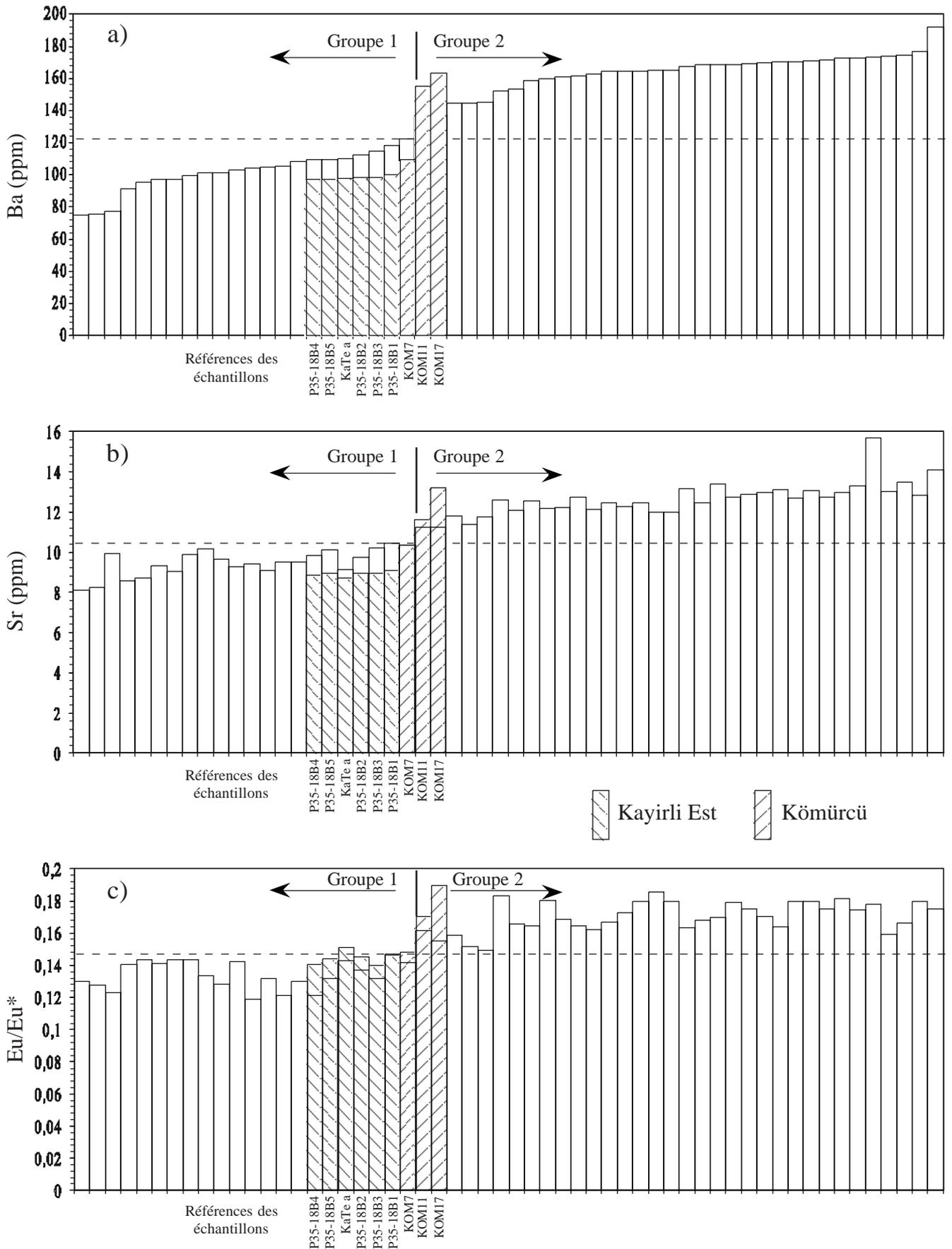


Figure IV-24 : Superposition des teneurs en Ba (a), Sr (b) et de l'anomalie en Eu ( $Eu/Eu^*$ , c) des neuf échantillons géologiques du groupe Göllü Dag Est analysés et des 56 artefacts qui lui sont rattachés. Voir aussi figure IV-11.

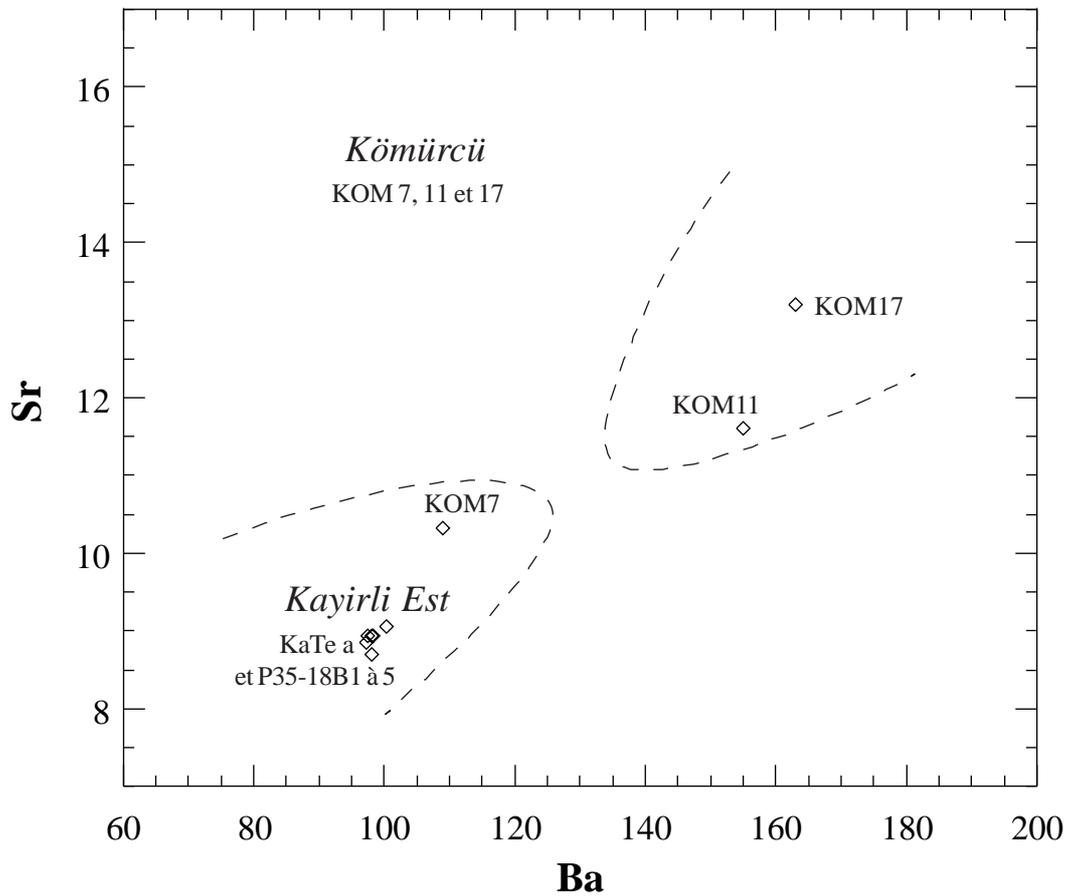


Figure IV-25 : Diagramme binaire Ba vs. Sr pour les échantillons de Kayirli Est (6) et Kömürcü (3) analysés, sur lequel a été reportée la séparation en sous-groupes des artefacts de la figure IV-12.

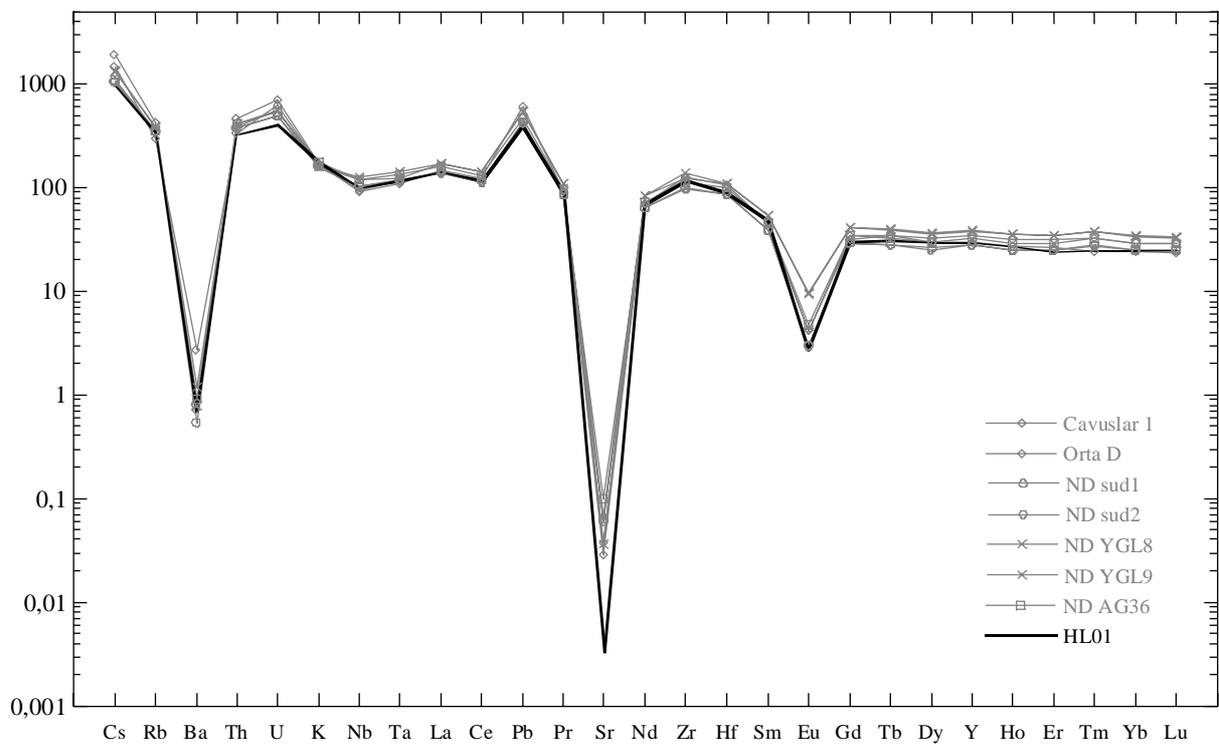


Figure IV-26 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de l'échantillon HL01 et des échantillons peralcalins de Bingöl et du Nemrut Dag.

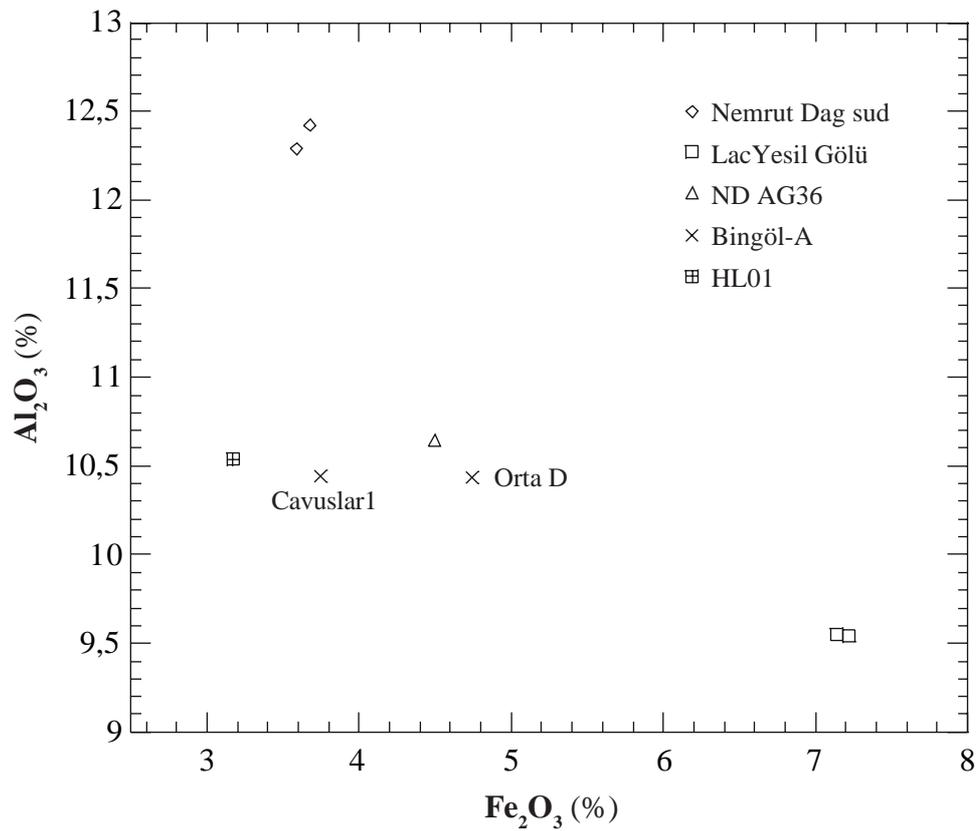


Figure IV-27 : Diagramme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les échantillons géologiques de Bingöl-A, Nemrut Dag et l'artefact HL01.

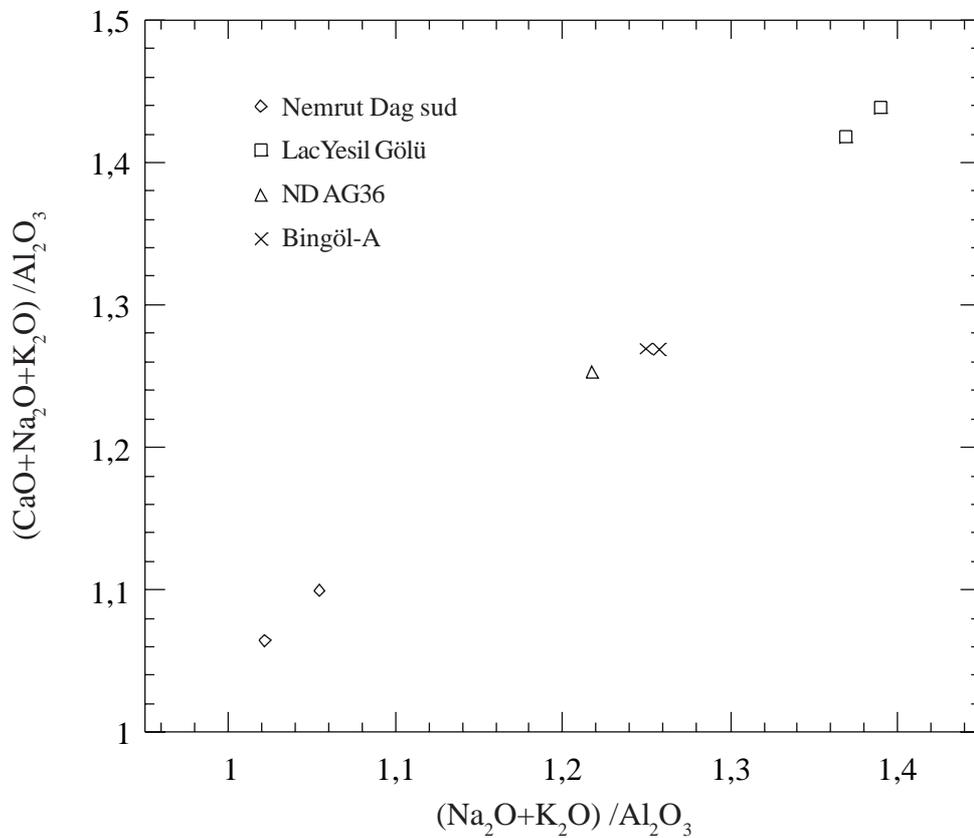


Figure IV-28 : Diagramme (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. (CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en proportion moléculaires) pour les échantillons géologiques de Bingöl-A et Nemrut Dag.

( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs.  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en proportions moléculaires). Le second diagramme n'est pas utilisable pour l'échantillon HL01 puisque la teneur en CaO n'est qu'estimée. Cependant la figure IV-27 pour les échantillons géologiques de Bingöl et du Nemrut Dag, montre que l'obsidienne AG36 de la caldeira du Nemrut se place à proximité de celles de Bingöl, alors que les échantillons du Nemrut sud et du lac s'individualisent clairement. La potentialité d'une discrimination sur ce critère semble donc limitée en raison de la position de l'échantillon AG36, intermédiaire entre deux ensembles distincts du Nemrut Dag. D'autre part, le diagramme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vs. Al (figure IV-28), sur lequel HL01 est placé, montre aussi une similitude entre AG36 et les échantillons de Bingöl, et la position de l'artefact dans la même zone ne permet pas de conclure sur sa provenance.

La pièce HL01 d'Halula provient donc d'une des deux sources peralcalines de l'Est de la Turquie, les données disponibles sur les compositions chimiques ne permettant pas de trancher entre Bingöl et Nemrut Dag. Cependant comme signalé par Poidevin (1998) les diagrammes des figures IV-27 et IV-28 isolent les obsidiennes du sud du Nemrut Dag et du lac Yesil Gölu. La figure IV-27 montre que HL01 n'appartient pas à ces deux groupes du Nemrut Dag, et que la similarité qu'il peut avoir avec ce volcan est due à l'échantillon AG36 provenant de la caldeira.

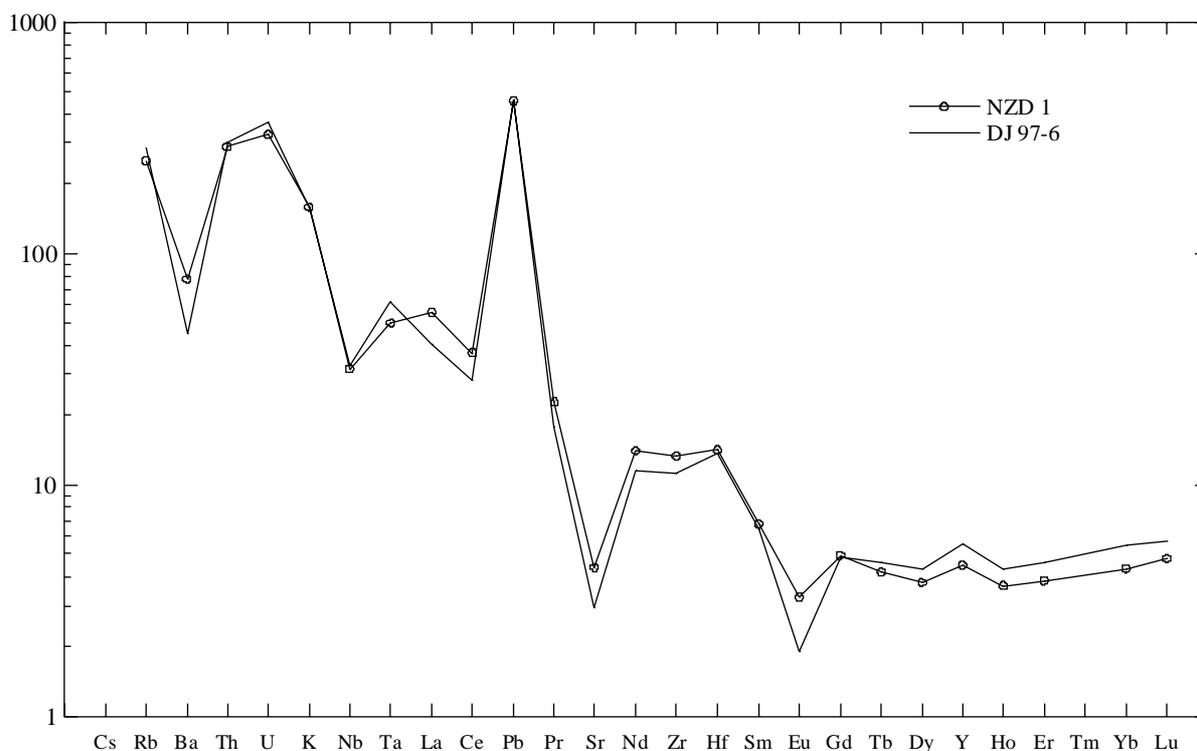


Figure IV-29 : Spidergramme normalisé au manteau primitif de l'échantillon DJ97-6 et de l'échantillon du Nenezi Dag.

Source :	Kartal	Tuluze	WTHD	
Référence :	Gratuze, cité dans Poidevin (1998)	Yellin (1995)	Keller et Seifried (1990)	
Méthode :	LA-ICP-MS	INAA	XRF	
Echantillon :	a	HTMS-C	1	
				ICP-AES /-MS <b>DJ 97-6</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			13,45	13,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,64	1,17	1,14	1,21
MgO			0,07	0,07
CaO			0,81	0,77
Na <sub>2</sub> O		4,27	4,26	4,57
K <sub>2</sub> O			4,48	3,90
TiO <sub>2</sub>	0,07		0,08	0,06
MnO			0,06	0,06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,02	0,006
Rb	168,6	206	176	181,18
Sr	68,6		65	61,83
Ba	358,6	318	304	316,08
Y	22,5		24	25,22
Nb	17,1		16	23,27
Zr	108,2		114	125,59
Sc	7,2	1,2		
Hf	3,2	4,2		4,21
Ta	2,1	2,1		2,53
Th	28,6	29		25,81
U	8,9	7,6		7,68
Pb				32,79
La	29,7	27,6		27,68
Ce	52,6	52,4		49,98
Nd	15,65	16,8		15,55
Sm	2,98	2,94		2,87
Eu		0,32		0,32
Gd	2,71			2,92
Tb	0,51	0,41		0,50
Dy	3,2			3,19
Ho	0,79			0,71
Er	2,31			2,23
Yb	2,79	2,86		2,67
Lu	0,47	0,42		0,42

Tableau IV-5 : Comparaison de la composition de l'artefact DJ97-6 avec celles d'échantillons géologiques de trois sources du groupe compositionnel Acigöl Est anté-caldeira.

### Cappadoce

Halula					<i>1</i> <b>1</b>	<i>1</i>	<i>4</i>	<i>3</i>
D'jade				<i>11</i> <b>19</b>			<i>1? 7</i> <b>3? 5</b>	
Cheikh Hassan			<i>6</i> <b>3</b>	<i>2</i> <b>5</b>				
Jerf el Ahmar			<i>1</i> <b>13</b>					
Mureybet	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>21</i>	<i>32</i> <b>5</b>	<i>8</i> <b>1</b>	<i>4</i> <b>2</b>		

### Sources de l'Est

Halula					<i>5</i> <b>1</b>	<i>10</i>	<i>4</i>	<i>4</i>
D'jade				<i>3</i> <b>6</b>			<i>1?</i>	
Cheikh Hassan			<i>6</i>					
Jerf el Ahmar			<i>2</i>					
Mureybet			<i>2</i> <b>1</b>	<i>1</i>	<i>5</i> <b>2</b>			

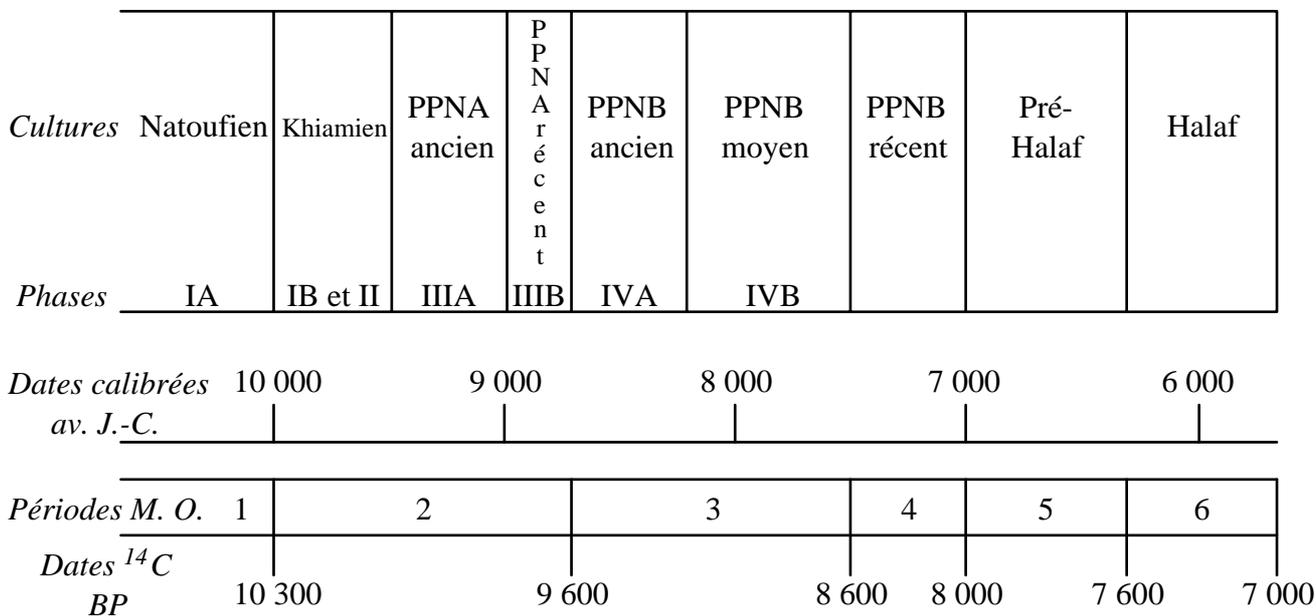


Figure IV-30 : Répartition des provenances entre les sources de Cappadoce et de l'Est de la Turquie par site et par période chronologique.

Chiffres en italiques : données précédentes (voir tableaux IV-2 et IV-3).

Chiffres en gras : ce travail.

Pour le site de D'Jade les points d'interrogation pour les échantillons pré-Halaf indiquent une attribution supposée à cette période.

### *L'artefact DJ97-6*

Cet échantillon de Dja'de présente une composition différente de celles des groupes précédents. Il ne présente pas non plus la composition du Nenezi Dag (figure IV-29). Une comparaison avec les données disponibles dans la littérature permet de le rattacher à une composition Acigöl Est anté-caldeira. Le tableau IV-5 indique quelques compositions issues de la compilation publiée par Poidevin (1998) montrant la similarité avec le groupe compositionnel Acigöl Est anté-caldeira. Nous avons présenté ici des mesures représentatives de trois affleurements différents. Le nombre de données disponibles sur les obsidiennes des sources du Nord de la Cappadoce est insuffisant pour connaître en détail les caractéristiques des différents affleurements et les possibilités de les différencier, sachant qu'il faut aussi prendre en compte la variabilité des mesures entre laboratoires. Il n'est donc pas possible d'attribuer cet artefact à l'un ou l'autre des affleurements ou édifice volcanique de la zone. Des mesures dans des conditions analytiques comparables de ces différentes sources seraient donc souhaitables pour préciser la provenance de cet artefact.

## IV.9. Conclusions - Perspectives

Ce qui a motivé notre intervention dans la vallée de l'Euphrate, n'était pas, comme dans l'aire andine, une participation à un premier défrichage. Il s'agissait soit d'apporter des éléments à une problématique archéologique déjà abordée, sur l'origine de l'obsidienne au Proche-Orient lors de la néolithisation, soit d'examiner dans quelle mesure les techniques analytiques actuelles pouvaient permettre d'apporter des réponses à des problèmes spécifiques de provenance.

*Les artefacts étudiés* provenaient de cinq sites de la vallée de l'Euphrate, échelonnés sur environ 60 km, permettant de suivre le processus de néolithisation sur environ 4 500 ans, depuis 10 400 ans av. J.-C. Les données antérieures sur l'obsidienne étaient relativement disparates, obtenues essentiellement sur deux sites : Mureybet, pour les phases IVB et antérieures (soit > 7 600 ans av. J.-C.), et Halula pour les niveaux les plus récents, PPNB moyen à Halaf (7 600 à 5 700 ans av. J.-C.).

Nous avons apporté quelques données sur ces sites, mais surtout pour trois autres pour lesquels peu -D'jade-, à très peu -Cheikh Hassan et Jerf el Ahmar- d'artefacts avaient été précédemment analysés. L'information apportée concerne surtout les phases IIIB à IVB (9 000-8 600 ans av. J.-C.).

La répartition des provenances pour les cinq sites étudiés entre les sources de Cappadoce et de l'Est de la Turquie est illustrée par la figure IV-30. Le détail pour chacune des sources est indiqué dans le tableau IV-6. La présence des sources de l'Est est confirmée à partir

Sites	Périodes										Nombre / Sources
	IA	IB	II	IIIA	IIIB	IVA	IVB	PPNB récent	pré-Halaf	Halaf	
Mureybet	3	1	3	21	32 5	8 1	4 2				80 Göllü Dag Est Nenezi Dag Acigöl Acigöl ? 6 Bingöl-B 4 Bingöl-A 1 Nemrut Sud Inconnu <hr/> 91 Total
Jerf el Ahmar					1 13						14 Göllü Dag Est Nenezi Dag Acigöl Acigöl ? 2 Bingöl-B Bingöl-A Nemrut Sud Inconnu <hr/> 16 Total
Cheikh Hassan					6 3	2 5					16 Göllü Dag Est Nenezi Dag Acigöl Acigöl ? 6 Bingöl-B Bingöl-A Nemrut Sud 1 Inconnu <hr/> 23 Total
Dja'de						11 18			1?, 7 5, 3?		45 Göllü Dag Est Nenezi Dag 1 Acigöl Est a-cald. Acigöl ? 9 Bingöl-B Bingöl-A 1 Nemrut Sud Inconnu <hr/> 56 Total
Halula							1 1	1	3	1	7 Göllü Dag Est 1 Nenezi Dag 2 Acigöl 3 Acigöl ? 12 Bingöl-B 5 Bingöl-A 7 Nemrut Sud 2 Inconnu <hr/> 39 Total

Tableau IV-6 : Bilan des données sur les provenances entre les sources par sites et par périodes.

Chiffres en italique : données antérieures (détails voir tableaux IV-2 et IV-3) ; chiffres en gras : ce travail. La source "Bingöl-A" signifie : Bingöl ou Nemrut Dag. "Acigöl Est a-cald." est une abréviation de Acigöl Est anté-caldeira. Les points d'interrogation pour certains échantillons du site de D'Jade signalent une attribution supposée à cette période.

de la période IIIB sur le site de Mureybet, et mise en évidence sur le site de Jerf el Ahmar. En ce qui concerne le site de Cheikh Hassan toutes les pièces analysées dans ce travail (périodes IIIB et IVA) proviennent de Cappadoce (Göllü Dag Est). A Dja'de les deux provenances sont confirmées pour la période IVA, alors que pour les pièces pré-Halaf seule la Cappadoce est présente sur les nouvelles analyses.

Au sein de la provenance "Cappadoce" c'est toujours le Göllü Dag Est qui est la source quasi exclusive. Pour la première fois un artefact est attribué à la source Acigöl (Acigöl Est anté-caldeira) dès la période IVA de Dja'de alors qu'auparavant elle n'était signalée qu'à partir du PPNB récent à Halula.

La proportion entre les sources de Cappadoce et de l'Est est toujours en faveur de la Cappadoce jusqu'à la phase IVB, où avec les sites de Mureybet et Halula les provenances semblent plus équilibrées. Ceci a été confirmé par l'attribution partagée sur les deux provenances des pièces que nous avons analysées. Par contre pour la période plus tardive du pré-Halaf à Dja'de, l'ensemble des pièces nouvellement analysées ont été attribuées à la Cappadoce, alors que pour la phase contemporaine du site d'Halula, les sources de l'Est sont très présentes.

*Sur les sources*, nous avons pratiqué une approche exploratoire, selon plusieurs axes. En effet, la nécessité de reprendre des études précises venait de questions plus ou moins anciennement posées par les archéologues : d'une part, la question ouverte depuis trente ans (Renfrew *et al.*, 1968), de la possible distinction compositionnelle entre les sources de la région de Bingöl et celles du massif de Nemrud Dag, dans l'Est de la Turquie. D'autre part, plus récemment, de savoir si l'on pouvait déterminer duquel des quelques très grands ateliers de taille découverts au Göllü Dag (Cauvin et Balkan-Atli, 1996) pouvait provenir un artefact dont l'origine était clairement attribuable à ce massif.

De toute évidence, étant donné la finesse des analyses exigées, la meilleure approche de ces problèmes devait passer par des analyses conventionnelles par ICP. Les quelques mesures auxquelles nous avons procédé montrent les difficultés de la distinction entre les obsidiennes de Bingöl et du Nemrut Dag d'une part, et entre les différents affleurements d'obsidienne du Göllü Dag d'autre part.

Les datations par traces de fission peuvent, lorsqu'elles sont praticables (mais ce n'est pas toujours le cas avec les obsidiennes du secteur de Bingöl), permettre une distinction Bingöl/Nemrut Dag ; par contre, étant donné le resserrement des âges sur le Göllü Dag, elles ne peuvent permettre là de suppléer à l'analyse compositionnelle.

Bien qu'actuellement, sur ces questions, les quelques données apportées dans ce travail n'apportent pas de réponses très positives, un effort devra porter sur une connaissance plus détaillée des variations compositionnelles au Göllü Dag, et sur des études de terrain à reprendre au Nemrut Dag.

*Trente années de recherche active n'ont donc pas épuisé la problématique “provenance de l'obsidienne” au Proche-Orient.* Parce que de nouveaux sites archéologiques sont découverts, ou repris, parce que les progrès de la recherche archéologique permettent de poser de nouvelles questions. Egalement parce que des compositions trouvées pour certains artefacts, comme par exemple nous l'avons constaté pour l'un des artefacts de Jerf el Ahmar, ne peuvent être attribués à un affleurement défini. En effet, les sources actuelles de Turquie ne sont pas encore toutes caractérisées de façon satisfaisante d'un point de vue analytique (pas suffisamment d'échantillons, ou/et d'éléments dosés). D'autres, comme dans le Nord-Est de la Turquie et en Arménie, commencent seulement à être étudiées en détail. Les séries statistiques sur les sites archéologiques demandent de leur côté à être enrichies.

Un vaste champ d'applications reste donc ouvert sur les problèmes de la circulation de l'obsidienne au Proche-Orient préhistorique, qui demande de plus en plus une approche pluridisciplinaire. Actuellement, en France, un groupe s'est constitué sur ce thème, sous la coordination de Marie-Claire Cauvin. Notre laboratoire participe à ce “consortium” et ce travail, qui en est l'une des expressions, a constitué une mise en place expérimentale et thématique d'un axe de recherche à poursuivre à Grenoble.

# CONCLUSION

Ce travail comportait deux parties, d'une part la mise en oeuvre, pour les obsidiennes, et la comparaison entre elles et avec d'autres méthodes utilisées actuellement, de deux techniques d'analyse élémentaire : l'ICP sous ses formes ICP-AES et ICP-MS, et le PIXE en faisceau extrait. D'autre part, une application de ces techniques à des problèmes d'archéologie régionale.

## *Les méthodes*

Parmi les méthodes destructives utilisées pour l'obsidienne, deux sont particulièrement présentes : l'activation neutronique (INAA) et la fluorescence X (XRF), avec respectivement pour exemples les travaux de Glascock (1994) et Shackley (1995). La fluorescence X permet généralement de mesurer onze éléments avec en particulier des éléments traces importants pour les discriminations comme Rb, Sr, Y, Zr, Nb, et Ba. L'activation neutronique donne accès à un plus large spectre d'éléments, avec jusqu'à vingt-sept éléments majeurs et traces déterminés. Les analyses sont par contre plus longues et nécessitent un équipement plus lourd (réacteur nucléaire).

Les ICP, apparues depuis une quinzaine d'années, se sont imposées en géochimie (Potts, 1998) mais leur utilisation pour l'archéologie, en particulier sous leur déclinaison ICP-MS ne fait que commencer (Tykot et Young, 1996).

Dans ce travail nous avons montré par l'analyse de standards internationaux et à l'occasion d'intercomparaisons entre laboratoires sur quelques obsidiennes, que les mesures obtenues par ICP-AES et ICP-MS étaient aptes à concurrencer celles des autres méthodes. Les ICP permettent de mesurer avec une grande sensibilité un spectre d'éléments très complet (36 dans notre cas), inégalé à ce jour. Par ailleurs, il s'avère que ces analyses sont rapides et nécessitent un prélèvement minimal. Ces qualités de sensibilité, précision, nombre d'éléments mesurés, rapidité et faible coût font actuellement des ICP conventionnelles la meilleure voie de caractérisation élémentaire.

Les méthodes précédentes ne sont toutefois pas toujours applicables en archéométrie car il peut être indispensable de préserver l'intégrité des objets. Pour les obsidiennes, trois possibilités sont offertes. D'une part la fluorescence X peut être réalisée de façon non destructive. Cependant, les problèmes liés à la géométrie des objets, en particulier pour les pièces archéologiques taillées, détériorent les capacités de la méthode (Bouey, 1991 ; Davis *et al.*, 1998). Une autre approche consiste à effectuer un prélèvement par ablation laser couplée à une ICP-MS. Il s'agit d'une technique en pleine évolution pour les possibilités d'analyses

ponctuelles multi-élémentaires, comme le souligne les nombreuses études qui lui sont consacrées à l'heure actuelle (voir par exemple : *Geostandards Newsletter*, 1998, vol. 21, *Special Issue "Analytical Methodologies and Geochemical Applications of LA-ICP-MS"*, 173-305). En France, cette approche est actuellement développée en archéométrie au Centre Ernest Babelon (Orléans). Une troisième possibilité est l'utilisation d'analyses sous faisceaux de particules comme le PIXE. Cette dernière, utilisée depuis les années 80 sur les obsidiennes (voir Summerhayes *et al.*, 1998), est maintenant capable, avec le progrès du traitement des données et la fiabilité des accélérateurs, de produire des analyses ponctuelles quantitatives non destructives en routine, indépendantes de la géométrie des objets. Avec l'utilisation d'AGLAE, nous avons bénéficié d'une nouvelle avancée par la réalisation de mesures en faisceau extrait. Les résultats obtenus sont tout à fait comparables à nos mesures ICP ou à celles réalisées sur les mêmes obsidiennes dans d'autres laboratoires. L'utilisation du PIXE dans l'une des régions d'étude a montré ses capacités à discriminer les compositions des obsidiennes présentes. La combinaison avec l'ICP a permis d'une part de caractériser très précisément diverses sources d'obsidienne, d'autre part, par l'analyse PIXE, destructive ou non, de déterminer les pièces archéologiques qui pouvaient en dériver.

### *Les applications*

*En Amérique du Sud*, les études de provenance de l'obsidienne ne font que commencer. Ainsi, dans le secteur Equateur-Colombie où nous avons travaillé, peu de sources d'obsidiennes étaient connues et leurs compositions n'étaient parfois déterminées qu'à partir de peu d'éléments. Nous avons procédé à une révision de la totalité de ces sources, parfois avec de nouveaux échantillonnages, et apporté des données sur de nouvelles sources. Toutes ont été caractérisées par ICP-AES et ICP-MS, et la plupart par PIXE. Nous avons ainsi montré que l'analyse PIXE suffisait à discriminer l'ensemble des sources malgré le plus faible nombre d'éléments mesurés (13 contre 36 par ICP). La méthode PIXE apparaissait donc comme viable pour les recherches d'origine des obsidiennes des sites archéologiques de la région considérée. Nous nous sommes intéressés aux sites préhispaniques, principalement représentés par ceux de la période des Développements Régionaux. Des données ont été apportées sur 175 pièces archéologiques provenant de 48 sites.

- *En Equateur*, les 27 sites représentés par 115 artefacts constituent un apport essentiel aux données antérieures (moins de 350 analyses pour une douzaine de sites). Nos résultats montrent que les artefacts se répartissent en deux groupes compositionnels. L'un dit "Mullumica/Callejones", de composition similaire à celle de la lave rhyolitique du même nom, domine largement l'échantillonnage, confirmant les données déjà disponibles. Le second groupe, minoritaire, viendrait d'une structure volcanique très érodée dont les obsidiennes sont regroupées sous le nom de "source Quiscatola-Yanaurcu". Ces deux sources sont situées à une cinquantaine de kilomètres à l'est de Quito, dans la Sierra de Guamaní (Cordillère Royale), alors que les objets qui pourraient en provenir ont été collectés jusqu'à plus de 350 kilomètres, le long

de la côte Pacifique. Nos résultats confirment ainsi l'existence de systèmes d'échanges et de circulation anciens et significatifs de cette matière première.

En parallèle aux caractérisations des obsidiennes avec leur “signature compositionnelle”, un autre type de caractérisation est pratiqué à Grenoble, leur datation par traces de fission (TF). Il peut en effet exister des sources différentes ayant des compositions similaires que la caractérisation chimique ne suffit pas à différencier. L'application d'une double caractérisation composition-âge (datations TF, thèse de O. Dorighel, en cours), a fait apparaître que des pièces archéologiques de composition semblable pouvaient avoir des âges différents (et réciproquement) et donc devaient provenir de sources différentes. Ces observations montrent que les études de provenance d'obsidienne dans cette région doivent s'appuyer sur une approche combinée composition/datation (Bellot-Gurlet *et al.*, 1999).

- *En Colombie*, nous avons aussi repris la caractérisation des sources. Les nouveaux échantillonnages et les données obtenues font ressortir l'importance de l'étendue territoriale que peut recouvrir la notion de “source”. En effet, nous avons montré que les obsidiennes du groupe compositionnel “Río Hondo”, liées à de vastes formations ignimbritique, se retrouvent sur plus d'une cinquantaine de kilomètres.

Les sites archéologiques de l'intérieur du pays étudiés se situent dans les vallées du Cauca et du Magdalena, qui s'écoulent vers le golfe du Mexique, respectivement entre les Cordillères Occidentale et Centrale, et les Cordillères Centrale et Orientale. Dans la vallée du Cauca, les 30 artefacts analysés provenant de 11 sites présentent la même composition, qui est celle de la source “Río Hondo”. Bien que la localisation des sites utilisant cette obsidienne laisse souvent supposer un approvisionnement plus ou moins local, le site le plus septentrional montre une diffusion de la source Río Hondo jusqu'à au moins une soixantaine de kilomètres de ses affleurements potentiels. Les quelques analyses antérieures sur un site de la vallée du Magdalena faisaient appel à une source jusqu'alors inconnue. Nos analyses sur des obsidiennes affleurant dans le Río Granates, affluent du Magdalena, nous ont permis d'identifier l'origine locale de ces obsidiennes.

Dans les plaines côtières, avec 30 artefacts issus de 12 sites, nous retrouvons, avec une hiérarchie comparable, les deux groupes compositionnels équatoriens et un troisième de trois artefacts correspondant à une nouvelle source, inconnue. Les sources colombiennes n'ont actuellement pas été retrouvées sur la côte Pacifique.

*Au Proche-Orient*, c'est essentiellement aux pièces archéologiques que nous nous sommes intéressé, dans la continuité d'un projet archéologique sur la néolithisation de la région. En effet, même si les données sur les sources potentielles sont encore incomplètes, la plupart d'entre elles sont déjà caractérisées par leurs compositions et leurs âges. Nous avons travaillé, dans le cadre de cette thèse et de la co-direction d'un mémoire de DEA, sur 69 artefacts de cinq sites de la moyenne vallée de l'Euphrate correspondant à des niveaux culturels entre 9 600 ans BP et 7 600 ans BP. Nos résultats ont confirmé la présence des sources de l'est de la Turquie à partir de 9 600 BP, alors que les obsidiennes provenaient auparavant exclusivement de

Cappadoce. Ces changements dans les stratégies d'approvisionnement sont interprétés comme liés aux premières diffusions de la néolithisation vers l'est de la Turquie. Les échantillons analysés représentent plusieurs phases culturelles de l'évolution du Néolithique et de ses premières expansions. Ce travail contribue à une meilleure représentativité des analyses disponibles pour tenter d'appréhender plus en détail les échanges et leurs importances relatives au cours de cette période.

Les sources ont aussi été abordées, avec la Cappadoce, et en particulier le massif du Göllü Dag. En effet, dans la période considérée, ce volcan apparaît comme le grand “pourvoyeur” d'obsidiennes au Proche-Orient. Le Göllü Dag est un massif complexe où de vastes ateliers de taille préhistoriques ont été découverts. Une des questions actuelles est de savoir si l'on pourrait distinguer les obsidiennes des différents affleurements et ateliers. Afin de tester les possibilités de différenciation, nous avons entrepris de nouvelles analyses, par ICP. Les premiers résultats soulignent la difficulté de la tâche, mais le caractère exceptionnel de ces ateliers de taille incite à poursuivre les analyses. Les sources de l'est de la Turquie, Bingöl et Nemrut Dag, ont aussi fait l'objet de quelques analyses en raison des problèmes liés à la discrimination des obsidiennes de ces deux sources, séparées d'une centaine de kilomètres. Peu d'échantillons du Nemrut Dag sont disponibles et les quelques analyses réalisées ont nettement souligné l'impossibilité de trancher entre les deux sources pour la provenance de certaines pièces archéologiques.

En conclusion, les méthodes d'analyses élémentaires actuelles : ICP-AES et ICP-MS, PIXE et LA-ICP-MS vont permettre un saut qualitatif important dans la caractérisation des obsidiennes en contexte archéologique, par le spectre d'éléments analysés, leur précision et leur capacité à éventuellement intervenir de façon non destructive.

En Equateur et en Colombie, nous avons montré que le PIXE était une alternative efficace aux autres méthodes d'analyse élémentaire pour l'étude des pièces archéologiques. Nous avons aussi montré les avantages d'une double caractérisation composition/datation. Au Proche-Orient, l'analyse ICP, retenue en raison de la spécificité des questions posées, a montré son efficacité sur les collections archéologiques.

Le présent travail se présente ainsi comme une étape méthodologique dans l'apport des méthodes physiques au long processus de déchiffrement des systèmes d'échanges qui ont existé au cours de la préhistoire récente.

# ANNEXES



# A.I. Publications

## A.I.1.

### Méthodologie de la datation par traces de fission

Extrait de "*Essays on Interdisciplinary Topics in Natural Sciences*", Eds. R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo et E. Baggio Saitovitch, Editions Nouvelles Frontières, Paris, 85-110, 1997.

## LA DATATION PAR TRACES DE FISSION DES VERRES NATURELS ET ARTIFICIELS. APPLICATIONS EN ARCHEOLOGIE

*G. Poupeau* <sup>(1, 2)</sup>, *O. Dorighel* <sup>(1)</sup> et *L. Bellot-Gurlet* <sup>(1, 2)</sup>

<sup>(1)</sup> Groupe de Géophysique Nucléaire  
Institut Dolomieu, Université Joseph Fourier  
15 rue Maurice Gignoux, 38031 Grenoble, France.

<sup>(2)</sup> UPRES-A 5025 du CNRS.

### *Résumé*

Les verres sont des détecteurs solides de traces nucléaires. A ce titre, ils sont capables d'enregistrer les dommages d'irradiation produits par la fission, spontanée ou induite, des atomes d'uranium qu'ils renferment. Ces dommages d'irradiation étant suffisamment stables aux températures régnant à la surface de la terre, il est possible de les utiliser en datation par la méthode des traces de fission.

Dans cet article, on rappelle tout d'abord les principes généraux de la datation des verres par traces de fission. On discute ensuite des principaux domaines d'intervention de cette méthode de datation en archéologie : datation des artefacts en obsidienne et études de provenance de cette matière première de l'industrie lithique ou datation de pierres brûlées ; tephrochronologie et ses applications à la datation des sites archéologiques ; enfin datation des verres artificiels dopés à l'uranium.

### *Abstract*

Glasses are solid state track detectors, able to record the radiation damage produced by the spontaneous and induced fission of uranium. These radiation damages are stable enough at the ground surface temperatures to allow their use in fission track dating.

We recall the general principles of fission track dating of glasses and present an overview of its applications in archaeology : dating of obsidian and its uses in provenance studies or the dating of burnt artefacts, tephrochronology as a stratigraphic tool for the dating of archaeological sites, and the dating of artificial glasses doped with uranium.

## INTRODUCTION

Proposée en 1963 par Price et Walker, la méthode de datation par les traces de fission (TF) spontanée de l'uranium 238 devait commencer à être appliquée aux verres naturels ou fabriqués dès l'année suivante (Brill, 1964 ; Brill *et al.*, 1964). Les verres naturels dont l'origine est volcanique, tectonique (pseudo-tachylites) ou résulte de l'impact de météorites à la surface de la terre, se caractérisent par la présence d'une teneur en uranium de l'ordre de quelques ppm, généralement distribué de façon homogène dans le volume, caractéristique qui fait de ces matériaux un support de choix pour les datations par TF. En ce qui concerne les verres artificiels, seuls les plus riches en uranium, comme les verres de Bohême, sont susceptibles d'être datés par cette méthode.

Il apparut très rapidement, au cours des années soixante, que la conservation de la "mémoire" TF dans les verres n'était pas toujours parfaite, en raison d'une possible altération des traces dans les conditions d'environnement régnant à la surface de la terre. Ce n'est qu'après les techniques de correction des âges apparents de Storzer et Wagner (1969) et Storzer et Poupeau (1973) que la datation des verres par TF est devenue une méthode fiable. Actuellement, elle est considérée comme l'une des mieux adaptées à la datation isotopique des verres naturels.

Une bibliographie exhaustive sur la datation des verres par TF jusqu'en 1973 a été donnée par Fleischer *et al.* (1975). En 1978, un premier bilan des applications de la datation par TF à l'archéologie a été proposé par Wagner. Dans cet article, nous exposons les principes généraux de la méthode et ses aspects expérimentaux, avant de présenter le panorama actuel des applications à l'archéologie.

## DATATION PAR TRACES DE FISSION

### Principes

La datation par traces de fission repose sur l'enregistrement par les minéraux et les verres du dommage produit localement par la fission spontanée de l'uranium 238. Ce dommage peut être visualisé sous la forme d'une "trace" par attaque chimique d'une surface préalablement polie. Dans les verres, les traces ainsi "révélées" se présentent

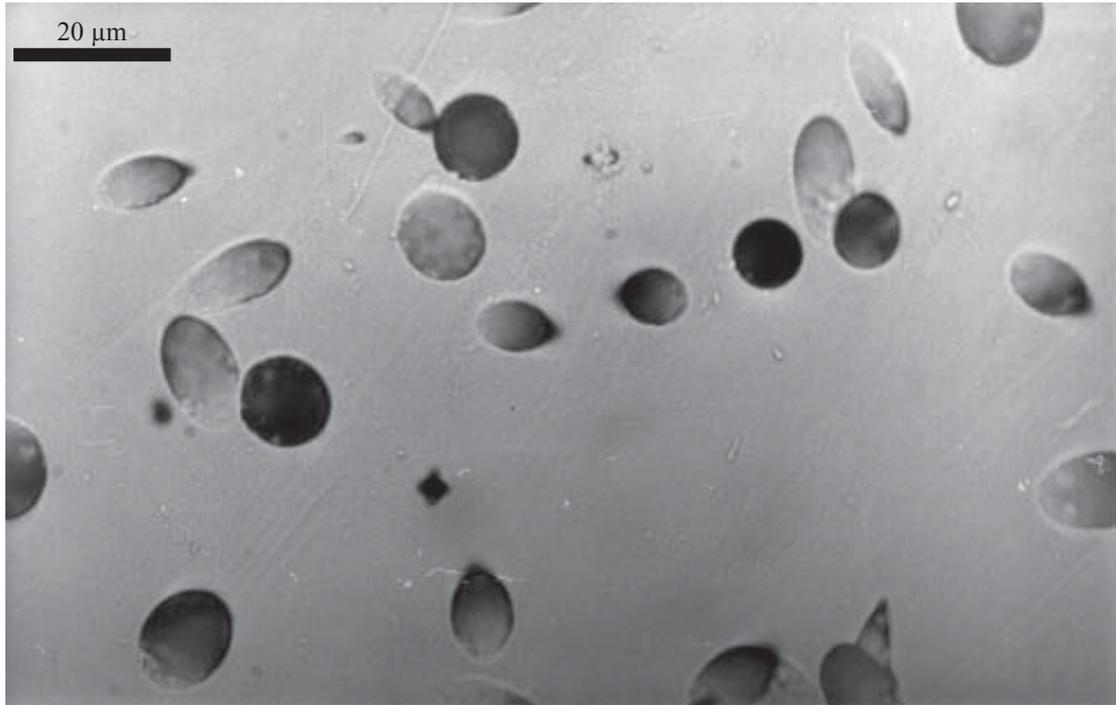


Figure 1 : Traces de fission induite de  $^{235}\text{U}$  dans une obsidienne d'Equateur.

sous l'aspect de figures de corrosion elliptiques à circulaires, d'un diamètre compris entre environ 5 et 20 microns, dans nos conditions expérimentales (figure 1). Le nombre de traces "fossiles" observables dépend à la fois du temps depuis lequel elles sont enregistrées et de la teneur en uranium. On peut tenir compte de cette dernière au moyen d'une irradiation par des neutrons thermiques dans un réacteur nucléaire, qui fait fissionner l'uranium 235. Un âge TF  $< 10^8$  ans se calcule selon la relation (voir par ex. Wagner et Van den Haute, 1992) :

$$t = \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot \frac{\sigma I}{\lambda} \cdot \Phi \quad (1)$$

où  $t$  est l'âge TF (Ma),  $\rho_f$  et  $\rho_i$  sont les densités de traces de fission fossiles et induites (nombre de traces/cm<sup>2</sup>),  $\sigma$  la section efficace de capture d'un neutron thermique pour la fission de  $^{235}\text{U}$ ,  $I$  le rapport d'abondances isotopique  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $\lambda$  la constante de fission spontanée de  $^{238}\text{U}$  et  $\Phi$  la fluence neutronique (neutrons/cm<sup>2</sup>).

On contrôle la fluence neutronique au moyen de "moniteurs", pastilles de verre

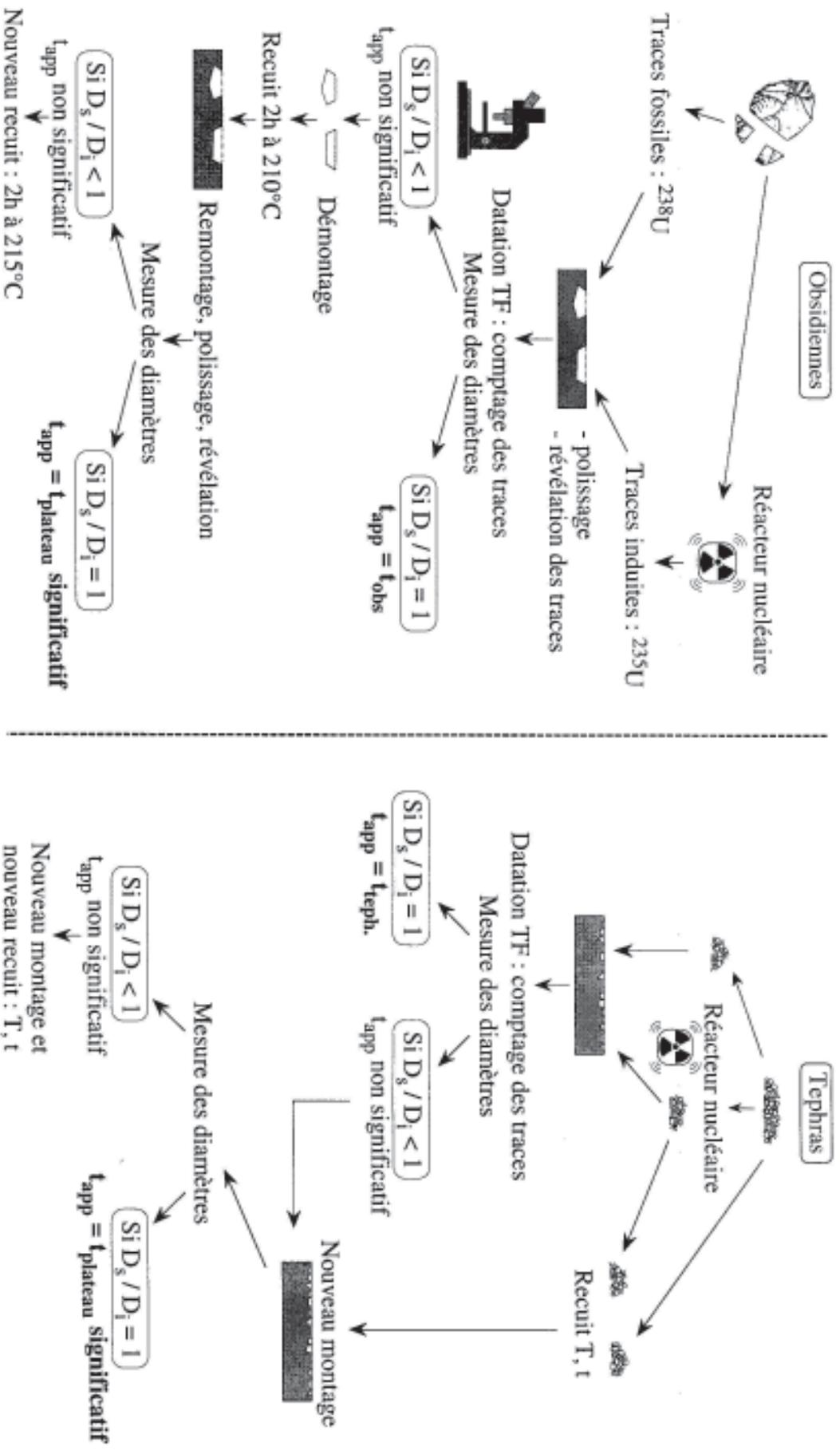


Figure 2 : Principe de la datation par âges-plateaux, lorsque le rapport du diamètre moyen des traces fossiles à celui des traces induites,  $D_f/D_i$ , est inférieur à l'unité. A gauche, obsidiennes et âges-plateaux isochrones : les échantillons sont datés, après un traitement thermique de courte durée (entre une et trois heures) répété éventuellement à des températures croissantes, qui ramène le diamètre moyen des traces fossiles et induites à la même valeur. A droite, tephras et âges-plateaux isothermes : on utilise, pour les tephras hydratés, un ou plusieurs recuits à température constante, inférieure à 200°C.

renfermant de l'uranium, irradiées conjointement aux échantillons à dater. La fluence  $\Phi$  induit dans ces moniteurs une densité de traces de fission  $\rho_m$  telle que :  $\Phi = B\rho_m$ , où B est une constante et  $\rho_m$  la densité de traces relative au moniteur.

Si l'on pose  $\zeta = \sigma IB/\lambda$ , l'équation d'âge devient :

$$t = \frac{\rho_f}{\rho_i} \cdot \rho_m \cdot \zeta \quad (2)$$

L'équation (1) est celle qui a été utilisée jusqu'au début des années 80. Elle tend à être progressivement remplacée par l'équation (2). En effet, les paramètres  $\lambda$  et B de l'équation (1) ne sont pas connus avec une exactitude suffisante, et de nombreuses combinaisons de ces deux paramètres peuvent être choisies. L'usage avait donc été pris, pour chaque laboratoire, d'adopter un couple de valeurs pour ces paramètres permettant d'obtenir un âge correct pour des échantillons volcaniques étalons d'âges bien connus par ailleurs. Bien que de nombreuses combinaisons de couples de valeurs soient possibles, les plus fréquemment rencontrées utilisaient pour  $\lambda$  soit  $7,03 \times 10^{-17} \text{ ans}^{-1}$ , soit  $8,46 \times 10^{-17} \text{ ans}^{-1}$  (voir discussion dans Wagner et Van den Haute, 1992). La forme (2) de l'équation d'âge évite d'attribuer une valeur arbitraire à la constante  $\lambda$ . Le paramètre  $\zeta$  est déterminable avec une précision de l'ordre de  $\pm 1\%$  à partir d'échantillons-étalons comme la phase vitreuse de la rhyolite de Roccastrada (Bigazzi *et al.*, 1993a) ou l'obsidienne JAS-G1 (Wadatsumi *et al.*, 1994), seuls standards internationaux pour la datation des verres disponible actuellement en grandes quantités (Balestrieri *et al.*, 1997).

Dans la pratique, on mesure les densités de traces fossiles et induites sur deux aliquotes du matériel à dater : soit deux fragments, pour les verres massifs (obsidiennes, verres artificiels), soit deux populations d'esquilles de verre pour les tephras. L'une de ces aliquotes est envoyée en réacteur nucléaire et sera donc ensuite porteuse d'une densité de traces  $\rho^* = \rho_f + \rho_i$ . Après irradiation, les deux aliquotes sont incluses dans une même pastille d'araldite, polies, révélées et leurs traces comptées. Les équations d'âge (1) et (2) deviennent, car on ne mesure plus directement  $\rho_i$  :

$$(1') \quad t = \frac{\rho_f}{(\rho_f + \rho_i) - \rho_i} \cdot \frac{\sigma I}{\lambda} \cdot \Phi$$

$$(2') \quad t = \frac{\rho_f}{(\rho_f + \rho_i) - \rho_i} \cdot \rho_m \cdot \zeta$$

*Datations par âges-plateaux.*- La datation par TF telle que nous l'avons envisagée jusqu'à présent suppose que la mémoire TF soit inaltérable, c'est à dire que traces fossiles et induites présentent la même distribution de tailles, puisque la fission spontanée de  $^{238}\text{U}$  et induite de  $^{235}\text{U}$  libèrent pratiquement la même énergie. Or, on observe souvent que les traces induites d'un même échantillon sont, en moyenne, plus longues que les traces fossiles. Ce raccourcissement est dû, dans les verres massifs comme les obsidiennes ou les verres artificiels, à l'effet de la température sur la structure des traces fossiles, à laquelle s'ajouterait, sur les esquilles de verre des tephres (voir plus loin) l'effet de l'hydratation (Lakatos et Miller, 1972). Un raccourcissement des traces fossiles entraînant une diminution de leur densité révélable, il s'ensuit une diminution de l'âge apparent TF calculé selon les équations (1') ou (2'). On doit donc corriger les âges apparents affectés par ce phénomène de vieillissement des traces, et actuellement c'est la technique des âges-plateaux de Storzer et Poupeau (1973) qui est généralement utilisée.

Dans cette approche, on caractérise tout échantillon à la fois par son âge apparent et ses distributions de diamètres de traces fossiles et induites. Si le rapport des valeurs moyenne de ces diamètres,  $D_f/D_i = 1$ , l'âge apparent est significatif. Sinon on doit procéder à un traitement thermique, soit sur les mêmes fragments de verre, soit sur une nouvelle aliquote d'esquilles de verre, avant de déterminer un second âge apparent (figure 2). Un recuit affectera en premier les traces induites, encore non altérées, et le rapport  $D_f/D_i$  doit se rapprocher de 1. Si un premier recuit, ne suffit pas, on continue la même procédure jusqu'à atteindre la valeur limite  $D_f/D_i = 1$ , où l'âge apparent TF devient stable, à une valeur "plateau".

Les figures 3 et 4 montrent comment, au long d'une série de quatre recuits, évoluent les distributions de longueurs, les densités de traces et l'âge TF d'une "macusanite", obsidienne du SE péruvien, dont les traces fossiles étaient affectées d'une réduction moyenne de diamètre de 20% (Poupeau *et al.*, 1993).

*Correction des âges TF par la méthode des diamètres.*- En raison de sa précision limitée (Storzer et Poupeau, 1973), on limite actuellement l'utilisation de cette méthode de correction aux échantillons présentant une très faible densité de traces fossiles. Dans cette procédure, on doit tout d'abord établir une courbe de calibration entre la réduction des diamètres moyens de traces et celle des densités de traces révélables, consécutive à une série de traitements thermiques. Cette courbe est établie sur une aliquote de l'échantillon

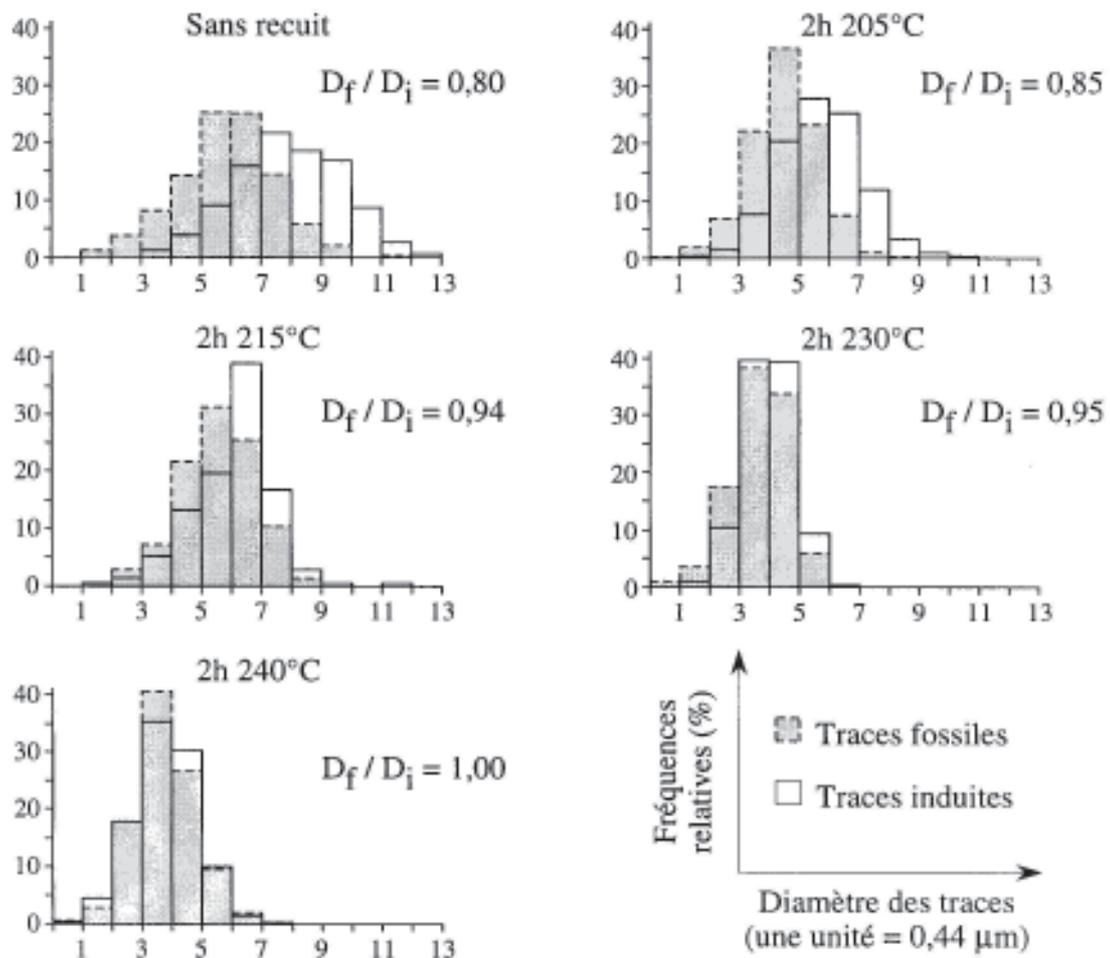


Figure 3 : Evolution des histogrammes de diamètres de traces fossiles et induites dans une Macusanite (obsidienne du SE péruvien) datée par âges-plateaux isochrones. On constate que le rapport  $D_f/D_i$  (figure 2), initialement inférieur à 1, est progressivement ramené à l'unité par des recuits successifs de deux heures chacun entre 205°C et 240°C (d'après Poupeau *et al.*, 1993).

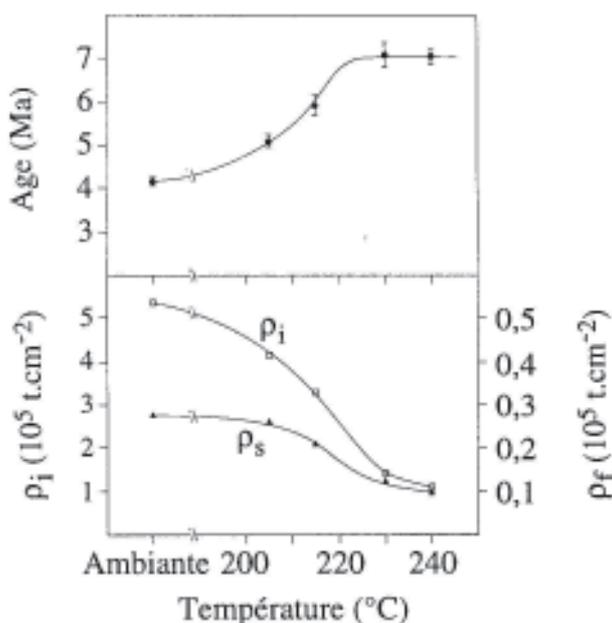


Fig. 4 : Evolution de l'âge apparent et des densités de traces fossiles et induites de la macusanite de la figure précédente, en fonction de la température de recuit (d'après Poupeau *et al.*, 1993).

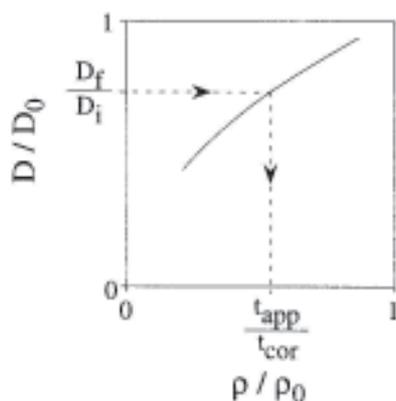


Figure 5 : Principe de la correction des âges TF par la méthode des diamètres.  $D_0$  et  $\rho_0$ , respectivement, diamètre moyen et densité révélable de traces induites après une irradiation en réacteur nucléaire ;  $D$  et  $\rho$ , idem après un traitement thermique.  $D_f/D_i$ , rapport des diamètres moyens de traces fossiles et induites. On déduit de cette valeur et de la courbe de calibration  $D/D_0$  versus  $\rho/\rho_0$  (voir texte) la valeur du rapport  $t_{app}/t_{cor}$ , ou âge apparent TF/âge corrigé.

à dater, à partir d'une population de traces de fission induite (les traces fossiles ayant été éliminées par un recuit à  $T > 500^\circ\text{C}$  avant irradiation en réacteur nucléaire). La cinétique d'effacement thermique des traces variant quelque peu selon la composition chimique des obsidiennes, on doit impérativement établir une telle courbe pour chaque échantillon.

On détermine ensuite la valeur du rapport  $D_f/D_i$ , puis à l'aide de la courbe précédente, on peut évaluer graphiquement le rapport  $t_{app}/t_{cor}$  (figure 5), et donc la valeur d'un âge corrigé équivalent en principe à un âge-plateau.

### Aspects expérimentaux

Les procédures expérimentales décrites ci-dessous sont celles en usage au laboratoire de Grenoble.

*Préparation des échantillons.* - Dans les verres massifs, on taille avec une scie à fil une lamelle de verre à faces parallèles, d'environ 0,5-1 mm d'épaisseur, procédure qui permet une économie importante de matériel (largeur du trait de scie  $\sim 0,1$  mm), en particulier pour des pièces archéologiques de petites dimensions qui doivent aussi être analysées par des méthodes géochimiques. Dans les tephtras, les esquilles de verre sont isolées suivant les techniques habituelles de broyage, pour les matériels consolidés, puis par tamisage on sélectionne certaines granulométries entre 80 et 200 microns. On procède par la suite à une séparation par liqueurs denses afin de ne retenir que les particules de verre. On irradie en réacteur nucléaire une à deux plaquettes de verre par échantillon (obsidiennes) ou une population de quelques milliers d'esquilles de verre (tephtras), avec plusieurs moniteurs de fluence intercalés entre les échantillons dans le furet d'irradiation. Les moniteurs sont les verres de référence 612/962 et 613/963 du National Institute of Standards and Technology des Etats-Unis (Gaithersburg, Maryland), de teneurs respectivement 37,1

ppm et 0,8 ppm d'uranium appauvri. Avant l'irradiation, on fixe sur chaque face des moniteurs utilisés une feuille d'un détecteur plastique (kapton) dépourvu d'uranium. Au cours de l'irradiation, une fraction des atomes de  $^{235}\text{U}$  des moniteurs fissionne. Les fragments de fission produits par les atomes de  $^{235}\text{U}$  situés à proximité de la surface des moniteurs possèdent une certaine probabilité d'être éjectés en direction des détecteurs externes et d'y laisser une trace. C'est ensuite dans ces plastiques que seront comptées les densités de traces  $\rho_m$  des équations (1') et (2').

*Révélation et comptage des traces.*- Au retour de l'irradiation, les échantillons sont inclus dans une résine à froid, de telle sorte que chaque pastille comporte à la fois du matériel irradié et non irradié (figure 2). Une mise à l'affleurement des verres est assurée par un papier abrasif de "grain 1000" (soit de granulométrie des particules abrasives d'environ  $7\ \mu\text{m}$ ) avant le polissage proprement dit, effectué à l'aide de pâtes diamantées de granulométrie  $6\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  et  $0,1\ \mu\text{m}$ . Chacune de ces quatre phases est réalisée par polissage automatique et dure entre 1 et 2 heures. Les traces sont révélées dans les verres par une solution de HF à 20% pendant 90 à 200 secondes, selon les échantillons, à une température de  $40^\circ\text{C}$  ; dans les feuilles de kapton, par une solution de NaOCl (12%) + NaCl (8%) à l'ébullition pendant 8 minutes. Les traces sont observées en microscopie optique par transmission avec un objectif x100 à sec (verres) ou par immersion (kapton) et des oculaires x10. Les comptages sont réalisés à l'aide d'une grille placée dans l'un des oculaires.

La distribution des comptages de traces dans les verres (nombre de traces/champ de vue) étant poissonnienne, l'incertitude relative sur un âge apparent est donnée par (Bigazzi *et al.*, 1986) :

$$\frac{\sigma t}{t} = \sqrt{\left(\frac{\sigma(\rho_f/\rho_i)}{\rho_f/\rho_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\rho_m}{\rho_m}\right)^2} \quad (3)$$

avec :  $\frac{\sigma(\rho_f/\rho_i)}{\rho_f/\rho_i} = \sqrt{\frac{1}{N_f} + \frac{1}{N_{(f+i)}}} \cdot \frac{\rho^*}{\rho_i}$  et  $\frac{\sigma\rho_m}{\rho_m} = \frac{1}{\sqrt{N_m}}$

Dans ces relations,  $\rho_f$ ,  $\rho_i$ ,  $\rho^*$ ,  $\rho_m$  sont définis comme précédemment,  $N_f$  est le nombre de traces fossiles comptées,  $N_{(f+i)}$  le nombre de traces fossiles + induites

comptées dans l'échantillon irradié et  $N_m$  le nombre de traces comptées pour la dosimétrie neutronique. Il est aisé de réduire l'incertitude sur  $\rho^*$  à  $\pm 2\%$ . L'incertitude sur  $\rho_m$  est en général limitée à  $\pm 1\%$ . L'incertitude sur l'âge TF d'un verre dépend essentiellement du nombre de traces  $N_{(f+i)}$  en raison de la densité souvent faible de traces de fission fossiles.

*Mesure des diamètres de traces.*- Le diamètre d'une trace, dans un verre, est défini comme la longueur de la plus grande corde reliant deux points du contour (elliptique à circulaire) des traces. On le mesure à l'aide d'une table à digitaliser reliée à un micro-ordinateur et illuminée par la chambre claire d'un microscope. Les conditions d'observation sont les mêmes que pour les comptages. De 100 à 300 diamètres, si possible, sont mesurés pour obtenir une distribution significative.

*Mesure des teneurs en uranium.*- Il n'est pas nécessaire, pour obtenir un âge TF, de déterminer la teneur en uranium des échantillons étudiés. Toutefois, la connaissance de ce paramètre devient importante, conjointement à la datation, dans les recherches sur la provenance d'artefacts en obsidienne (voir *infra*). Pour mesurer cette teneur, on inclut des fragments d'obsidiennes dans une pastille de résine, et après polissage, on fixe contre les échantillons un détecteur de kapton. On irradie cet ensemble avec un montage semblable utilisant un verre étalon de teneur connue en uranium, comme les standards du NIST mentionnés plus haut. Après irradiation en réacteur nucléaire, on révèle les traces dans les détecteurs associés aux échantillons et au standard. La teneur en uranium d'une obsidienne se déduit alors de la relation :

$$C_{\text{obs}}(\text{U}) = C_s(\text{U}) \frac{I_s}{I_{\text{obs}}} \cdot \frac{\rho_{\text{obs}}}{\rho_s} \cdot \frac{R_s}{R_{\text{obs}}} \quad (4)$$

où C, I,  $\rho$  et R sont respectivement les teneurs en uranium, les abondances isotopiques  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , les densités de traces et le parcours moyen des fragments de fission dans un échantillon (obs) et le standard associé (s) respectivement. Dans la pratique, pour les verres standard du NIST, on prend  $R_s/R_{\text{obs}} = 1$ . Cette méthode permet de déterminer les teneurs en uranium avec une précision de  $\pm 1-2\%$  ( $1\sigma$ ).

## DATATION PAR TF DES ARTEFACTS EN OBSIDIENNE

Certaines obsidiennes présentent des qualités mécaniques qui en ont fait une matière première très recherchée pour la confection d'outillages lithiques. Elles produisent, lorsqu'on les débite, des fractures conchoïdales dont l'association constitue des tranchants souvent très effilés. Les résultats les plus remarquables s'obtiennent en débitant l'obsidienne par pression, car on accède alors à une gamme de produits d'une grande finesse. Cette caractéristique a promu dès le Paléolithique l'obsidienne au rang des matériaux naturels largement utilisés par l'Homme.

On trouve l'obsidienne dans deux types de gisements naturels : d'une part, dans des *gisements primaires*, au sein des appareils volcaniques où elles se sont formées. Elles y apparaissent sous forme de dômes, plus rarement de coulées, d'extension le plus souvent très limitée ou de blocs épars. Elle peuvent aussi être présentes en tant que ségrégations vitreuses, en lits, en nodules, etc, dans des tufs ou des coulées de laves acides. D'autre part, dans des *gisements secondaires*, après érosion et transport par des agents naturels, sur des distances plus ou moins grandes de leurs points d'émission.

### Circulation de l'obsidienne

La rareté de l'obsidienne, et particulièrement des variétés aptes à la taille, a entraîné sa diffusion culturelle depuis les sources naturelles sur des distances souvent considérables: centaines de kilomètres par voie continentale, jusqu'à des milliers de kilomètres par voie marine, comme dans l'Océan Pacifique (Bird, 1991). Chaque obsidienne présentant, en principe une composition chimique particulière, il suffirait d'analyser la composition chimique d'artefacts en obsidienne provenant de sites archéologiques et d'obsidiennes de gisements naturels pour retracer les voies d'échanges et identifier les sources. Cette approche a été souvent utilisée avec succès, mais présente des limitations dues soit à l'existence d'obsidiennes de compositions trop proches les unes des autres pour être aisément distinguées, soit à l'existence de variations intrinsèques de composition le long d'une coulée (Cann, 1983). Une approche récente consiste à associer, à la datation par traces de fission, l'analyse géochimique des artefacts et des obsidiennes trouvées dans les gisements naturels (Bigazzi *et al.*, 1992, 1993b ; Bellot-Gurlet *et al.*, 1996 ; Doriguel *et al.*, 1996 ; Poupeau *et al.*, 1996). L'application de la datation par TF à la caractérisation des obsidiennes a été utilisée essentiellement dans le bassin méditerranéen, les Carpathes,

les Andes et au Japon.

- En Méditerranée, les sources d'obsidienne sont principalement, à l'Ouest, celles de la Mer Tyrrhénienne, et à l'Est, celles des îles de la Mer Egée et du Moyen-Orient. En Méditerranée occidentale, Arias *et al.* (1986) ont montré que les seules sources identifiées de matière première sont celles de la Mer Tyrrhénienne, retrouvant ainsi par les traces de fission ce que les analyses pétrographiques avaient précédemment suggéré (Camps, 1979, figure 60, p.141).
- En Turquie, les datations par TF menées dans différents laboratoires (Bigazzi *et al.*, 1997) montrent que la méthode des traces est déjà discriminante pour la distinction des sources les plus importantes d'obsidiennes, si l'on considère les seuls âges-plateaux. Ces datations viennent d'ailleurs de suggérer une solution pour un problème laissé ouvert jusqu'à présent par les données géochimiques disponibles, qui ne distinguaient pas certaines obsidiennes anatoliennes de la région de Bingöl, en Anatolie, -celles du groupe géochimique dit "Bingöl-A" d'obsidiennes rencontrées à environ 100 km à l'Est, dans l'ensemble volcanique de Nemrud Dag (Renfrew *et al.*, 1966, 1968 ; Gratuze *et al.*, 1993), sur le lac Van. En effet, des obsidiennes géologiques récemment datées, prélevées dans la région de Bingöl et celles de Nemrud Dag présentent des âges-plateaux très différents : supérieurs à 4,5 Ma à Bingöl (Bigazzi *et al.*, 1995a, b; Bellot-Gurlet *et al.*, 1995), inférieurs à 1 Ma au lac Van (Bigazzi *et al.*, 1995a, b).

Le Proche-Orient, où avaient été menées les toutes premières études sur la provenance de l'obsidienne des sites archéologiques dès les années 60 (Cann et Renfrew, 1964) demeure donc une région où ce type de recherche reste très actuel, avec une contribution importante de la datation par traces de fission (Cauvin *et al.*, 1997).

- Les obsidiennes des Carpathes, relativement proches géographiquement des précédentes, s'en distingueraient cependant, d'après Bigazzi *et al.* (1990), par leurs caractéristiques TF (âges, teneurs en uranium), qui permettent par ailleurs de les répartir en deux groupes discrets.
- En Colombie et en Equateur, l'existence de sites archéologiques côtiers renfermant des artefacts d'obsidienne, alors qu'il n'existe aucun volcanisme à proximité, a posé le problème de l'origine de la matière première : apport par voie maritime, à partir de sources connues en Mésoamérique, ou par les vallées andines, à partir des sources de la sierra (voir Dorighel *et al.*, 1994). Les datations par TF de Miller et Wagner (1981), Arias *et al.* (1986), Bigazzi *et al.* (1992), Dorighel *et al.* (1994) ont suggéré qu'une

origine andine était envisageable.

Plus récemment, nous avons commencé un travail d'analyse des artefacts en obsidienne de sites archéologiques préhispaniques d'Equateur et de Colombie en combinant datation par traces de fission (Dorighe *et al.*, 1997a) et caractérisation géochimique par PIXE (Bellot-Gurlet *et al.*, 1997). Cette approche a permis d'une part de montrer qu'au moins dix sources d'obsidienne avaient été exploitées dans le passé et d'autre part d'établir que des échanges d'obsidienne avaient bien eu lieu entre la sierra équatorienne (en particulier à partir de la Sierra de Guamani, dans la Cordillère orientale, à proximité de Quito) et la côte pacifique (Bellot-Gurlet *et al.*, 1997 ; Dorighe *et al.*, 1997b).

- Au Japon, dans le district de Kanto, où des artefacts d'obsidienne sont présents par milliers dans de nombreux sites archéologiques depuis le Paléolithique supérieur, Suzuki (1973a) a montré que les obsidiennes des sept régions-sources volcaniques potentielles étaient, sauf deux (géographiquement proches) différenciables par la méthode des traces. Il a en outre montré comment la méthode des traces pouvait être utilisée pour calibrer la datation par hydratation des artefacts d'obsidienne (voir ci-dessous).

### Datation des artefacts "brûlés" d'obsidienne

Le passage au feu d'artefacts d'obsidienne a pour effet de diminuer la longueur révélable des traces de fission. De tels artefacts, souvent associés à des restes de foyer, sont éventuellement repérables par une rubéfaction, un lustré caractéristique et la présence de craquelures. Dans un artefact brûlé, les traces de fission présentent fréquemment une distribution de diamètres bimodale (Miller et Wagner, 1981 ; Bigazzi *et al.*, 1990) : une population de traces courtes correspond à toutes celles qui se sont formées avant le passage au feu, où l'augmentation courte mais brutale de température a fortement altéré leur structure, alors qu'une seconde population, de tailles supérieures, correspond à celles qui se sont formées après ce recuit (figure 6). Dans des artefacts de ce type, il est possible de dater à la fois l'âge du passage dans un foyer (traces longues), et celui de l'éruption de l'obsidienne (traces courtes+traces longues). Lorsque la température lors du chauffage dépasse environ 500°C, il ne subsiste aucune trace antérieure. L'âge TF est alors celui du chauffage. On doit remarquer qu'un tel chauffage modifiant les propriétés mécaniques de l'obsidienne, on estime qu'il doit post-dater le façonnage de l'artefact considéré.

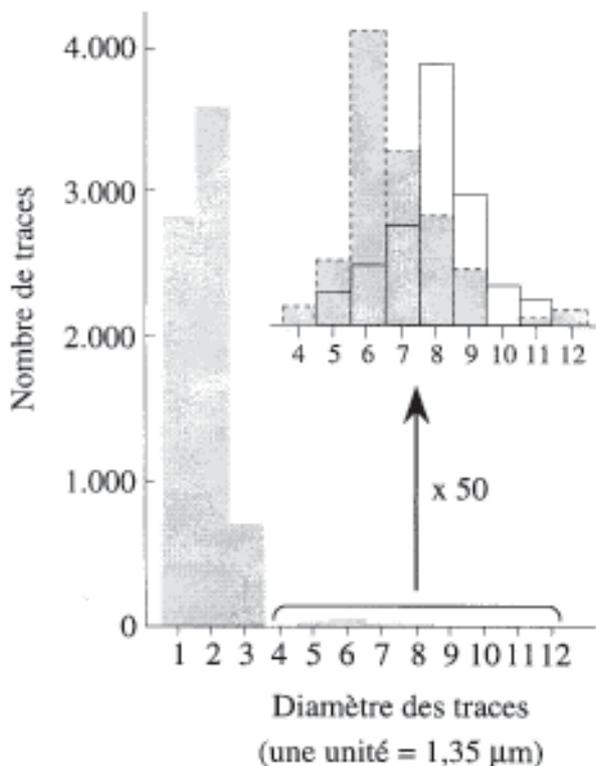


Figure 6 : Distribution des diamètres de traces dans une obsidienne brûlée. On observe, pour les traces fossiles (en grisé), une population bimodale. Les diamètres des traces fossiles les plus grandes sont légèrement inférieurs, en moyenne, à ceux des traces induites (en blanc dans l'agrandissement). L'âge TF de la population de traces longues, corrigé selon la méthode des diamètres (figure 5) de Storzer et Wagner (1969) n'est que de 3.400 ans, ce qui daterait le façonnage de cet artefact ; de la même façon, l'âge corrigé de la population de traces courtes s'élèverait à environ 2 Ma, âge de l'obsidienne (d'après Miller et Wagner, 1981).

### Datation des obsidiennes par TF et calibration de la datation par hydratation

On sait depuis plus d'un siècle (Bonney, 1877) que l'obsidienne exposée aux eaux météoriques s'hydrate. La première manifestation de ce processus est l'apparition d'une frange superficielle d'hydratation. Aux stades les plus avancés, l'hydratation affecte l'obsidienne dans son ensemble, modifie son aspect (avec l'apparition de microcristaux) et ses propriétés physiques. C'est ce qui explique que les obsidiennes de la meilleure qualité pour la confection d'artefacts soit limitées aux plus récentes.

La couche superficielle hydratée (~ 3-5% d'eau) est repérable en microscopie optique par transmission par sa différence d'indice de réfraction d'avec l'obsidienne saine (<1% d'eau) et par sa biréfringence. Selon l'âge, la composition et l'histoire thermique d'un échantillon, l'épaisseur de la couche hydratée peut varier de zéro à plusieurs dizaines de microns, et peut être mesurée avec une grande précision. On admet, si le processus d'hydratation est contrôlé par la diffusion de l'eau au travers de la couche hydratée, que l'épaisseur  $x$  (microns) de cette bande d'hydratation croît avec le temps  $t$  selon une relation de la forme :

$$x = k t^{1/2} \quad \text{où} \quad k = A e^{-(E/RT)} \quad (5)$$

k dépend de la température selon une fonction d'Arrhenius, où A est le facteur pré-exponentiel, E l'énergie d'activation de la réaction d'hydratation, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. De plus, pour une température donnée, la valeur de k dépend de la composition chimique de l'obsidienne.

L'utilisation de cette équation nécessite donc la connaissance de l'histoire thermique de chaque échantillon, c'est à dire d'une température effective T à utiliser, adaptée à sa composition chimique, ce qui représente une des difficultés majeures de l'utilisation de l'équation (5), dont la forme reste encore discutée (voir par ex. Ericson, 1988).

Une autre approche consiste à calibrer le taux de croissance de la couche hydratée, pour plusieurs niveaux culturels d'un site, ou pour les sites archéologiques d'une région climatiquement homogène, au moyen de datations indépendantes. De cette façon, des datations par hydratation de l'obsidienne seraient réalisables empiriquement, sans recours à une équation théorique. Les datations indépendantes sont le plus souvent, pour les sites d'âges <40.000 ans, celles obtenues par le carbone 14. La disponibilité d'obsidiennes brûlées, dans les régions de grande utilisation de cette matière première, offre une alternative, opérationnelle sur un plus large spectre d'âges, par la datation TF de l'âge de passage au feu.

Ce second type de calibration a été suivi, au Japon, par Suzuki (1973a) pour les sites archéologiques du district de Kanto. Après avoir montré qu'il pouvait différencier les sources géologiques des artefacts en obsidienne de cette région par la méthode des traces (voir ci-dessus), Suzuki a observé que ces artefacts pouvaient être regroupés en cinq familles présentant des taux d'hydratation différents, mais présentant toujours, pour un niveau culturel donné, un rapport constant entre eux. Ces cinq familles d'obsidiennes correspondaient à différentes sources géologiques identifiées par TF. A partir de quatre obsidiennes brûlées datées par TF, Suzuki a pu établir une série de correspondances entre l'âge d'un artefact, son appartenance à un groupe géochimique et l'épaisseur de sa couche d'hydratation, entre environ 4.700 ans et 15.000 ans. Les résultats suggèrent, pour un groupe géochimique donné, une relation linéaire entre l'âge d'un artefact et l'épaisseur de sa couche superficielle d'hydratation. En utilisant les relations ainsi obtenues, pour les artefacts d'obsidienne des cinq familles de taux d'hydratation reconnues, Suzuki a pu dater par hydratation plus de 2.000 artefacts provenant de 152 couches culturelles réparties dans 131 sites archéologiques de la région de Kanto (Suzuki 1973b).

L'applicabilité des datations par traces de fission à la calibration des datations par hydratation de l'obsidienne dépend toutefois de façon critique des fluctuations temporelles de la température au voisinage de la surface des sols (voir par ex. Stevenson *et al.*, 1989) et des variations sur le long terme de leur humidité (Friedman *et al.*, 1994). Un auteur a même récemment estimé que la datation par hydratation de l'obsidienne pourrait n'être valable que pour des régions proches de l'Equateur, là où les variations annuelles de température n'excéderaient pas 2-3°C (Ridings, 1996).

## **DATATION DES TEPHRAS ET CHRONOSTRATIGRAPHIE**

On appelle tephra (du grec τέφρα, cendre) l'ensemble des fragments projetés dans l'atmosphère par une éruption volcanique. Les tephras sont composés en grande partie de fines particules, qui peuvent atteindre des altitudes de quelques dizaines de km avant d'être, pour certaines d'entre elles, dispersées par les vents jusqu'à éventuellement des milliers de kilomètres de leur point d'émission. Les produits des éruptions les plus puissantes peuvent ainsi, après leur chute, constituer des couches plus ou moins épaisses d'extension régionale importante, pouvant servir à l'établissement de corrélations stratigraphiques à grandes distances, particulièrement précieuses en régime continental.

Un tephra se compose souvent, pour plus de 90%, de matériel vitreux, paillettes de verre et ponces, additionnées parfois d'autres matériaux arrachés aux parois de la cheminée volcanique par la violence de l'éruption. En règle générale, comme pour les obsidiennes, il n'existerait pas deux tephras dont les esquilles de verre présentent une composition chimique semblable ; par contre, au sein d'un même tephra, l'expérience a montré que la composition des esquilles de verre est relativement constante. Cette particularité géochimique est largement utilisée dans les corrélations à distance de séries stratigraphiques volcano-sédimentaires ; elle constitue l'une des bases essentielles de la chronologie relative des sites à Hominidés du rift Est-africain (voir par ex. Pickford *et al.*, 1991).

Au début des années 80, on pouvait considérer que trois méthodes permettaient la datation des tephras plio-quaternaires continentaux : le carbone 14, les traces de fission (sur esquilles de verres ou minéraux, essentiellement zircons, voir Poupeau *et al.*, 1997), le Potassium-Argon (Naeser *et al.*, 1981) et sa variante, le  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ , auxquelles devait

rapidement s'ajouter la thermoluminescence (Berger and Huntley, 1983). En 1987, Lo Bello *et al.* ont réalisé une percée en montrant que la datation  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  de monocristaux de feldspaths par fusion laser permettait un progrès considérable dans la précision de la datation des tephras. Depuis, cette technique de micro-datation a été appliquée avec succès à divers dépôts volcaniques problématiques de différents sites du rift Est-africain (Deino et Potts, 1990 ; Walter et Aronson, 1993 ; Walter *et al.*, 1991; Walter, 1994).

La technique de datation grain-par-grain de cristaux de feldspaths par  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  apparaît actuellement comme la plus performante : d'une part, s'appliquant à des cristaux individuels, comme la datation par TF des zircons, elle permet de détecter soit d'éventuelles contaminations par des éléments de socle ou provenant d'autres volcanites (tephras remaniés en surfaces), soit la présence de cristaux au comportement anormal (voir Walter, 1994) et d'éliminer leurs effets sur l'âge K-Ar ; d'autre part, elle offre la précision la plus grande, jusque vers  $\pm 0,2-0,3\%$  lorsque quelques dizaines de grains sont individuellement datés (voir par ex. Walter *et al.*, 1991 ; Walter 1994). Mais elle est limitée par la granulométrie des cristaux, qui ne doit pas être inférieure à 0,3-0,5 mm. En-deçà, il faut travailler par fusion totale sur un plus ou moins grand nombre de grains, ce qui fait disparaître l'un des avantages de la méthode.

Naeser *et al.* (1981) estiment que la contamination ne serait, en général, pas un problème avec les esquilles de verre, parce qu'il semble difficile de contaminer un dépôt de cinérite avec une quantité significative de verres plus anciens. La datation par TF des esquilles apparaît donc comme un complément et/ou une alternative viables à la datation par  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$  sur feldspaths ou par TF sur les zircons, lorsque les phases minérales requises sont absentes ou de granulométrie trop faible pour être convenablement séparées et/ou utilisées.

#### La datation des esquilles de verre des tephras par TF

La datation des esquilles de verre par TF requiert *a priori* deux conditions : d'une part, une granulométrie d'au moins environ 80 microns, d'autre part une forme relativement massive. Le premier critère est fonction, pour partie, de la distance au point d'émission, les particules les plus lourdes étant transportées sur une moindre portée ; le second est lié à l'abondance des volatiles dans le magma. Un magma très riche en volatiles se traduira par des esquilles de verres tubulaires, en forme de parois de bulles, voire de ponces, verres très riches en bulles, alors qu'un magma plus pauvre donnera des

formes plus compactes.

Dans les tephras où les esquilles de verre présentent une morphologie convenable pour la datation par TF (compromis granulométrie/compacité), la technique de datation adoptée est celle dite des “populations”, dans laquelle traces fossiles et traces induites sont mesurées dans deux groupes différents de grains (figure 2). Dans les esquilles des tephras, la méthode conventionnelle de comptage des traces, avec une grille oculaire, est souvent impraticable, en raison du faible nombre de traces fossiles. On utilise alors une technique dite par comptage de points (Seward, 1974 ; Naeser *et al.*, 1982).

La plupart du temps, les esquilles de verre des tephras sont hydratées sous l'action des eaux météoriques. Il en résulterait une stabilité amoindrie des traces de fission fossiles, systématiquement raccourcies (Lakatos et Miller, 1972 ; Naeser *et al.*, 1980). La datation par TF de ces tephras nécessite donc toujours une correction de leur âge apparent TF. Les premières tentatives de datation par âges-plateaux de tephras dont les esquilles de verre étaient hydratées (Naeser *et al.*, 1980), se sont toutefois révélées infructueuses. En effet, selon la procédure préconisée par Storzer et Poupeau (1973) où traces fossiles et induites sont ramenées à des distributions de tailles identiques par des recuits thermiques brefs (de une à trois heures, voir Bigazzi *et al.*, 1988 ; Doriguel *et al.*, 1994 ; etc) à des températures progressivement croissantes (figure 2), on n'obtient une valeur-plateau de l'âge que pour des températures supérieures à 200°C. Lorsqu'un traitement semblable est appliqué à des esquilles hydratées, il en résulte, lors de la révélation des traces, l'apparition de craquelures et de figures de corrosion en forme de “canaux” très larges, plus ou moins anastomosés, affectant une partie importante des surfaces d'observation, rendant ainsi ces verres impropres à la datation. Naeser *et al.* (1980) en avaient donc conclu à l'inapplicabilité de la datation des verres hydratés par TF.

L'un d'entre nous (Poupeau, 1982) a cependant montré, sur des aliquotes des verres hydratés étudiés par Naeser *et al.*, qu'un traitement thermique prolongé, à température plus basse, pouvait circonvenir ce problème. Ainsi, un traitement thermique suffisamment long à des températures comprises entre 100°C et 170°C permet de réduire traces fossiles et traces induites aux mêmes dimensions, sans que la révélation chimique soit accompagnée de l'apparition d'artefacts indésirables. Cette technique a été reprise par Westgate (1989), qui a confirmé qu'un traitement thermique suffisamment long à une température modérée, inférieure à 200°C, permettait toujours d'obtenir des âges-plateaux. Il

recommande des traitements allant de 100°C pendant 90 jours à 150°C pour 15 à 30 jours (voir aussi Sandhu *et al.*, 1993).

La datation par TF des esquilles de verre est possible pour tous les tephras dont l'âge est environ >50.000 ans. Ainsi, le "Youngest Tuff" de la caldeira de Toba, en Indonésie, a-t-il ainsi été daté à  $68.000 \pm 7.000$  ans, résultat concordant avec ceux obtenus par quatre autres méthodes (K-Ar,  $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ , biostratigraphie et isotopes stables) et de précision comparable (tableau 1). La datation par TF de tephras plus récents perd rapidement de son intérêt en raison du faible nombre de traces fossiles et par conséquent de la croissance rapide de l'incertitude sur l'âge.

Du côté des âges anciens, la seule limitation provient de la dévitrification des esquilles de verre. On a ainsi pu dater par TF un tephra à  $65,67 \pm 1,68$  Ma (Westgate, 1989).

#### Datation des tephras et archéologie

La datation par TF des tephras à partir de leurs esquilles de verre a été, jusqu'à présent, occasionnellement utilisée pour le calage chrono-stratigraphique de séries stratigraphiques plio-quadernaires, comme par le groupe de Westgate au Canada (voir aussi références *in* Wagner et Van den Haute, 1992). Elle n'a été appliquée qu'exceptionnellement dans un contexte directement relié à des sites archéologiques (Hurford, 1974).

L'utilisation jusqu'à présent limitée de la datation par TF des esquilles de verres volcaniques provenait, pour une bonne part, de la lenteur et de la difficulté d'obtention des données (Walter, 1989). Cependant, avec la technique des âges-plateaux isothermes

Site	Matériel daté	Age (Ma)	Technique
Ile de Samosir	Sanidine	$0,073 \pm 0,004$	$^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$
Sihurahura	Biotite	$0,075 \pm 0,012$	K-Ar
Prapat	Sanidine	$0,074 \pm 0,003$	K-Ar
Malaisie	Esquilles de verre	$0,068 \pm 0,007$	TF
Océan Indien	Verre volcanique	0,075	$^{18}\text{O} / ^{16}\text{O} - \text{B}^*$

\* Age biostratigraphique et par les isotopes de l'oxygène dans les sédiments de l'Océan Indien

Tableau 1 : Comparaison entre âges isotopiques et biostratigraphiques du "Youngest Toba Tuff", Toba, Indonésie, d'après Chesner *et al.* (1991)

(Poupeau, 1982 ; Westgate, 1989) et l'informatisation de l'acquisition des données pour les mesures de diamètres de traces (Dorighel *et al.*, 1994), on peut estimer que cette approche devrait connaître rapidement un certain essor.

## LA DATATION DES VERRES ARCHEOLOGIQUES

Il existe peu d'exemples de datation de verres fabriqués par l'homme, en raison de leur faible teneur en uranium, généralement de l'ordre de quelques ppm. Ainsi, pour un verre romain renfermant 3 ppm d'uranium, le comptage de 29 traces fossiles sur une surface totale de 25 cm<sup>2</sup> aura exigé 100 heures, pour une précision de seulement  $\pm 29\%$  (Wagner et Van den Haute, 1992). Cette précision statistique ne tient par ailleurs pas compte des erreurs éventuelles d'identification des traces, qui deviennent très critiques dans ce cas limite d'un rapport signal/bruit particulièrement défavorable. Par contre, les verres fluorescents jaunes-verts dopés à l'oxyde d'uranium (avec des teneurs en U de l'ordre de quelques %), fabriqués depuis le XVIII<sup>ème</sup> siècle, conviennent très bien à la datation par TF (Brillet *et al.*, 1964 ; Fleischer *et al.*, 1965). Cette méthode a d'ailleurs déjà été utilisée à des fins d'authentification de verres anciens colorés à l'uranium (voir Wagner, 1978). Alternativement, de tels verres ont quelquefois été utilisés, lorsque leur date de fabrication était connue, pour tenter de déterminer par la méthode des traces de fission la valeur de la constante de fission spontanée de l'uranium 238 (Wagner *et al.*, 1975).

Une autre application potentielle serait la datation des scories métallurgiques anciennes, à partir de leur phase vitreuse, comme proposé par Scott (1976). On a en effet observé, dans la phase vitreuse de scories anciennes de plomb et de cuivre, des teneurs en uranium assez élevées, jusqu'à 20 ppm, distribués de façon homogène (Elitzsch *et al.*, 1983).

## CONCLUSIONS

La méthode des traces de fission de l'uranium fournit deux types d'informations sur les verres naturels et artificiels : un âge (celui du verre lui-même ou, s'il a été réchauffé,

celui de son dernier refroidissement) et sa teneur en uranium. La datation par TF ne nécessite qu'une instrumentation légère, aisée à mettre en oeuvre.

Ses domaines d'application concernent, pour les verres naturels, d'une part les études d'artefacts en obsidienne : soit pour les études de provenance de la matière première, elle est alors utilisée, comme l'approche géochimique, en tant que méthode analytique discriminante ; soit pour les artefacts brûlés, comme méthode de datation de ces objets. Dans ce cas, elle peut contribuer à l'établissement d'une échelle régionale de calibration de la datation par hydratation de l'obsidienne. D'autre part, la tephrochronologie qui, combinée à d'autres méthodes d'analyse chrono-stratigraphiques, permet à la fois le calage temporel de sites archéologiques et des corrélations stratigraphiques entre sites parfois très éloignés les uns des autres.

La méthode des traces est aussi potentiellement applicable aux verres fabriqués, avec une importante restriction, due à la combinaison d'une teneur en uranium en général faible et d'une gamme d'âges relativement récents, d'où un signal "traces" très faible. En pratique, cette méthode s'appliquera donc en priorité à des études d'authentification de verres colorés par l'inclusion de sels d'uranium.

**Remerciements.** - Le premier auteur de ce travail tient à remercier Isabel de Souza Azevedo, Elisa Baggio Saitovitch et Rosa B. Scorzelli de leur invitation à participer à cet ouvrage dédié à la mémoire de Jacques Danon. Ce travail a été préparé en partie dans le cadre du GDR 1033 du CNRS, "Méthodes Nucléaires en Archéologie".

## REFERENCES

- Arias C., Bernardes C., Bigazzi G., Bonadonna F. P., Cesar M. F., Hadler Neto J. C., Lattes C. M. G., Oliveira J. X., Osoria Araya, A. M. et Radi G., 1986, Identificação de obsidianas com o metodo dos traços de fissão, *Ciencia e Cultura*, **38**, 285-308.
- Balestrieri M. L., Bigazzi G., Bouska V., Labrin E., Hadler Neto J. C., Kitada N., Osorio Araya A. M., Poupeau G., Wadatsumi K. et Zuniega A., 1997a Potential glass age standards for fission-track dating : an overview, à paraître dans *Proc. 8th Intern. Workshop on Fission Track Dating*, Gent (Belgique), 26-30 septembre.
- Bellot-Gurlet L., Doriguel O., Riou L., Poupeau G., Cauvin M.-C. et Chataigner C., 1995, Caractérisation et datation par traces de fission d'obsidiennes de la région de Bingöl (Anatolie orientale,

- Turquie), *L'Archéométrie dans les Pays Européens de Langue Latine*, Périgueux (France), 26-29 avril, résumé.
- Bellot-Gurlet L., Calligaro T., Dorighel O., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J., 1996, On the coupling of PIXE and fission track dating for obsidian sourcing, *Intern. Assoc. Obsidian Studies Bull.*, n°16, 3-7.
- Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Dorighel O., Calligaro T., Dran J.-C. et Salomon T., 1997, A PIXE/fission track dating approach to sourcing studies of obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, *J. Archaeological Sci.*, soumis.
- Berger G. W. et Huntley D. J., 1983, Dating volcanic ash by thermoluminescence, *PACT*, **9**, 581-592.
- Bigazzi G., Bonadonna F. et Neto J. C., 1986, Contribution to statistics in fission track counting, *Nucl. Tracks*, **11**, 123-136.
- Bigazzi G., Dompnier E., Hadler Neto J. C., Poupeau G. et Vuilliez E, 1988, A reactor intercalibration for fission-track dating and uranium micromapping, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15**, 755-757.
- Bigazzi G., Marton P., Norelli P. et Rozložnik L., 1990, Fission track dating of carpathian obsidians and provenance identification, *Nucl. Tracks Radiat. Meas., Int. J. Radiat. Appl. Instrum., Part D*, **17**, 391-396.
- Bigazzi G., Coltrelli M., Hadler Neto J. C., Osorio Araya A. M., Oddone M. et Salazar E., 1992, Obsidian-bearing lava flows and pre-columbian artefacts from the Ecuadorian Andes : First new multidisciplinary data, *J. South Amer. Earth Sci.*, **6**, 31-32.
- Bigazzi G., Bonadonna F. P., Laurenzi M. A. et Tonarini S., 1993a, A test sample for fission-track dating of glass shards, *Nuclear Tracks Radiat. Meas.*, **21**, 489-497.
- Bigazzi G., Ercan T., Oddone M., Ozdogan M. et Yezingil Z., 1993b, Application of fission track to archaeometry : provenance studies of prehistoric obsidian artefacts, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **22**, 757-762.
- Bigazzi G., Yegingil Z., Ercan T., Oddone M. et Özdogan M., 1995a, The Pisa-Adana joint project on provenance studies of prehistoric obsidian artifacts : first results from Eastern Anatolia, *Proc. Symposium on Archaeometry*, Ankara (Turquie), 9-14 mai 1994, sous presse.
- Bigazzi G., Yegingil Z., Ercan T., Oddone M. et Özdogan M., 1995b, Provenance studies of prehistoric artifacts in Eastern Anatolia : interdisciplinary research results, *Mineralogica et Petrographica Acta*, XXXVII, 17-36.
- Bigazzi G., Poupeau G., Yegingil Y. et Bellot-Gurlet L., 1997, Provenance studies of obsidian artefacts in Anatolia using the fission track dating method : an overview, in *Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient : du Volcan à l'Outil (Géologie, Géochimie, Datations, Archéologie)*, M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin et G. Poupeau, Eds., BAR Intern. Series, Tempus Reparatum, Oxford (Angleterre), sous presse.
- Bird J. R., 1991, Obsidian characterisation and the peopling of the Pacific, in : *La Pierre Préhistorique*, M. Menu et Ph. Walter Eds., Laboratoire de Recherche des Musées de France, Paris, 59-70.
- Bonney T. G., 1877, On certain rock-structure, illustrated by pitchstones and felsites in Arran, *Geol. Mag.*, (II) **4**, 499-501.
- Brill R. H., 1964, Applications of fission-track dating to historic and pre-historic glasses, *Archaeometry*, **7**, 51-57.
- Brill R. H., Fleischer R. L., Price P. B. et Walker R. M., 1964, The fission track dating of man-made glass : part I, preliminary results, *J. Glass Studies*, **6**, 151-155.
- Camps G., 1979, *Manuel de Recherche Préhistorique*, Doin, Paris, pp. 445.

- Cann J. R., 1983, Petrology of obsidian artefacts, in : *The Petrology of Archaeological Artefacts*, D. R. C. Kempe Ed., Clarendon Press, Oxford, 227-255.
- Cann J. R. et Renfrew C., 1964, The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean region, *Proc. Prehist. Soc.*, **30**, 111-113.
- Chesner C. A., Rose W. I., Deino A., Drake R. et Westgate J. A., 1991, Eruptive history of earth's largest quaternary caldera (Toba, Indonesia) clarified, *Geology*, **19**, 200-203.
- Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Poidevin J.-L. et Poupeau G., Eds, 1997, *Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient : du Volcan à l'Outil (Géologie, Géochimie, Datations, Archéologie)*, BAR Intern. Series, Tempus Reparatum, Oxford (Angleterre), sous presse.
- Deino A. et Potts R., 1990, Single crystal  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of the Olorgesailie formation, southern Kenya rift, *J. Geophys. Res.*, **95**, 8453-8470.
- Dorighel O., Poupeau G., Bouchard J.-F. et Labrin E., 1994, Datation par traces de fission et étude de provenance d'artefacts en obsidienne des sites archéologiques de La Tolita (Equateur) et Inguapi (Colombie), *Bull. Soc. Préhist. Fr.*, **91**, 133-144.
- Dorighel O., Bellot-Gurlet L., Poupeau G., Bouchard J.-F. et Widemann F., 1996, Premiers résultats sur la provenance des artefacts en obsidienne de quelques sites archéologiques côtiers de Colombie et d'Equateur, *Revue d'Archéométrie (Supplément)*, 59-64.
- Dorighel O., Poupeau G., Labrin E. et Bellot-Gurlet L., 1997a, Fission track dating and provenience of prehistoric obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, *Proc. 8th Intern. Workshop on Fission Track Dating*, Gent (Belgique), 26-30 septembre, soumis.
- Dorighel O., Bellot-Gurlet L. et Poupeau G., 1997b, Caracterizacion de artefactos en obsidiana mediante PIXE y trazas de fision. Un enfoque sobre las fuentes de materia prima utilizadas en Ecuador y Colombia entre 9000 AC y 1500 AD, *Proc. 49 Congreso Intern. de Americanistas*, Quito, 6-11 juillet, sous presse.
- Elitzsch C., Pernicka E. et Wagner G. A., 1983, Thermoluminescence dating of archaeometallurgical slags, *PACT*, **9**, 271-286.
- Ericson J. E., 1988, Obsidian hydration rate development, in : *Materials Issues in Art and Archaeology*, special issue of : *Material Research Society Symposium proceedings*, 215-224.
- Friedman I., Trembour F. W., Smith F. L. et Smith G. I., 1994, Is obsidian hydration dating affected by relative humidity? *Quatern. Res.*, **41**, 185-190.
- Fleischer R. L., Price P. B. and Walker R. M., 1975, *Nuclear Tracks in Solids ; Principles and Applications*, University of California Press, Berkeley, pp. 605.
- Gratuze B., Barrandon J. N., Al Isa K. et Cauvin M. C., 1993, Non-destructive analysis of obsidian artefacts using nuclear techniques : investigation of provenance of near eastern artefacts, *Archaeometry*, **35**, 11-21.
- Hurford A. J., 1974, Fission track dating of a vitric tuff from East Rudolf, North Kenya, *Nature*, **249**, 236-237.
- Lakatos S. et Miller D. S., 1972, Evidence for the effect of water on fission-track annealing in volcanic glass, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **14**, 128-130.
- Lo Bello P., Féraud G., Hall C. M., York D., Lavina P. et Bernat M., 1987,  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  step-heating and laser-fusion dating of a Quaternary pumice from Neschers, Massif Central, France : the defeat of xenocrystic contamination, *Chem. Geol. (Isotope Geosci.)*, **66**, 61-71.
- Miller D. S. et Wagner G. A., 1981, Fission-track ages applied to obsidian artefacts from South America using the plateau-annealing and the track-size age-corrections techniques, *Nucl. Tracks*, **5**, 147-155.

- Naeser C. W., Izett G. A. et Obradovitch J. D., 1980, Fission-track and K-Ar ages of natural glasses, *U. S. Geol. Survey Bull.* **1489**, 31p.
- Naeser C. W., Briggs N. D., Obradovitch J. D. et Izett G. A., 1981, Geochronology of Quaternary tephra deposits, in S. Self et R.S.J. Sparks Eds., *Tephra Studies*, Reidel, 13-47.
- Naeser N. D., Westgate J. A., Hughes O. L. et Péwé T. L., 1982, Fission-track ages of late Cenozoic distal tephra beds in the Yukon Territory and Alaska, *Can. J. Earth Sci.*, **19**, 2167-2178.
- Pickford M., Senut B., Poupeau G., Brown F. et Haileab B., 1991, Corrélation entre les cinérites du rift occidental (Ouganda) et celles du bassin du lac Turkana (Kenya/Ethiopie) et du golfe d'Aden, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **313**, série II, 223-229.
- Poupeau G., 1982, Precision, accuracy and meaning of fission track ages, in : *Nuclear Tracks*, J. N. Goswami Ed., The Indian Academy of Sciences, Bangalore, 53-100.
- Poupeau G., Labrin E., Sabil N., Bigazzi G., Arroyo G. et Vatin-Pérignon N., 1993, Fission-track dating of 15 macusanite glass pebbles from the Macusani volcanic field (SE Peru), *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **21**, 499-506.
- Poupeau G., Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Calligaro T., Dran J.-C. et Salomon J., 1996, PIXE et traces de fission : une approche des réseaux d'échange de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Equateur), *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **323**, série IIa, 443-450.
- Poupeau G., Toro Villegas G., Bellot-Gurlet L. et Cisternas M. E., 1997, Datacion por trazas de fision y tefrocronologia, *Revista Chilena de Geologia*, soumis.
- Price P. B. et Walker R.M., 1963, Fossil tracks of charged particles in micas and the age of minerals, *J. Geophys. Res.*, **68**, 4748-4862.
- Renfrew C., Dixon J. E. et Cann J. R., 1966, Obsidian and early cultural contact in the Near East, *Proc. Prehist. Soc.*, **32**, 30-72.
- Renfrew C., Dixon J. E. et Cann J. R., 1968, Further analysis of Near Eastern obsidians, *Proc. Prehist. Soc.*, **34**, 319-331.
- Ridings R., 1996, Where in the world does obsidian hydration dating works? *Amer. Antiquity*, **61**, 136-148.
- Sandhu A. S., Westgate J. A. et Alloway B. V., 1993, Optimizing the isothermal plateau fission-track dating method for volcanic glass shards, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **21**, 479-488.
- Seward D., 1974, Age of New Zealand pleistocene substages by fission-track dating of glass shards from tephra horizons, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **24**, 242-248.
- Scott B. G., 1976, The possible application of fission-track counting to the dating of bloomery slag and iron, *Hist. Metall.*, **10**, 87.
- Stevenson C. M., Carpenter J. et Scheetz B. E., 1989, Obsidian dating : recent advances in the experimental determination and application of hydration rates, *Archaeometry*, **31**, 193-206.
- Storzer D. et Poupeau G., 1973, Ages-plateaux de minéraux et verres par la méthode des traces de fission, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **276D**, 137-139.
- Storzer D. et Wagner G. A., 1969, Correction of thermally lowered fission-track ages of tektites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**, 463-468.
- Suzuki M., 1973a, Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan. Part I, Framework for reconstructing prehistoric human activity in obsidian, *J. Fac. Sci., The University of Tokyo, Sec. V, vol. IV, Part 3*, 241-318.
- Suzuki M., 1973b, Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan. Part II, Time-space analysis of obsidian transportation, *J. Fac. Sci., The University of Tokyo, Sec. V, vol. IV, Part 4*, 395-469.

- Wadatsumi K., Kitada N., Bigazzi G., Deino A., Laurenzi M., Kowallis B., Nagao K. et Masuda H., 1994, Obsidian from Japan as a “putative” glass age standard “JAS-G1”, *ICOG 8*, Berkeley, California, 5-11 juin, Résumés, 345.
- Wagner G. A., 1978, Archaeological applications of fission-track dating, *Nuclear Track Detection*, **2**, 51-64.
- Wagner G. A. et Van den Haute P., 1992, *Fission-track dating*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, pp. 285.
- Wagner G. A., Reimer G. M., Carpenter B. S., Faul H., Van der Linden R. et Gijbels R., 1975, The spontaneous fission rate of  $^{238}\text{U}$  and fission track dating, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1279-1286.
- Walter R. C., 1989, Application and limitation of fission-track chronology to quaternary tephra, *Quaternary International*, **1**, 35-46.
- Walter R. C., 1994, Age of Lucy and the first family : single-crystal  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of the Denen Dora and lower Kada Hadar members of the Hadar formation, Ethiopia, *Geology*, **22**, 6-10.
- Walter R. C. et Aronson J. L., 1993, Age and source of the Sidi Hakoma tuff, Hadar formation, Ethiopia, *J. Human Evolution*, **25**, 229-240.
- Walter R. C., Manega P. C., Hay R. L., Drake R. E. et Curtiss G. H., 1991, Laser-fusion  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of Bed I, Olduvai Gorge, Tanzania, *Nature*, **354**, 145-149.
- Westgate J. A., 1989, Isothermal plateau fission-track ages of hydrated glass shards from silicic tephra beds, *Earth Planet Sci. Lett.*, **95**, 226-234.

## A.I.2.

Caractérisation composition-âge  
et provenance des obsidiennes en Equateur et en Colombie

*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* (1999) **150**, 616-621.

# PIXE analysis and fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures (Colombia, Ecuador)

L. Bellot-Gurlet<sup>a</sup>, Th. Calligaro<sup>b</sup>, O. Dorighe<sup>a,c</sup>, J.-C. Dran<sup>b</sup>, G. Poupeau<sup>a</sup> and J. Salomon<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Groupe de Géophysique Nucléaire, CNRS UPRES-A 5025, Université Joseph Fourier, Institut Dolomieu, 15 rue Maurice Gignoux, 38031 Grenoble, France. E-mail : poupeau@ujf-grenoble.fr

<sup>b</sup> Laboratoire de Recherche des Musées de France, CNRS UMR 171, 6 rue des Pyramides, 75041 Paris cedex 01, France. E-mail : dran@culture.fr

<sup>c</sup> Université de Paris I Sorbonne, Paris.

---

## Abstract

In the present work we have coupled PIXE with fission track dating to characterise obsidian artefacts from about 40 archaeological sites of Colombia and Ecuador. PIXE analysis, carried out with the external beam line of the AGLAE tandem accelerator, yields the content in about 15 elements with  $Z > 8$ , whereas fission track dating is applied to ages in excess of about 10,000 years. About 120 artefacts were investigated by PIXE, of which 50 were dated by fission tracks. Ages and compositions were compared to those of obsidians from all known geological sources of the region.

We show that this double characterisation allows us to determine the number of obsidian sources exploited in an ancient past and to give some insight into obsidian circulation.

*Keywords: Obsidian, provenience studies, PIXE, external beam, fission track dating.*

---

## 1. Introduction

An important issue in archaeology deals with the sources of raw materials used for lithic industry. Among the great variety of analytical techniques applied to provenience studies, PIXE appears as a powerful one, because of its high sensitivity, its non-destructive character and its relatively easy implementation. In particular, this technique was successfully applied to the determination of obsidian sources since the very beginning of its availability in the early seventies, first for obsidian from Meso-America [1] and then on a wider regional scale, for those from the Pacific area [2-4]. Concerning South America, PIXE was already used for obsidian provenience studies in Chile [5]. The present study, started in 1996 [6], deals with obsidian sourcing in Colombia and Ecuador and relies on the use of the AGLAE PIXE facility of the Laboratoire de Recherche des

11], it was concluded that the Mullumica and Quiscatola sources accounted for more than 95% of the investigated samples, and that three unknown sources had to be invoked to account for the rest of the data. INAA analysis revealed that obsidian artefacts from two archaeological sites of the Cauca valley in Colombia could originate from the nearby source of Río Hondo [12]. Obsidian characterisation by fission tracks started in the eighties [13, 14]. But it was only in 1994 that FT was explicitly applied to provenience studies [15]. Presently, from FT data, it is estimated that at least 7 sources were used by prehispanic cultures in Southern Colombia and Ecuador. The combination of PIXE and FT dating allows one to point out the advantages and limitations of each approach [16].

The results we present here deal mainly with obsidian artefacts of the Regional Development period; indeed among the 23 sites involved, 13 pertain to this period, 7 to the Formative period and 3 to the Integration period. All these samples have been supplied to us by the archaeologists working on these sites or have been collected on the field by one of us (O. D.) and their location is given in figure 1.

### 3. PIXE analysis

The AGLAE facility of the Laboratoire de Recherche des Musées de France is based on a 2 MV tandem accelerator (Pelletron 6SDH-2) built by National Electrostatics Co. Obsidian samples were analysed with an external proton beam [17] impinging perpendicularly to the surface. The exit window is made of a 10- $\mu\text{m}$  thick Al foil and the sample is placed at 3 mm from it and maintained in a helium atmosphere to reduce absorption of incident protons and emitted X-rays. Under these conditions, the initial proton energy of 3 MeV is reduced to 2.85 MeV at the impact point. Two Si(Li) detectors oriented at 45° to the proton beam record the X-ray spectrum, being dedicated respectively, to the low energy X-rays (0.3-10 keV) from low-Z major elements of the matrix, and the high energy X-rays (5-40 keV) emitted by trace elements. Using routinely a 0.5 mm beam diameter and a constant proton dose, each acquisition takes roughly 10 min. X-rays spectra are processed with the GUPIX software [18].

Since we directly analyse hard rock fragments it is not straightforward to use ordinary international geological standards, available as powders, to control the accuracy of our measurements. Instead we used obsidian pieces distributed between laboratories in the framework of an international intercalibration program [Gluscock, 1997, in preparation]. Reproducibility of data was checked by duplicate measurements on a particular sample (obsidian sample from the Quiscatola-Yanaurcu source).

Archaeological samples are mostly waste flakes remaining after stone tool production or in rare cases as genuine tools of typically a few cm for the largest dimension and a thickness less than 0.5-1 cm. Whenever fission track dating (FT) is necessary for source discrimination, small samples are cut as slices with a wire or diamond saw for both PIXE and FT measurements. In that case, PIXE analysis is performed on microprobe-quality diamond polished slices embedded in epoxy resin. For some artefacts non-destructive analysis is absolutely needed for their archaeological importance.

Because of the conchoidal fracture of obsidians it is always possible to find a flat surface at the scale of the beam spot for an analysis on natural cleaned surfaces. In order to account for possible local heterogeneity the composition of each sample is measured on three points.

Under these conditions the content of 15 major, minor and trace elements : Na, Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr and Ba can be determined. The precision given by GUPIX varies between 1% and 8%, according to the analysed element. This is of the same order as the dispersion observed between several measurements on the same sample. Two elements, namely Cl and Ba, were discarded for obsidian source identification because of their high variability observed in some samples : the content in Ba is sometimes highly variable within the same sample and that in Cl is measured with a large uncertainty (10-15%), partly due to contents near to the detection limit.

About 8% of the artefacts were analysed non-destructively using only the sole PIXE technique. Their chemical composition always corresponded to one or another of the compositional groups defined by all the other samples. This suggests that the PIXE data obtained on natural surfaces of artefacts are representative of their bulk composition and thus that burial has no significant effect on the elemental concentration in the sample near-surface region.

#### **4. Fission Track Dating**

Obsidians are dated with the usual “difference” procedure in which a fragment containing unannealed fossil fission tracks is irradiated in a thermal neutron flux [19]. The facility used for our experiments is the Orphée nuclear reactor of the *Centre d’Etudes de Saclay*. Fission tracks are etched under the same conditions (HF 20% at 40°C for 90 to 150 sec) in an irradiated and an unirradiated polished fragments, thus containing respectively fossil+induced tracks and fossil tracks only. The comparison of the diameter distributions of fossil fission tracks (originating from the  $^{238}\text{U}$  spontaneous fission) and of the induced ones (produced by the fission of  $^{235}\text{U}$  with thermal neutrons) reveals nearly always a shortening of fossil tracks as compared to freshly produced ones. This is the consequence of an ageing process of the fossil tracks under natural conditions. We therefore apply the plateau-technique of dating [20], which takes into account this effect, to obtain the obsidian formation age. All track measurements are done by optical microscopy in transmission mode and 1250x magnification. More details on our experimental procedure are given elsewhere [21].

There is a sampling bias in the FT characterisation of obsidians relative to PIXE. Whereas all samples are relevant to PIXE analysis, some have to be rejected for FT dating for various reasons: opacity, presence of many crystallites and/or track-like bubbles making track identification uncertain, spurious tracks revealed during the hydrofluoric acid etching process, etc. Thus only about 75% of the artefacts selected for FT analysis could be dated.

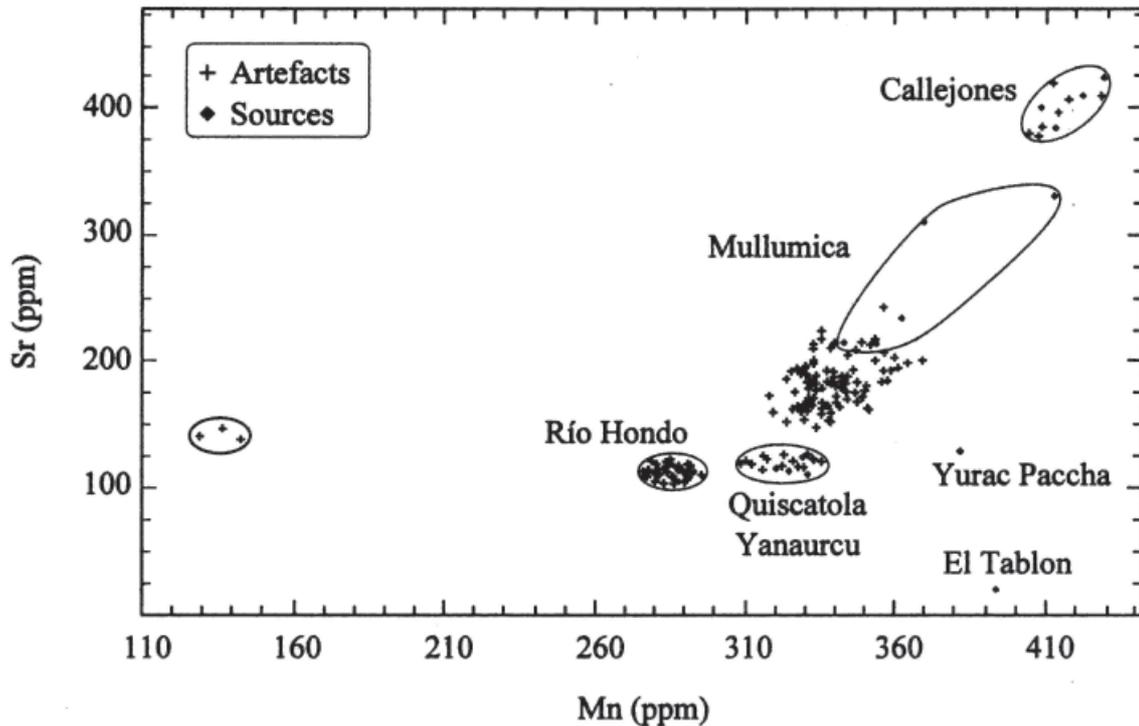


Figure 2: Binary diagram plotting the Sr content versus Mn in all the investigated artefacts and source samples. The extended Mullumica source field is secant over that of an important group of artefacts. When dated by FT, artefacts from this group show in general corrected ages in the 0.25-0.30 Ma (18 samples) rather than ages concordant with that of the Mullumica flow (5 samples), implying that most of them come from another source.

## 5. Results

We analysed by PIXE a total of 22 source samples, coming from Colombia (Río Hondo) and Ecuador (the 6 sources of the Sierra de Guamaní). At the same time 142 artefacts from 35 Ecuadorian and 10 Colombian archaeological sites (figure 1) were also analysed. Binary diagrams like the Mn vs. Sr given in figure 2, can usefully illustrate the compositional data and clearly reveal clustering. Indeed the sources sampled define 7 discrete compositional groups. One source, Mullumica, presents the unusual characteristic of an heterogeneous composition as shown by its extended compositional field. This heterogeneity was previously mentioned by Asaro *et al.* [10] and interpreted by these authors as the result of an incomplete mixing of two magmas. The composition of some artefacts is similar to that of known sources: Río Hondo, Quiscatola-Yanaurcu, Mullumica and Callejones. Only three of them exhibit a composition very different from that of the sources reported on figure 1.

The consideration of fission track ages leads to a more complex situation. Ecuadorian sources were dated by Bigazzi *et al.* [22] and the Río Hondo source by Dorighel *et al.* [21]. 41 artefacts from 25 sites were dated [15, 21 and unpub data]. The 3D diagram of figure 3 shows the combination of compositional and geochronological data. Artefacts with the same compositional characteristics sometimes split into different age groups, implying sources not present in figure 1. For 14 artefacts only, age and composition match a known source from which they might come. The 27 other dated artefacts need to be related to 3 unknown sources. One of these sources, with an age in the range 0.25-0.30 Ma, is represented by 22 samples from 16 archaeological sites.

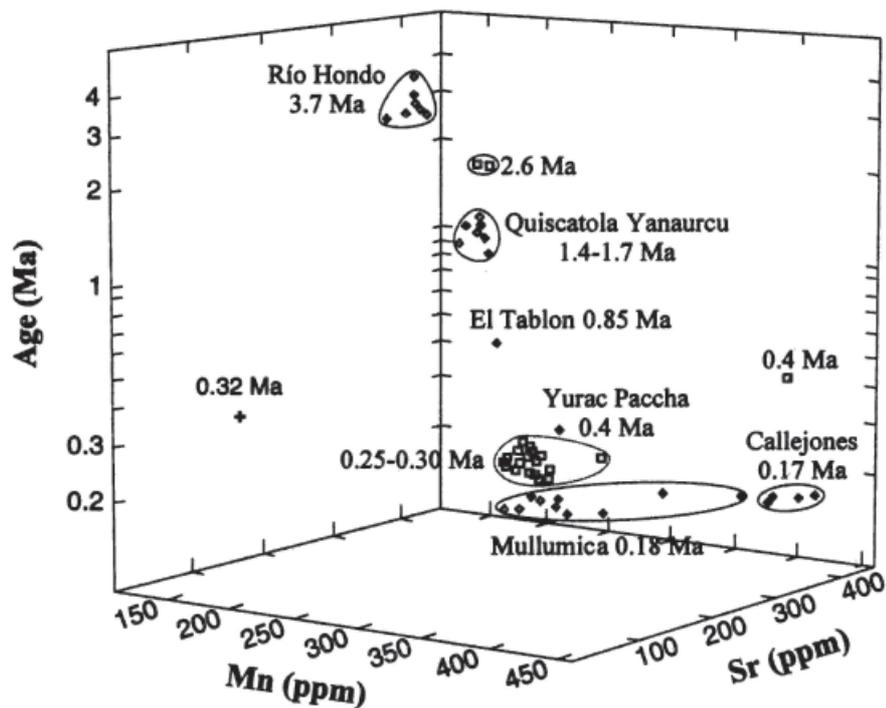


Figure 3: 3-dimensional diagram based on Mn and Sr contents and ages of the source samples and artefacts from figure 2 dated by fission tracks.

## 6. Archaeological implications

The first implication of the experimental approach we followed is illustrated by the comparison of figures 2 and 3: using only PIXE analysis for obsidian provenience studies in the area considered might lead to an erroneous source attribution, as several sources of different ages appear to have indistinguishable chemical compositions. Fission track dating may help to discriminate between these sources, but a significant fraction of artefacts cannot be dated. However, in spite of these limitations, some conclusions may be drawn from the above PIXE-FT methodology.

First, ancient men living in the investigated area used more obsidian sources than those we know. Whether this is due to a better knowledge of local sources or to the consequence of already established “long-distances” trade systems, remains to be ascertained. Second, the major source of our artefacts collection (shaded areas of figure 1) is a still unknown 0.25-0.30 Ma old one and not the Mullumica source postulated by previous authors [10, 11]. Third, in the Southern Colombia valley of the Rio Cauca, flowing northwards between two cordilleras and closed in the south by high mountains, only one source seems to correspond to the archaeological artefacts, that of Rio Hondo, located in the high Cauca valley.

Thus the combination of PIXE/FT dating allows us to reveal some trends of the obsidian source distribution in archaeological sites of Southern Colombia and Ecuador. However, some samples are

not suitable for this methodology and other potentially complementary techniques of obsidian characterisation are presently under study [23, 24 and unpublished data]. We hope that a multiparametric approach involving dating, geochemical and structural analyses of obsidian might help in the future to infer unambiguously obsidian provenance.

### Acknowledgements

The authors wish to thank their colleagues of the archaeology and archaeometry communities who generously provided samples and informations : G. Bigazzi (Pisa, Italy), M. Bolaños, M. Villalba, A. Yepez (Quito, Ecuador), J.-F. Bouchard (Paris, France), J. Echeverria (Otavalo, Ecuador), M. D. Glascock (Columbia, USA), C. Gnecco, M. Lahitte, M. Mendez, D. Patiño (Popayán, Colombia), N. Guillaume-Gentil (Neûchatel, Switzerland), M. Guinea (Madrid, Spain), M. Reindel (Bonn, Germany), H. Salgado (Darien, Colombia), K. Stothert (Yale, USA). One of us (O. D.) acknowledges the support of the Institut Français d'Etudes Andines for 1995 and 1997 field trips in Colombia and Ecuador.

### References

- [1] K.K. Nielson, M.W. Hill, N.F. Mangelson and F.W. Nelson, *Anal. Chem.* **48** (1976) 1947.
- [2] P. Duerden, J.R. Bird, M.D. Scott, E. Clayton, L.H. Russel and D.D. Cohen, *Nucl. Instr. and Meth.* **168** (1980) 447.
- [3] W.R. Ambrose, P. Duerden and J.R. Bird J. R., *Nucl. Instr. and Meth.* **191** (1981) 397.
- [4] J.R. Bird, in *Museum International 46* (UNESCO, Paris, 1994) p. 8.
- [5] A. Seelenfreund, C. Rees, R. Bird, G. Bailey, R. Bercena and V. Duran, *Latin American Antiquity* **7** (1996) 7.
- [6] L. Bellot-Gurlet, Th. Calligaro, O. Dorighel, J.-C. Dran, G. Poupeau and J. Salomon, *Intern. Assos. Obsidian Studies Bull.* **16** (1996) 3.
- [7] G. Poupeau, G. Bigazzi, L. Bellot-Gurlet and O. Dorighel, In *Synthèse sur l'obsidienne au Proche-Orient : du volcan à l'outil (géologie, géochimie, datation, archéologie)*, eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, J.-L. Poidevin and G. Poupeau (BAR International Series, Oxford, Tempus Reparatum, 1998), in press.
- [8] W. J. Mayer-Oakes and R. E. Bell, *Current Anthropology* **1** (1960) 429.
- [9] E. Salazar, in *Arqueologia en America Latina Hoy*, eds. G. Politis (Fondo de Promocion de la Cultura, Banco Popular, Bogota, 1992) p. 116.
- [10] F. Asaro, E. Salazar, H. V. Michel, R. L. Burger and F. H. Stross, *Latin American Antiquity* **5** (1994) 257.
- [11] R. L. Burger, F. Asaro, H. V. Michel, F. H. Stross and E. Salazar, *Latin American Antiquity* **5** (1994) 228.
- [12] C. Gnecco, M. D. Glascock and H. Neff, Internal Report, Missouri University Research Reactor, Columbia, Missouri (1993) pp. 20.

- [13] D. S. Miller and G. Wagner, Nucl. Tracks, **5** (1981) 147.
- [14] C. Arias, C. Bernardes, G. Bigazzi, F. P. Bonadonna, M. F. Cesar, N. J. C. Hadler, C. M. G. Lattes, J. V. Oliveira, A. A. M. Osorio and G. Radi, Ciencia e Cultura **38** (1986) 285.
- [15] O. Dorighel, G. Poupeau, J.-F. Bouchard and E. Labrin, Bull. Soc. Préhist. Fr. 91 (1994) 133.
- [16] L. Bellot-Gurlet, G. Poupeau, O. Dorighel, Th. Calligaro, J.-C. Dran and J. Salomon, J. Archaeological Sci. (1998) in press.
- [17] Th. Calligaro, J. D. McArthur and J. Salomon, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **B109** (1996) 125.
- [18] J. A. Maxwell, W. J. Teesdale and T. L. Campbell, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. **B95** (1995) 407.
- [19] G. Wagner and P. Van den Haute, in *Fission-track dating* (Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1992), pp. 285.
- [20] D. Storzer and G. Poupeau, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **276D** (1973) 137.
- [21] O. Dorighel O., G. Poupeau, L. Bellot-Gurlet and E. Labrin, in *Advances in Fission-Track Geochronology*, eds. P. Van den Haute and F. De Corte (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998) p. 313.
- [22] G. Bigazzi, M. Coltelli, N. J.C. Hadler, A. A. M. Osorio, M. Oddone and E. Salazar, J. South Amer. Earth Sci. **6** (1992) 21.
- [23] S. Petrick S., R. B. Scorzelli, A. Rossi, G. Poupeau and A. Seelenfreund, J. Hyperfine Interaction (C) **2** (1997) 10.
- [24] A. D. Bustamante, S. Petrick, R. B. Scorzelli, A. M. Rossi, G. Poupeau and A. Seelenfreund, J. Hyperfine Interactions (C) (1997), accepted.

## A.II.

Valeurs de référence utilisées  
pour la normalisation au manteau primitif

Element	Concentration (ppm)
Cs	0,0079
Rb	0,635
Ba	6,989
Th	0,085
U	0,021
K <sub>2</sub> O	250
Nb	0,713
Ta	0,041
La	0,687
Ce	1,775
Pb	0,071
Pr	0,276
Sr	21,1
Nd	1,354
Zr	11,2
Hf	0,309
Sm	0,444
Eu	0,168
Gd	0,596
Tb	0,108
Dy	0,737
Y	4,55
Ho	0,164
Er	0,48
Tm	0,074
Yb	0,493
Lu	0,074

A.II. Valeurs pour la normalisation au manteau primitif préconisées par Sun et McDonough (1989).

## A.III.

# Détail des données analytiques

## Annexe III.1.

### Données PIXE

## A.III.1.1. Mesures sur les sources

Source	Remarques	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
Cellejones (Equateur)	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°5	CAL C	33989	77382	347285	28074	8563	1443	390	8676	43	20	135	290	168
	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°6	CAL F	35919	77678	345828	27886	8331	1446	387	8709	43	18	121	289	168
	Remis par M. D. Glascock	CAL 102	34312	76958	347846	28912	8295	1456	394	8512	45	20	137	292	159
Mullumica (Equateur)	Remis par M. D. Glascock	CAL 103	33354	76645	349144	28568	8102	1366	400	8445	42	18	130	280	167
		OYA1	29849	68964	362202	30175	5604	802	312	4718	28	15	154	148	81
		OYA2	30051	70238	360512	29905	5657	836	298	4855	28	14	142	155	84
		OYA3	30470	69648	360586	30535	5304	845	324	5048	28	15	144	137	93
	OYA4	35371	76991	346748	27905	8376	1398	380	8614	42	17	128	280	170	
Coulée supérieure Coulée supérieure	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°4	MUL A	30540	69685	360119	30217	5608	943	328	5551	33	15	140	150	92
	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°2	MUL D	29765	68907	360483	31309	5602	951	344	5589	34	16	150	154	95
	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°1	MUL I	27548	69415	360171	34442	5642	865	335	5408	34	17	146	157	97
	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°3	MUL N	32682	74202	351000	29608	7365	1282	378	7614	41	15	150	224	152
	Remis par M. D. Glascock	MCI 012	32738	74462	351806	30183	7158	1214	365	7175	40	17	143	239	150
		CM1	29219	69095	361557	32013	4846	790	305	4714	29	15	149	123	79
		CM2	27349	68343	361911	35111	4964	822	315	4839	29	16	149	131	83
		CM3	33273	75702	349960	29595	7116	1258	377	7316	35	19	146	214	167
		CM4	26734	68896	361698	35340	4674	816	317	4669	29	15	152	119	83
		CM5	31589	73969	352843	31127	6829	1183	358	6734	36	16	129	210	134
		CSM1	30724	69879	360448	30255	5240	856	324	5044	30	14	143	143	93
		CSM2	33175	74402	351729	29224	6998	1246	371	7264	37	16	139	208	152
Quiscatola-Yanaurcu (Equateur)	Rodeo Corrales	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°9	COR B	29567	68459	363259	33856	3657	621	308	3593	21	14	172	88
	Loma Quiscatola	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°12	QSC E	28152	68181	363836	34601	3769	642	310	3666	23	15	177	84
	Yanaurcu	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°10	YAN H	29182	68435	363247	34340	3669	605	317	3593	24	14	173	86
		Remis par M. D. Glascock	QSEC 01	28344	68272	363347	35015	3819	669	314	3602	23	14	166	86
Río Guambi (Equateur)		QSC1	28950	69130	362912	33702	3597	579	309	3457	22	14	170	76	63
		QSC2	28659	68409	363181	34645	3778	615	312	3654	23	14	176	85	64
Yurac Paccha (Equateur)		GMB1	29945	68341	362576	30787	5155	820	333	4810	30	15	152	126	84
		GMB4	32350	72872	354049	29920	6781	1163	374	6908	37	17	138	214	135
	Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°8	PAC M	32544	69735	358578	30823	3897	822	357	7250	42	17	153	91	102

Tableau A.III.1.1. Données PIXE obtenues sur les échantillons des sources d'Equateur et de Colombie (teneurs en ppm élément).

Source	Remarques	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
Potrerillos (Equateur)		Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°7	30810	69696	360357	30247	6026	865	303	5077	29	14	141	168	78
El Tablón (Equateur)		Bigazzi <i>et al.</i> (1992), éch. N°11	32123	65940	364843	32337	1694	744	363	4741	47	16	147	14	99
Cotopaxi (Equateur)	Quebrada Colorada	CTX2	32531	75387	354836	22849	8683	756	390	6386	40	15	81	242	85
		CTX3	33640	75348	354467	22086	8669	806	406	6571	42	16	81	256	84
Río Hondo (Colombie)		HON 2c	29077	67554	363069	35156	4071	579	265	3928	23	17	163	82	78
		HON 2f	29196	67700	363049	34971	4082	541	256	3818	22	16	177	70	78
		HON2d	28808	67246	363755	35492	4022	560	267	3819	21	16	189	77	78
Río Negro (Colombie)		RNEG a	28328	67680	363010	35828	4095	549	267	3868	22	16	170	82	75
Calite (Colombie)		BA 2	27825	67309	363703	35507	4098	626	273	4088	23	17	181	84	79
		BA 5	28371	67048	363521	35693	4029	585	271	4018	23	16	184	82	65
Inconnu (Colombie)	"Popayán"	POP 1a	28819	67243	363498	35222	4156	556	272	3989	22	18	174	86	76
		POP 1b	28029	67637	363216	35537	4164	599	279	4035	23	18	177	83	69
Inconnu (Colombie)		XPOP	29370	67449	363179	34902	3965	572	259	3867	23	16	166	80	69

Tableau A.III.1.1. Suite.

## A.III.1.2. Mesures sur les artefacts

Les archéologues ayant contribué à notre échantillonnage sont :

J. S. Athens : International Archaeological Research Institute, Honolulu, Hawaii (USA), M. Bolaños : Instituto Nacional del Patrimonio Cultural Quito (Equateur), J. -F. Bouchard : UPR 312 CNRS Paris, B. Bowser : Yale University (USA), J. Echeverria : Université Catholique d'Ibarra (Equateur), C. Gnecco : Universidad del Cauca Popayán (Colombie), N. Guillaume-Gentil : Séminaire de Préhistoire Université de Neuchatel (Suisse), M. Guinea : Université Complutense, Madrid (Espagne), M. Lahitte : Popayán (Colombie), M. Mendez : Universidad del Cauca Popayán (Colombie), D. Patiño : Universidad del Cauca Popayán (Colombie), M. Reindel : Université de Bonn (Allemagne), H. Salgado : Instituto Vallecaucano de Investigaciones Científicas, Cali (Colombie), K. Stothert : University of Texas at San Antonio (USA), M. Villalba : Université Catholique de Quito (Equateur), A. Yopez : Museo del Banco Central Quito (Equateur)

Site	Pays	Remis par	Attribution culturelle	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
La Cadena	Equateur	M. Reindel	Dév. Rég.	CDN1662b	34031	75030	350692	28418	7401	1250	373	7725	40	17	129	244	151
				CDN1667b	29750	68217	362673	31092	4878	854	314	4748	30	16	136	134	71
				CDN1962c	29629	68465	362527	30888	5017	840	322	4912	30	17	145	131	89
				CDN3071a	34076	76715	346327	28858	8676	1409	417	9450	46	19	132	307	201
				CDN3071b	27802	68099	363701	35034	3818	639	302	3713	24	13	185	87	68
				CDN3073a	29406	67875	363298	31678	4664	762	319	4559	30	16	147	122	76
				CDN5261	34658	77146	347379	28408	8318	1365	374	8578	44	17	126	282	172
				CDN5828	28769	68312	363598	34168	3703	683	308	3601	22	15	167	81	64
				CDN5838c	34446	77515	345202	27237	9602	1529	398	9692	45	17	123	307	171
				CDN5838e	28334	68285	364541	34033	3817	579	300	3611	24	15	172	89	55
Maria Olivia	Equateur	N. Guillaume Gentil	Dév. Rég.	S42	30343	67870	363423	31250	4479	789	309	4355	28	16	146	112	85
Rumicucho	Equateur	B. Bowser	Période Inca	RUM24	34270	74727	352396	29013	6850	1157	348	7112	39	16	130	225	151
				RUM27	27965	68837	364355	33946	3688	591	290	3547	24	14	173	85	65
				RUM28	31390	70486	360293	29956	5366	941	293	5302	32	16	135	159	87
				RUM29	30123	68170	364246	30829	4558	701	316	4456	32	16	148	118	80
				RUM33	28086	68421	364345	34406	3675	646	283	3407	23	14	161	79	56
La Chimba	Equateur	J. S. Athens	Formatif	CHB10*	26556	68871	362672	31827	5908	901	349	5464	33	19	163	176	77
Tababuella	Equateur	J. Echeverria	Dév. Rég.	TBB1*	27427	67640	363299	33114	4683	819	365	4759	29	14	169	111	76
				TBB2*	25764	68177	364049	33742	4604	743	344	4359	27	16	164	112	88
				TBB3	30197	68930	362126	30312	5494	803	302	4896	29	15	147	157	85
				TBB4	29231	67661	363698	31722	4542	807	320	4509	28	17	150	118	85
				TBB5	26981	67222	364126	31603	5936	882	369	5463	33	21	185	176	95
				TBB6	29307	68723	362939	30169	5492	837	309	4823	31	17	139	170	79
				TBB7	33610	75490	349371	29193	7854	1391	384	8387	44	17	142	256	179
				TBB8	26525	66421	365422	33435	4838	762	350	4940	31	18	169	113	97
				TBB9	26807	67135	363576	33309	5441	887	353	5433	31	16	160	140	100
				TBB10	27125	66232	365530	32943	4861	821	339	4787	29	16	162	127	90

Tableau A.III.1.2. Mesures PIXE sur les pièces archéologiques d'Equateur et de Colombie (teneurs en ppm élément).  
Attributions culturelles : Dév. Rég. : Développements Régionaux ; Form. : Formatif.  
\* : Signale les pièces analysées de façon non-destructive.

Site	Pays	Remis par	Attribution culturelle														
			Formatif	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
Maria Cecilia	Equateur	M. Villalba	Formatif	SOL1*	26530	67684	364179	33168	4682	842	334	4764	29	18	156	113	74
				SOL2*	26471	67475	363859	34179	4606	831	332	4796	30	16	159	108	78
				MCLa	29881	67601	363741	31154	4643	762	321	4457	28	18	150	111	72
				MCLb	29060	67684	363434	32591	4350	824	313	4610	27	14	152	111	68
				MCLd	29385	68728	362043	31402	4963	909	323	4951	29	15	153	135	82
				MCLe	34691	77341	346531	28475	8428	1443	388	8799	45	17	127	283	169
Los Músculos (104)	Equateur	M. Villalba	Formatif	P104a	29831	69328	361206	30714	5528	843	329	5255	32	15	135	150	90
14 Diciembre (122)	Equateur	M. Villalba	Dév. Rég. ?	P122a	29038	68130	363201	31108	5016	823	329	4982	30	17	158	139	83
Ministerio Salud (129)	Equateur	M. Villalba	Formatif	P129a	30796	68438	362261	30645	4808	842	323	4880	30	16	150	133	73
San José (140)	Equateur	M. Villalba	Formatif	P140a	30267	68883	360717	31140	5566	909	340	5517	34	15	146	155	85
Ontaneda (145)	Equateur	M. Villalba	Formatif	P145a	27843	68509	362123	33667	4868	864	327	5013	32	15	156	141	79
Huaca Rumi (156)	Equateur	M. Villalba	Intégration ?	P156a	29338	68483	362365	31997	4753	850	329	4913	29	16	152	127	92
				P156d	28825	68031	363412	32204	4683	785	320	4624	27	16	152	112	80
				P156e	28116	68061	363897	34470	3785	606	315	3722	22	17	186	84	72
Las Mercedes (23)	Equateur	M. Villalba	Formatif	P23a	30869	69411	361124	31106	5140	773	327	4674	32	15	133	164	92
Osorio Alto (31)	Equateur	M. Villalba	Intégration ?	P31a	30416	67903	362262	31289	5178	882	322	5049	30	16	137	132	80
La Libertad	Equateur	K. Stobert	Dév. Rég.	L1B1*	24737	68160	364497	36609	3861	683	319	3802	27	14	205	91	70
				L1B2	28165	68085	363934	34584	3818	614	320	3826	23	14	173	88	59
				L1B3	28342	68297	363423	34835	3805	633	298	3602	23	13	175	87	69
				L1B4	28391	68572	363066	34585	3799	622	313	3775	24	14	178	87	65
				L1B5	29024	68055	363781	34197	3776	650	306	3707	24	16	179	91	65

Tableau A.III.1.2. Suite.



Site	Pays	Remis par	Attribution culturelle	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
La Cantera	Equateur	M. Guinea	Formatif/Dév. Rég.	EO-1	29954	68261	362991	30789	4873	803	318	4775	29	15	146	133	83
				EO-2	29521	68388	362747	31076	5023	839	322	4850	30	16	145	128	87
				EO-3	30345	68635	362432	30128	5018	874	330	5010	32	16	143	135	86
				EO-4	30394	68427	362204	30316	5300	862	330	5020	31	15	146	136	90
				EO-5*	27638	67394	363151	32834	5496	923	346	5375	34	17	159	148	106
				EO-6*	29764	67889	362733	31263	5066	874	321	4777	31	17	147	124	75
				EO-7	29525	68660	362751	31650	4276	813	328	4800	26	15	159	116	74
				EO-8	28932	67532	364074	32013	4403	782	331	4577	30	17	160	117	78
				EO-9	30356	69313	360869	30905	5407	892	314	5359	32	16	133	152	82
				EO-10	28702	67594	363775	32779	4509	733	322	4467	29	15	143	110	73
La Propicia	Equateur	M. Guinea	Dév. Rég.	EO-11	29310	67993	362533	32799	4635	821	306	4790	29	17	154	116	83
				EO-12	29418	67900	363737	31434	4621	803	324	4353	28	16	153	117	83
				EO-13	29804	68245	362786	30860	4967	816	325	4902	31	17	155	131	92
				EO-14	29789	68216	362962	30732	4848	812	329	4914	32	17	156	127	81
				EO-15	29497	68341	362712	31151	5027	826	324	4910	30	16	137	135	83
Atacames	Equateur	M. Guinea	Intégration	EO-15	29589	67562	363559	31619	4700	823	322	4623	30	16	155	128	80
				LT1	29937	68395	362384	31043	4894	800	328	4975	30	16	149	131	77
				LT2	30210	68540	362050	30690	5328	876	330	5121	30	17	144	143	82
				LT3	29578	67828	363519	31830	4490	798	320	4485	27	16	151	113	89
				LT4	28434	67924	363780	34597	3899	624	320	3698	24	16	175	86	60
				LT5	35339	77295	346814	28229	8588	1483	373	8513	41	18	125	284	158
				LT6	30202	67915	363072	31109	4812	780	321	4631	29	16	145	120	80
				LT7	29336	67775	363354	32315	4499	739	326	4536	29	17	153	109	84
La Tolita-Cancha H9	Equateur	A. Yopez	Dév. Rég.	LT8	29627	67993	363137	31137	4890	804	327	4874	31	17	149	128	74
				LT9	29264	67477	363847	32010	4541	800	327	4537	29	16	147	112	73
				LT10	29234	67436	363904	31692	4653	772	334	4759	31	17	164	126	74
				LT11	29798	68471	362247	30974	4896	834	328	4982	33	16	153	137	85
				LT12	29933	68110	362961	31281	4546	783	317	4586	30	16	162	116	77
				LT13	29437	68302	362392	31303	4947	848	321	4952	31	16	150	132	81
				LT14	30448	68189	361860	30836	5192	888	313	5016	30	16	146	135	83
				LT15	30108	68384	361956	30969	5015	885	333	5205	32	15	150	133	82
				LT16	29504	67803	363353	31495	4577	775	329	4728	31	15	166	124	84
				LT17	29703	67797	363575	31537	4520	801	327	4603	30	15	156	110	80

Tableau A.III.1.2. Suite.

Site	Pays	Remis par	Attribution culturelle	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
La Tolita-Walberto	Equateur	A. Yepez	Dév. Rég.	WLB1	29722	67647	363457	31666	4697	778	323	4596	31	16	153	118	80
				WLB2	29549	68248	362540	31791	4960	815	328	4932	30	15	149	130	87
				WLB3	29133	67372	364278	31917	4435	732	316	4639	31	18	165	118	80
				WLB4	30051	67903	363071	31414	4686	816	322	4545	30	16	142	118	87
				WLB5	30431	68725	361998	30436	5139	868	326	5048	30	17	144	135	89
				WLB6	29819	68480	362021	31126	5103	891	321	4989	30	18	155	136	94
				WLB7	34934	77451	346582	27809	8661	1458	380	8645	42	18	124	298	177
				WLB8	34976	76563	347926	28305	8084	1348	382	8333	40	16	127	277	166
Inguapi	Colombie	J. -F. Bouchard	Dév. Rég.	I1	30336	68254	362760	30534	4900	825	318	4765	29	16	138	129	82
				I2	28811	67888	363902	34284	3811	634	303	3630	23	15	173	91	68
				I3	28801	68208	363528	34241	3873	647	298	3648	25	15	176	91	64
El Morro	Colombie	J. -F. Bouchard	Dév. Rég.	ELMO1*	26514	68913	363481	35106	3804	726	330	4126	26	16	191	89	61
				ELMO2*	26680	68678	363658	35160	3840	687	325	3998	26	15	190	88	61
San Vicente de las Vargas	Colombie	J. -F. Bouchard	Dév. Rég.	SVV*	28149	68435	360900	32848	5162	913	344	5589	45	17	158	127	82
El Esfuerzo	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	ESF*	28458	67734	363508	31323	5172	846	322	4862	31	15	149	137	87
Exporcol	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	EXP*	28588	68358	363160	31209	5558	754	321	4752	32	16	159	168	78
La Cortadura	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	CTD*	28514	68135	362018	32258	5081	836	345	5427	33	17	162	140	88
La Esperanza	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	PRZ1*	29221	68049	362837	31672	4947	789	329	4946	33	16	153	133	87
				PRZ2	24664	64603	365745	36101	4370	1155	136	6114	33	15	163	105	115
La Remigia	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	RMGa	24588	64918	365019	36388	4392	1109	131	5975	30	15	152	97	115
				RMGb	30470	68860	360879	30437	5157	798	333	5301	33	17	157	148	93
				RMGc	29854	68261	362238	31327	4868	898	321	5022	31	17	152	133	73
				RMGd*	28682	67464	363507	31921	4849	838	345	5159	32	17	155	134	88
La Magnolia	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	MGN	30038	68214	362747	31462	4769	837	322	4800	30	16	149	127	88

Tableau A.III.1.2. Suite.

Site	Pays	Rennis par	Attribution culturelle	Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr				
La Miranda	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	MIRA	29756	68147	363471	31611	4341	746	322	4415	29	16	148	109	79				
				MIRb	30466	69118	360972	30625	5517	877	328	5024	31	17	147	153	87				
				MIRc	29701	68276	362939	30935	5070	846	336	4979	33	18	155	134	80				
				MIRd	30038	68451	362579	30449	5055	835	318	4928	30	15	146	139	82				
				MIRe	29713	68080	362686	31691	4807	802	332	4874	30	17	155	130	81				
				MIRf	29596	68247	363234	31128	4715	779	329	4722	30	18	147	121	85				
				MIRg	30508	69326	361016	30352	5568	926	348	5564	33	16	149	147	88				
				MIRh	30527	67774	363083	30933	4895	806	317	4881	30	16	152	140	78				
				MIRi	30338	68107	362817	30762	4999	804	319	5076	30	16	147	139	81				
				MIRj	30496	68785	361667	30449	5333	905	322	5459	33	16	150	153	94				
San Luis	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	MIRk	24852	64803	365655	35656	4377	1190	134	6061	29	15	157	94	112				
				SLS1	29694	68149	362616	31855	4805	786	310	4656	30	16	140	124	68				
La Cocotera	Colombie	D. Patiño	Dév. Rég.	SLS2	31187	69325	360473	30476	5282	892	329	5414	32	15	146	155	100				
				COCO	31156	69887	359815	30095	5427	962	329	5501	32	15	131	157	84				
San Isidro	Colombie	C. Gnecco	Paléo-indien	ISI3a	28384	67322	363661	35435	4060	535	261	3880	23	15	175	79	69				
				ISI3b	28821	67571	363350	34812	4042	595	262	4013	23	15	171	78	81				
				ISI3c	28697	67487	363592	34979	4012	557	271	3977	25	16	173	85	77				
				ISI3d	28171	67354	363260	35244	4191	623	276	4139	23	16	179	86	72				
				ISI4	28246	67530	363604	35443	3999	561	263	3936	23	16	176	79	69				
				ISI5	27618	67013	363716	36047	4189	621	279	4160	23	15	187	81	75				
				ISI6	28505	67325	363502	34874	4091	620	281	4229	25	18	186	86	77				
				La Elvira	Colombie	C. Gnecco	Paléo-indien / Form.	ELV5	29052	67346	363129	35229	4042	618	273	4003	24	17	176	84	81
								ELV6	28431	67591	363467	35346	4147	560	258	3830	22	16	166	77	77
				El Pital	Colombie	H. Salgado	Dév. Rég. / Int.	ELP11	28442	67465	363648	35184	4064	565	266	3888	23	18	174	81	64
ELP12	28364	67458	363576					35274	4030	625	262	3967	24	17	173	84	74				
Cajibío	Colombie	M. Lahitte	Formatif	CLB1	27860	66701	364333	35667	4241	611	287	4215	25	16	166	79	73				
				CLB2	26439	66967	363851	36656	4084	577	271	4056	23	17	189	76	68				

Tableau A.III.1.2. Suite.

Site	Pays	Remis par	Attribution culturelle		Référence	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Ga	Rb	Sr	Zr
La Colonia	Colombie	M. Lahitte	Formatif	CLN1	28576	67070	363812	35455	4138	588	270	4033	22	16	170	80	76	
					28207	67195	363635	35447	4105	618	267	4067	24	17	177	79	72	
					28604	67060	363182	35656	3999	591	273	4050	24	17	179	80	61	
Colina de las Piedras	Colombie	M. Lahitte	Formatif	PDR1	28125	66946	363663	35748	4092	592	269	4062	23	18	177	87	68	
				PDR2	28090	67102	364095	35465	4149	608	278	4094	25	17	190	85	76	
La Balsa	Colombie	M. Mendez	Formatif	BLS1	27077	66562	364304	36135	4301	599	285	4118	23	16	177	67	72	
				BLS2	27806	67151	363662	35556	4085	607	266	4051	22	16	183	81	70	
La Balsa II	Colombie	M. Lahitte	Formatif	BLSIII	28424	66711	364267	35373	4174	634	273	3974	23	15	180	73	67	
				BLSII2	27955	67027	363408	35791	4113	577	269	4028	23	16	181	76	69	
Bello Horizonte (Loc. 1)	Colombie	O. Dorighe	Formatif	BHOLI1	28571	67375	363490	35171	4099	570	254	3908	23	16	172	75	72	
				BHOLI3*	26257	66781	364266	36015	4135	596	286	4196	24	17	180	80	74	
				BHOLI4	28413	67364	363613	35414	4067	576	267	4008	23	17	177	80	73	
Bello Horizonte (Loc. 4)	Colombie	O. Dorighe	Formatif	BHOLIV1*	26392	67068	364381	36120	4042	570	256	3891	22	15	175	75	63	
				BHOLIV2*	25840	68047	362835	36491	4180	675	288	4488	25	18	201	85	81	
				BHOLIV3*	24678	69948	361781	36585	4169	688	273	4062	23	17	177	75	59	
Bello Horizonte (Loc. 8)	Colombie	O. Dorighe	Formatif	BHOLVIII1	25298	66921	364713	36425	4006	604	276	4191	24	18	213	88	76	
				BHOLVIII2	24177	67515	364531	36043	4098	582	283	4281	24	17	194	86	75	

Tableau A.III.1.2. Suite.

## Annexe III.2.

### Données ICP-AES et ICP-MS

#### Remarque

Pour l'ensemble des tableaux le type de protocole expérimental utilisé en ICP-MS (voir II.2.3.) est précisé en tête de colonne sous la référence de chaque échantillon analysé, soit :

- 1 : Traces et terres rares sans spike Tm, sans séparation
- 2 : Traces sans spike Tm ; terres rares séparées avec spike Tm
- 3 : Traces et terres rares avec spike Tm

## A.III.2.1. Equateur et Colombie

Source	Callejones								
	Référence	CAL102	CAL103	CAL C	CAL F	OYA1	OYA2	OYA 3	OYA 4
	Protocole	2	2	2	2	3	3	2	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,55	14,48	14,37	14,37	13,07	12,95	11,94	13,33	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,33	1,32	1,35	1,50	0,73	0,83	0,82	1,31	
MnO	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,05	0,05	0,06	
MgO	0,24	0,27	0,25	0,48	0,11	0,13	0,09	0,25	
CaO	1,25	1,35	1,31	1,31	0,86	0,94	0,83	1,23	
Na <sub>2</sub> O	4,38	4,87	4,56	4,60	4,17	4,18	4,02	4,43	
K <sub>2</sub> O	3,77	3,73	3,61	3,50	3,81	3,66	3,34	3,06	
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,21	0,23	0,21	0,10	0,12	0,13	0,21	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,037	0,035	0,039	0,122	0,015	0,016	0,013	0,041	
Co	1,12	1,03	1,12	1,01	0,36	0,45	0,48	1,11	
Rb	128,45	127,58	124,81	121,37	132,94	134,60	144,30	129,36	
Sr	286,79	278,60	296,65	245,34	151,78	160,49	153,31	290,27	
Y	10,69	10,55	10,60	10,09	8,17	8,20	10,04	10,75	
Zr	181,66	176,73	181,74	158,93	77,61	92,73	97,67	183,21	
Nb	12,77	12,66	12,74	11,80	10,00	10,14	11,95	12,94	
Cs	5,21	5,33	5,11		10,15	10,04	7,51	5,30	
Ba	1143	1136	1142	1054	1025	1026	1107	1157	
La	31,074	31,410	31,326	29,923	25,040	25,486	28,275	31,645	
Ce	56,100	56,629	56,006	53,584	44,712	45,213	50,704	57,379	
Pr	5,928	5,949	5,770	5,541	4,648	4,680	5,278	6,003	
Nd	19,491	19,324	17,767	17,583	14,705	14,887	16,845	19,522	
Sm	3,154	3,084	2,521	2,605	2,300	2,265	2,641	3,117	
Eu	0,676	0,652	0,538	0,546	0,425	0,434	0,461	0,658	
Gd	2,143	2,112	1,798	1,838	1,863	1,881	1,877	2,133	
Tb	0,298	0,296	0,271	0,273	0,243	0,240	0,269	0,296	
Dy	1,567	1,579	1,516	1,496	1,256	1,249	1,460	1,571	
Ho	0,313	0,312	0,310	0,300	0,245	0,245	0,287	0,314	
Er	0,902	0,892	0,905	0,877	0,692	0,693	0,814	0,899	
Tm	0,143	0,143	0,144				0,131	0,148	
Yb	1,010	1,018	1,006	0,966	0,752	0,773	0,904	1,013	
Lu	0,162	0,161	0,163	0,157	0,118	0,124	0,142	0,161	
Hf	4,56	4,41	4,50	4,11	2,78	3,12	3,06	4,62	
Ta	1,00	1,00	0,99	1,02	1,09	1,10	1,09	1,01	
Pb	22,23	22,17	21,87	0,00	23,03	23,31	23,99	22,16	
Th	17,33	17,60	17,31	16,13	17,19	17,71	19,81	17,52	
U	6,70	6,89	6,69	6,64	8,28	8,39	8,59	6,84	

Tableau A.III.2.1.1. : Données analytiques pour les sources d'Equateur et de Colombie. (teneurs : majeurs en %, traces en ppm).

Mullumica												
	MUL A	MUL D	MUL I	MUL N	MCI012	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CSM1	CSM2
	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,42	13,78	12,90	12,85	14,32	12,61	12,61	13,10	12,37	13,53	12,77	14,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,88	0,75	1,04	1,16	0,68	0,68	0,87	0,69	1,07	0,79	1,17
MnO	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05
MgO	0,12	0,12	0,09	0,17	0,20	0,13	0,13	0,17	0,11	0,24	0,14	0,28
CaO	0,92	0,88	0,78	1,03	1,11	0,74	0,73	0,94	0,68	1,10	0,78	1,17
Na <sub>2</sub> O	4,04	4,12	3,50	4,45	4,07	4,03	3,79	4,32	3,76	4,33	4,11	4,40
K <sub>2</sub> O	3,76	4,04	4,48	3,66	4,44	4,07	4,38	3,71	4,40	4,00	3,78	3,90
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,12	0,12	0,15	0,19	0,10	0,10	0,14	0,10	0,19	0,11	0,20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,020	0,040	0,012	0,025	0,030	0,018	0,018	0,025	0,015	0,039	0,019	0,042
Co	0,70	0,55	0,50	0,65	0,86	0,38	0,38	0,59	0,37	0,84	0,45	0,98
Rb	137,29	141,68	140,20	126,51	133,18	136	137	130	143	125	133	125
Sr	199,83	151,83	150,63	180,72	244,16	126	125	176	122	227	143	249
Y	10,29	10,25	9,81	9,66	10,63	9,47	9,53	9,82	9,51	10,00	9,49	10,23
Zr	130,72	100,57	95,76	126,47	160	76,14	76,55	104	77,69	135	84,94	145
Nb	12,40	11,75	11,71	10,94	12,64	11,21	11,21	11,56	11,16	11,91	11,06	12,12
Cs	6,64		7,38	7,69	5,86	7,06	7,04	6,33	7,04	5,39	6,84	5,18
Ba	1116	1111	1085	996	1124	1032	1036	1028	1033	1047	1028	1049
La	29,083	27,620	28,160	27,525	30,563	28,576	28,348	30,375	28,495	30,173	28,506	28,979
Ce	52,875	49,666	50,575	49,160	54,872	51,456	51,242	54,860	51,441	54,229	51,248	55,146
Pr	5,521	5,122	5,185	5,076	5,699	5,293	5,237	5,590	5,282	5,563	5,225	5,641
Nd	18,015	16,074	16,029	15,981	17,818	16,507	16,207	17,361	16,370	17,458	16,337	17,607
Sm	2,994	2,424	2,441	2,452	2,709	2,470	2,402	2,548	2,431	2,514	2,421	2,551
Eu	0,566	0,429	0,420	0,494	0,539	0,430	0,423	0,485	0,418	0,528	0,441	0,542
Gd	2,048	1,816	1,724	2,059	1,891	1,821	1,723	1,894	1,792	1,827	1,751	1,829
Tb	0,286	0,259	0,259	0,273	0,279	0,259	0,260	0,274	0,261	0,267	0,256	0,276
Dy	1,503	1,417	1,406	1,468	1,518	1,431	1,404	1,477	1,411	1,475	1,405	1,545
Ho	0,299	0,278	0,284	0,286	0,305	0,286	0,276	0,292	0,286	0,302	0,281	0,306
Er	0,857	0,801	0,807	0,831	0,883	0,813	0,786	0,853	0,785	0,849	0,780	0,876
Tm	0,138		0,127		0,143	0,130	0,130	0,150	0,140	0,150	0,140	0,150
Yb	0,949	0,882	0,901	0,933	1,000	0,882	0,892	0,955	0,897	0,968	0,890	1,011
Lu	0,153	0,139	0,142	0,153	0,161	0,139	0,139	0,148	0,139	0,154	0,140	0,160
Hf	3,61	3,17	3,00	3,77	4,11	2,89	2,96	3,53	2,97	4,08	3,14	4,31
Ta	1,06	1,17	1,06	1,07	1,03	1,16	1,17	1,14	1,13	1,05	1,13	1,10
Pb	23,39	0,00	23,82	21,35	23,11	22,73	22,79	22,08	22,73	21,31	22,77	21,20
Th	19,05	20,08	19,76	15,93	18,21	20,14	20,36	19,63	20,27	18,20	19,88	18,32
U	8,00	9,05	8,43	7,12	7,35	8,80	8,85	8,23	8,79	7,42	8,66	7,45

Tableau A.III.2.1.1. : Suite.

	Quiscatola-Yanaurcu						Yurac Paccha	Potrerillos	El Tablón	Río Aliso
	COR B	QSC E	YAN H	QSEC 01	QSC 1	QSC 2	PAC M	POT G	TAB L	Río Aliso
	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,06	12,72	13,11	12,60	12,95	12,92	12,91	13,32	12,68	14,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	0,72	0,49	0,61	0,54	0,63	1,19	1,16	0,84	1,01
MnO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06	0,13
MgO	0,05	0,24	0,06	0,03	0,04		0,11	0,33	0,09	0,11
CaO	0,50	0,61	0,53	0,47	0,56	0,63	0,65	1,12	0,32	0,87
Na <sub>2</sub> O	4,04	3,79	4,33	4,00	3,75	3,71	4,29	4,02	4,40	4,54
K <sub>2</sub> O	4,34	4,21	4,75	4,44	4,39	4,28	3,73	3,39	3,61	4,27
TiO <sub>2</sub>	0,07	0,09	0,07	0,10	0,09	0,10	0,11	0,16	0,12	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,013	0,068	0,010	0,010	0,009	0,012	0,026	0,031	0,025	0,045
Co	0,10	0,15	0,13	0,15	0,16	0,25	0,33	1,42	0,15	0,25
Rb	154,11	166,95	156,13	179,82	176,66	166,51	133,15	128,89	141,79	124,85
Sr	74,22	81,43	75,98	87,73	87,71	111,00	87,09	165,91	22,31	176,55
Y	8,32	9,26	8,68	9,47	9,31	9,33	14,43	8,65	18,38	15,62
Zr	59,35	64,87	60,75	67,98	67,09	77,79	105,82	81,67	102,28	85,10
Nb	10,44	11,84	11,15	13,21	12,93	12,44	10,91	10,11	13,31	18,15
Cs	10,98	0,00	11,10	11,39	11,26	10,43	7,74	9,22	8,54	
Ba	843	878	822	955	947	1102	1135	1033	991	1209
La	16,364	16,523	16,139	17,585	17,074	23,806	32,395	25,291	19,577	20,689
Ce	31,127	31,464	30,606	33,501	32,734	42,677	60,784	45,592	40,849	41,207
Pr	3,184	3,258	3,157	3,504	3,410	4,308	6,472	4,730	4,650	4,509
Nd	10,061	10,038	9,780	11,037	10,657	13,392	21,017	15,259	15,642	14,781
Sm	1,775	1,769	1,750	2,096	2,009	2,296	3,469	2,361	3,191	2,821
Eu	0,271	0,283	0,238	0,336	0,325	0,392	0,458	0,452	0,326	0,579
Gd	1,347	1,384	1,356	1,570	1,546	1,634	2,855	2,054	2,824	2,421
Tb	0,209	0,215	0,175	0,236	0,231	0,237	0,404	0,252	0,470	0,387
Dy	1,271	1,250	1,280	1,318	1,312	1,319	2,271	1,339	2,761	2,296
Ho	0,257	0,258	0,257	0,268	0,267	0,269	0,459	0,259	0,569	0,464
Er	0,747	0,741	0,756	0,771	0,767	0,781	1,271	0,740	1,632	1,343
Tm	0,120	0,000	0,120	0,120	0,121	0,121				
Yb	0,855	0,842	0,861	0,873	0,872	0,879	1,311	0,782	1,705	1,439
Lu	0,133	0,132	0,136	0,136	0,137	0,140	0,201	0,123	0,258	0,230
Hf	2,47	2,29	2,48	2,40	2,46	2,61	3,58	2,82	3,63	3,12
Ta	1,29	1,55	1,32	1,33	1,32	1,25	0,93	1,07	1,03	1,30
Pb	25,19	0,00	25,66	27,12	27,41	26,38	21,42	21,95	21,45	27,36
Th	19,15	19,59	19,26	21,18	21,30	23,40	17,31	16,32	13,43	12,47
U	10,44	10,42	10,59	10,92	11,00	10,50	5,52	7,65	5,38	5,24

Tableau A.III.2.1.1. : Suite.

	Cotopaxi								Río Granates		
	Bigazzi <i>et al.</i> (1997)								GRT 1	GRT 3a	GRT 3b
	CTX 1	CTX 2	CTX 4	CTX45	CTX46	CTX67	CTX73	CTX92			
	2	2	2	3	3	3	3	3			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,02	14,16	13,97	13,45	13,96	12,71	14,37	14,60	12,72	12,82	12,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	1,13	1,17	0,95	1,12	1,56	1,01	1,71	0,79	0,82	0,87
MnO	0,06	0,06	0,05	0,09	0,07	0,05	0,06	0,08	0,04	0,04	0,04
MgO	0,21	0,21		0,19	0,21	0,08	0,22	0,43	0,08	0,08	0,12
CaO	1,17	1,08	1,08	1,11	0,95	0,79	1,35	1,81	0,68	0,72	0,72
Na <sub>2</sub> O	4,68	4,53	4,48	4,41	4,29	4,10	4,42	4,79	4,15	3,96	4,05
K <sub>2</sub> O	2,98	2,98	3,03	2,91	3,45	3,96	2,24	2,28	4,17	4,06	4,14
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,13	0,14	0,11	0,13	0,08	0,10	0,21	0,13	0,13	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,041	0,043	0,039	0,044	0,033	0,019	0,040	0,091	0,012	0,012	0,013
Co	0,63	0,65	0,65	0,28	0,14	0,24	0,48	0,87	0,35	0,40	0,52
Rb	77,86	78,58	80,17	111,10	139,44	142,75	71,45	67,29	134,70	133,77	133,46
Sr	268,82	271,27	276,02	209,76	177,12	133,45	254,64	311,12	175,32	190,55	182,92
Y	8,33	8,28	8,40	13,92	20,96	24,11	7,94	10,79	8,59	8,45	8,38
Zr	89,03	90,37	92,55	76,16	105,81	114,13	91,50	128,51	115,80	115,97	114,53
Nb	8,44	8,58	8,61	11,25	12,01	12,58	8,36	7,96	11,62	11,48	11,54
Cs	4,09	4,13	4,14						6,66	6,62	6,61
Ba	1063	1062	1070	903	1086	1091	921	878	1695	1703	1717
La	22,700	22,834	22,768	24,342	34,207	37,242	20,144	20,851	28,679	28,239	29,037
Ce	42,336	42,989	42,854	46,640	67,737	75,327	38,185	40,207	50,946	50,127	50,902
Pr	4,777	4,828	4,831	5,153	7,818	8,855	4,240	4,598	5,379	5,300	5,294
Nd	16,438	16,215	16,454	17,643	27,505	32,305	14,175	16,149	17,601	17,071	16,961
Sm	2,867	2,704	2,821	2,933	4,779	5,997	2,290	2,723	2,992	2,753	2,697
Eu	0,625	0,588	0,616	0,561	0,774	0,807	0,464	0,605	0,569	0,532	0,524
Gd	1,689	1,617	1,707	2,327	3,815	4,709	1,666	2,103	1,840	1,709	1,677
Tb	0,247	0,242	0,248	0,358	0,562	0,697	0,227	0,292	0,243	0,236	0,235
Dy	1,293	1,291	1,304	2,085	3,169	3,841	1,214	1,597	1,269	1,235	1,244
Ho	0,245	0,244	0,247	0,415	0,614	0,754	0,237	0,320	0,249	0,248	0,246
Er	0,656	0,660	0,679	1,147	1,696	2,007	0,619	0,909	0,716	0,707	0,714
Tm	0,102	0,097	0,100						0,114	0,116	0,115
Yb	0,660	0,664	0,672	1,189	1,654	1,885	0,668	0,976	0,834	0,826	0,835
Lu	0,107	0,108	0,108	0,190	0,253	0,276	0,105	0,155	0,139	0,139	0,137
Hf	2,67	2,71	2,73	2,62	3,86	4,47	2,88	3,49	3,43	3,35	3,42
Ta	0,72	0,72	0,72	1,08	0,96	0,95	0,77	0,62	0,92	0,92	0,92
Pb	16,66	16,71	16,63	26,21	29,81	28,54	18,06	15,53	27,50	27,27	27,42
Th	8,46	8,44	8,47	10,75	15,84	16,39	6,94	6,62	21,67	21,48	21,52
U	4,47	4,49	4,49	5,81	6,41	6,59	3,97	2,88	8,62	8,52	8,60

Tableau A.III.2.1.1. : Suite.

	Río Hondo				Río Negro				"Calite"			
	HON 2a	HON 2b	HON 2c	HON 2f	RNEG a	RNEG b	RNEG c	RNEG d	CC 1	CC 2	BA 1	BA 2
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,54	12,43	12,35	12,43	12,44	12,45	12,38	12,42	12,50	12,21	12,25	12,34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,60	0,60	0,61	0,59	0,58	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,58
MnO	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
MgO	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
CaO	0,60	0,59	0,60	0,59	0,59	0,60	0,60	0,60	0,61	0,59	0,60	0,60
Na <sub>2</sub> O	3,58	3,71	3,77	3,84	3,62	3,60	3,52	3,64	4,00	3,80	3,60	3,65
K <sub>2</sub> O	4,30	4,31	4,42	4,40	4,65	4,60	4,57	4,75	4,51	4,24	4,22	4,13
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,0031	0,0023	0,0018	0,0022	0,0027	0,0033	0,0026	0,0033	0,0023	0,0026	nm	0,0019
Co	0,24	0,21	0,21	0,23	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21
Rb	175,98	179,05	177,17	184,91	178,81	178,38	175,63	173,65	177,37	177,99	179,06	175,78
Sr	82,21	82,21	82,48	84,34	80,82	83,75	84,81	86,30	80,49	80,72	81,21	85,91
Y	8,03	8,20	8,15	8,16	8,11	8,13	8,16	8,11	8,07	8,11	8,21	8,18
Zr	81,55	81,43	81,36	83,86	80,22	82,05	82,34	83,13	80,22	80,07	80,98	83,51
Nb	11,20	11,26	11,22	11,36	11,11	11,12	11,31	11,18	11,24	11,23	11,27	11,31
Cs	10,08	10,37	10,26	10,53	10,48	10,29	10,13	10,03	10,33	10,35	10,40	10,10
Ba	511,18	500,83	511,20	492,73	480,37	533,46	574,22	613,26	484,39	477,16	484,97	583,84
La	25,051	25,390	25,813	25,414	25,979	25,029	26,191	25,110	25,661	25,089	24,963	24,966
Ce	42,741	43,395	43,921	43,683	44,290	42,921	44,415	43,577	43,590	43,229	42,575	43,154
Pr	4,240	4,294	4,389	4,454	4,362	4,345	4,368	4,429	4,225	4,319	4,243	4,362
Nd	13,037	13,115	14,030	14,128	13,009	13,781	12,943	14,043	12,764	13,314	12,888	13,902
Sm	2,038	2,050	2,319	2,379	1,999	2,262	1,917	2,369	1,924	2,053	2,007	2,313
Eu	0,296	0,299	0,346	0,355	0,292	0,334	0,280	0,359	0,281	0,297	0,290	0,348
Gd	1,326	1,333	1,538	1,553	1,309	1,473	1,269	1,521	1,289	1,324	1,306	1,493
Tb	0,195	0,191	0,208	0,207	0,193	0,205	0,187	0,203	0,191	0,195	0,191	0,206
Dy	1,079	1,069	1,122	1,110	1,064	1,104	1,054	1,109	1,080	1,093	1,059	1,124
Ho	0,225	0,223	0,228	0,229	0,220	0,224	0,217	0,225	0,221	0,223	0,219	0,225
Er	0,675	0,671	0,694	0,666	0,684	0,663	0,667	0,673	0,683	0,668	0,673	0,681
Tm	0,112	0,113	0,112	0,110	0,112	0,112	0,114	0,113	0,112	0,112	0,116	0,113
Yb	0,852	0,854	0,870	0,873	0,863	0,850	0,842	0,849	0,850	0,862	0,856	0,856
Lu	0,143	0,143	0,146	0,147	0,144	0,145	0,143	0,144	0,146	0,144	0,145	0,144
Hf	3,02	2,98	2,97	2,99	2,98	3,02	2,97	3,02	2,99	2,94	3,01	3,02
Ta	0,99	0,99	1,02	1,05	0,97	0,96	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,97
Pb	31,06	31,26	31,00	30,72	30,30	31,12	31,30	30,73	31,13	31,59	31,54	31,14
Th	27,52	27,56	27,38	27,41	27,66	27,58	27,13	27,01	27,42	27,50	27,71	27,28
U	12,39	12,46	12,43	12,31	12,51	12,32	12,16	12,08	12,43	12,38	12,46	12,21

Tableau A.III.2.1.1. : Suite.

Référence Protocole	WLB5 3	WLB6 2	P104a 3	MIRd 3	MCLa 3	LT6 3	EO-2 3	EO-14 3	CDN 1662b 3	CDN 1667b 3	CDN 3073a 3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,98	13,70	12,91	11,76	13,39	15,27	12,46	12,57	14,01	12,90	12,32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	0,83	0,85	0,81	0,72	1,42	0,81	0,82	1,22	0,75	0,70
MnO	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05
MgO	0,11	0,09	0,12	0,11	0,10	0,34	0,10	0,15	0,22	0,10	0,09
CaO	0,84	0,78	0,84	0,79	0,74	1,40	0,81	0,88	1,13	0,74	0,69
Na <sub>2</sub> O	4,12	3,98	4,19	3,97	3,99	4,75	4,11	4,15	4,57	4,08	4,03
K <sub>2</sub> O	3,40	3,73	3,39	3,08	3,40	2,90	3,62	3,15	3,13	3,93	3,69
TiO <sub>2</sub>	0,11	0,12	0,11	0,10	0,10	0,20	0,10	0,11	0,18	0,10	0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,015	0,054	0,015	0,015	0,014	0,041	0,016	0,014	0,034	0,013	0,014
Co	0,37	0,39	0,36	0,30	0,27	1,00	0,29	0,26	0,79	0,30	0,26
Rb	132,51	135,21	126,81	127,37	133,67	111,12	129,96	129,93	117,56	128,59	132,82
Sr	128,55	122,47	140,36	127,50	112,37	268,17	120,21	115,10	237,58	120,24	106,15
Y	9,35	9,63	9,48	9,48	9,64	10,15	9,50	9,57	10,22	9,36	9,53
Zr	88,25	83,09	97,44	87,86	86,51	180,42	87,52	84,56	169,69	85,15	82,60
Nb	10,63	10,55	11,46	10,10	11,34	11,32	10,80	10,41	11,60	10,82	10,73
Cs	9,05										
Ba	992,24	1034,13	956,59	945,55	958,46	979,02	959,43	940,14	974,92	951,24	942,54
La	26,592	27,075	26,712	26,551	26,142	28,699	26,528	25,831	28,704	26,133	25,342
Ce	47,564	48,919	47,909	47,777	47,849	52,446	48,374	47,121	51,773	47,100	46,931
Pr	4,921	5,056	4,947	4,895	4,910	5,451	4,970	4,814	5,353	4,890	4,819
Nd	15,528	15,919	15,879	15,782	15,572	17,576	15,820	15,551	17,006	15,763	15,305
Sm	2,395	2,470	2,467	2,384	2,440	2,567	2,463	2,404	2,599	2,431	2,409
Eu	0,425	0,415	0,401	0,390	0,373	0,532	0,372	0,375	0,516	0,376	0,366
Gd	1,956	1,792	1,795	1,711	1,729	1,941	1,736	1,751	1,874	1,702	1,725
Tb	0,270	0,258	0,248	0,245	0,252	0,262	0,260	0,261	0,269	0,253	0,255
Dy	1,392	1,420	1,405	1,386	1,410	1,506	1,415	1,416	1,527	1,417	1,404
Ho	0,275	0,280	0,277	0,276	0,281	0,299	0,275	0,280	0,300	0,280	0,272
Er	0,772	0,792	0,745	0,785	0,790	0,860	0,771	0,802	0,866	0,780	0,785
Tm											
Yb	0,853	0,873	0,872	0,875	0,848	0,948	0,863	0,869	0,975	0,853	0,870
Lu	0,142	0,137	0,139	0,146	0,139	0,163	0,135	0,137	0,159	0,136	0,136
Hf	3,09	2,74	3,22	3,06	3,06	4,79	3,06	3,00	4,54	3,03	2,97
Ta	1,12	1,00	1,18	0,96	1,12	1,00	1,06	1,02	1,04	1,10	1,12
Pb	22,52	0,00	26,34	27,19	27,61	24,11	27,28	27,19	24,68	26,91	27,14
Th	17,06	19,16	16,61	16,92	17,15	14,40	17,06	17,08	14,97	16,63	16,95
U	7,91	8,74	7,73	7,90	8,09	5,97	7,95	8,05	6,39	7,78	8,08

Tableau A.III.2.1.1. : Données analytiques pour les artefacts d'Equateur et de Colombie. Les références d'échantillon sont explicitées dans le tableau A.III.1.2. (teneurs : majeurs en %, traces en ppm).

## A.III.2.2. Proche-Orient

Les données obtenues dans le cadre du DEA de P. Martinetto sont celles obtenues avec le protocole numéro 1.

Source Affleurement Référence Protocole	Göllü Dag									Nenezi Dag NZD 1
	Kayirli Est						Kömürcü			
	P35-18B1	P35-18B2	P35-18B3	P35-18B4	P35-18B5	Ka Te a	KOM 7	KOM 11	KOM 17	
3	3	3	3	3	1	2	1	2	3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,25	12,04	12,46	12,15	11,67	12,66	12,29	12,47	12,43	13,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,95	0,91	0,92	0,86	0,91	0,76	0,95	0,76	1,32
MnO	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,08
MgO	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,18	0,04	0,20	0,04	0,15
CaO	0,44	0,45	0,45	0,44	0,43	0,30	0,38	0,40	0,41	1,08
Na <sub>2</sub> O	4,09	4,06	4,40	4,35	4,22	3,81	3,81	3,82	3,76	4,66
K <sub>2</sub> O	3,71	3,92	3,94	4,30	3,97	4,70	4,26	4,53	4,61	3,93
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		0,04		0,04	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,007	0,007	0,007	0,008	0,006		0,01		0,01	0,021
Co	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10		0,12		0,13	0,55
Rb	186,92	186,08	185,69	184,94	185,61	158	192	153	183	158,92
Sr	9,05	8,94	8,95	8,85	8,93	8,7	10,33	11,6	13,2	92,82
Y	23,60	23,52	23,27	23,22	23,42	21	23,02	20	22,03	20,45
Zr	78,68	78,95	77,90	77,60	77,50	70	67,17	70	69,23	149,14
Nb	25,91	27,06	25,73	27,59	27,28	27,9	26,13	24,8	24,95	22,59
Cs						6,68	7,61	6,45	7,28	
Ba	100,24	98,06	98,35	97,21	97,35	98	109	155	163	541,48
La	22,811	21,520	21,509	21,437	21,331	22,5	23,525	22,7	24,097	38,018
Ce	43,895	41,838	42,412	42,100	42,589	42	46,196	42	46,610	65,771
Pr	4,367	4,226	4,225	4,182	4,228	4,04	4,578	3,85	4,599	6,250
Nd	13,350	12,926	12,971	12,903	12,990	12,59	13,828	12,53	13,750	18,948
Sm	2,718	2,658	2,650	2,660	2,706	2,61	2,708	2,47	2,653	3,007
Eu	0,132	0,128	0,123	0,124	0,129	0,13	0,128	0,14	0,161	0,548
Gd	2,809	2,714	2,744	2,759	2,766	2,66	2,597	2,57	2,549	2,952
Tb	0,484	0,491	0,477	0,486	0,487	0,47	0,497	0,46	0,466	0,454
Dy	3,141	3,110	3,067	3,151	3,151	2,99	3,098	2,8	2,932	2,782
Ho	0,674	0,677	0,673	0,676	0,674	0,65	0,683	0,64	0,639	0,599
Er	2,047	2,037	2,024	2,039	2,023	1,93	2,047	1,9	1,915	1,842
Tm						0,3	0,360	0,3	0,340	
Yb	2,285	2,272	2,250	2,241	2,279	2,06	2,353	2,07	2,235	2,144
Lu	0,364	0,360	0,356	0,356	0,362	0,31	0,365	0,31	0,340	0,354
Hf	3,14	3,23	3,18	3,18	3,26	2,85	3,08	2,74	3	4,34
Ta	2,33	2,61	2,37	2,65	2,67	2,72	2,45	2,11	2,31	2,05
Pb	28,55	26,10	26,39	26,23	26,42	18,1	22,02	18,5	21,75	32,30
Th	19,88	19,79	19,80	19,78	19,80	18,1	24,03	19,1	24,07	24,50
U	7,93	7,98	8,00	7,97	8,01	7,98	9,13	8,06	8,7	6,83

Tableau A.III.2.2.1. : Données analytiques pour les sources de Turquie. Partie 1, sources de Cappadoce (teneurs : majeurs en %, traces en ppm).

Source Affleurement Référence Protocole	Nemrut Dag					Bingöl			
	Flanc sud		Lac Yesil Golu		Caldeira	Orta Duz	Çavuslar	Catak	Ala Tepe
	ND sud1	ND sud2	ND YGL8	ND YGL9	ND AG36	Orta D	Çavuslar1	Ca 1	Ala Tepe1
	2	2	2	2	2	1	3	1	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,29	12,42	9,54	9,55	10,65	10,43	10,52	14,06	14,53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,59	3,68	7,22	7,14	4,50	4,74	3,76	2,13	1,96
MnO	0,07	0,07	0,17	0,17	0,10	0,09	0,0622	0,06	0,043
MgO	< 0,03	0,002	0,006	0,004	0,003	0,20	0,0025	0,36	0,172
CaO	0,30	0,29	0,25	0,25	0,21	0,07	0,17	0,62	0,796
Na <sub>2</sub> O	5,30	5,01	5,46	5,32	4,95	5,29	5,26	4,34	4,99
K <sub>2</sub> O	3,92	4,11	3,96	4,00	4,45	4,08	4,23	5,15	4,53
TiO <sub>2</sub>	0,21	0,21	0,36	0,36	0,24		0,160		0,194
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01		0,006		0,028
Co	0,27	1,21	0,47	0,368	0,713		0,049	0,5	1,11
Rb	220	220	242	251,99	227	189	245,9	179	207,9
Sr	1,33	1,27	1,37	0,761	2,05	0,6	0,92	48,6	45,28
Y	127	126	176	174,15	148	136	148,66	29	30,40
Zr	1101	1089	1366	1554,22	1255	1355	1340	355	338,9
Nb	74,5	74,2	89,62	84,30	85,54	67,6	62,21	17,7	17,86
Cs	8,4	8,28	10,52	10,36	8,82	11,84	19,26	8,48	12,81
Ba	5,73	3,77	5,47	8,21	6,2	19	7,34	384	359,5
La	95,01	94,75	118,19	116,83	108,58	95,7	94,84	38,2	36,887
Ce	201,8	201,5	254,3	253,6	229,8	206	204,1	70	70,317
Pr	23,556	23,304	30,521	30,278	26,838	24,82	24,390	6,98	7,334
Nd	85,594	84,781	113,840	111,813	97,827	95,03	91,048	24,06	23,776
Sm	17,288	17,123	23,731	23,585	19,976	20,82	19,855	4,33	4,435
Eu	0,504	0,494	1,615	1,592	0,794	0,7	0,634	0,55	0,461
Gd	17,146	17,090	24,196	24,138	20,087	20,86	20,393	4,21	4,073
Tb	3,034	2,996	4,280	4,242	3,548	3,64	3,668	0,71	0,704
Dy	19,022	18,686	26,855	26,461	22,172	21,94	23,438	4,24	4,339
Ho	4,158	4,091	5,885	5,770	4,819	4,45	4,965	0,93	0,951
Er	12,004	11,849	16,685	16,421	13,817	12,7	14,505	2,9	2,876
Tm	2,070	2,037	2,803	2,766	2,380	1,77		0,45	
Yb	12,432	12,184	16,634	16,339	14,160	11,68	13,860	3,06	3,234
Lu	1,867	1,827	2,457	2,420	2,115	1,73	2,092	0,46	0,515
Hf	26,81	26,53	33,69	34,04	30,7	27,82	31,21	8,03	8,40
Ta	4,85	4,76	5,82	4,99	5,56	4,74	4,84	1,71	1,72
Pb	30,24	29,99	38,54	37,32	33,12	29,1	42,03	21,2	26,97
Th	32,01	31,8	34,83	33,64	34,61	28,5	33,35	23,8	25,51
U	10,25	10,14	11,72	11,68	11,3	12,96	12,66	9,26	8,64

Tableau A.III.2.2.1. : Données analytiques pour les sources de Turquie. Partie 2, sources de l'est turc. (teneurs : majeurs en %, traces en ppm).

Site Référence Protocole	Cheikh Hassan							
	CH76-1	CH76-2	CH76-3	CH93-1	CH93-2	CH93-3	CH93-4	CH93-5
	1	1	1	1	1	1	1	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,90	12,21	11,30	12,04	11,98	11,86	12,21	12,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,92	0,89	1,01	0,96	0,90	0,92	0,91
MnO	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07
MgO	0,23	0,19	0,21	0,22	0,19	0,20	0,19	0,19
CaO	0,66	0,41	0,07	0,20	0,41	0,51	0,31	0,31
Na <sub>2</sub> O	3,67	3,71	3,47	3,83	3,50	n. m.	3,70	3,79
K <sub>2</sub> O	4,56	4,57	4,56	4,44	4,30	4,49	4,56	4,63
TiO <sub>2</sub>								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Co	0,30	0,31	0,32	0,32	0,31	0,31	0,30	0,36
Rb	179,82	178,78	181,86	178,63	186,88	179,90	184,17	183,23
Sr	12,95	12,75	13,29	15,68	9,81	13,38	11,77	13,19
Y	23,11	22,88	23,55	22,88	24,75	23,37	23,83	24,04
Zr	78,74	77,62	80,44	78,38	78,13	79,27	78,25	80,80
Nb	24,35	24,50	24,23	24,35	25,33	23,90	24,79	24,44
Cs	7,55	7,49	7,66	7,54	8,03	7,59	7,77	7,67
Ba	172,47	161,76	172,79	173,56	109,32	168,55	145,00	167,51
La	23,625	23,545	25,310	23,942	23,213	23,852	23,628	24,132
Ce	44,610	43,838	46,802	44,556	44,133	44,966	44,163	45,108
Pr	4,265	4,143	4,484	4,267	4,225	4,270	4,232	4,317
Nd	13,536	13,490	14,316	13,614	13,741	13,937	13,605	13,775
Sm	2,820	2,896	3,002	2,842	2,950	2,975	2,995	3,026
Eu	0,167	0,154	0,168	0,167	0,116	0,160	0,142	0,158
Gd	3,153	3,195	3,268	3,272	3,247	3,137	3,212	3,257
Tb	0,488	0,486	0,506	0,491	0,514	0,487	0,498	0,501
Dy	3,147	3,069	3,223	3,111	3,353	3,194	3,196	3,286
Ho	0,637	0,625	0,651	0,627	0,683	0,648	0,657	0,662
Er	2,104	2,059	2,157	2,067	2,270	2,138	2,153	2,257
Tm	0,350	0,330	0,360	0,330	0,380	0,350	0,340	0,380
Yb	2,313	2,225	2,351	2,249	2,469	2,337	2,327	2,459
Lu	0,354	0,341	0,369	0,348	0,385	0,364	0,355	0,378
Hf	2,95	2,88	3,01	2,91	3,03	2,97	2,98	3,09
Ta	2,28	2,35	2,25	2,27	2,37	2,21	2,31	2,26
Pb	20,95	21,17	21,29	21,47	21,69	21,44	21,49	21,76
Th	22,40	22,00	23,46	22,69	22,68	22,83	22,45	23,05
U	8,01	8,06	8,14	8,09	8,63	8,21	8,22	8,28

Tableau A.III.2.2.1. : Données analytiques pour les pièces archéologiques de Syrie.  
(teneurs : majeurs en %, traces en ppm).

D'jade												
	DJ93-1	DJ93-2	DJ93-3	DJ93-4	DJ95-1	DJ95-10	DJ95-12	DJ95-13	DJ95-14	DJ95-15	DJ95-16	DJ95-17
	3	3	3	3	1	1	3	3	3	3	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,57	12,90	12,82	12,50	12,37	12,01	12,19	12,63	12,86	12,35	11,63	12,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	0,87	0,91	0,87	0,90	0,90	0,95	0,92	0,89	0,91	0,88	0,89
MnO	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
MgO	0,04	0,04	0,04	0,03	0,15	0,17	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04
CaO	0,45	0,45	0,41	0,44	0,37	0,11	0,44	0,44	0,46	0,44	0,44	0,45
Na <sub>2</sub> O	3,99	3,95	3,96	4,17	3,71	3,66	4,04	3,97	4,30	4,10	3,77	4,36
K <sub>2</sub> O	4,67	4,19	4,00	4,25	4,61	4,55	4,13	4,02	4,16	4,16	3,53	4,02
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,05	0,05	0,05			0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,005	0,006	0,007	0,004			0,006	0,007	0,005	0,003	0,035	0,006
Co	0,09	0,13	0,14	0,11	0,32	0,33	0,09	0,11	0,10	0,11	0,10	0,12
Rb	183,12	180,99	205,70	188,76	192,23	181,51	186,11	178,24	183,92	190,43	193,91	188,08
Sr	9,03	12,46	9,75	9,07	9,53	13,09	8,59	11,99	12,12	11,26	9,26	11,38
Y	23,20	21,88	24,44	22,91	25,43	23,90	23,36	22,08	22,29	22,91	23,39	22,74
Zr	78,21	78,25	80,90	75,81	79,98	80,29	77,81	80,88	79,28	79,53	77,65	78,87
Nb	26,22	25,72	27,51	26,41	25,67	24,18	26,52	25,69	25,34	26,18	27,35	25,85
Cs					8,25	7,58						
Ba	96,98	164,24	112,60	104,93	105,48	170,20	91,60	164,76	162,91	136,80	102,69	144,94
La	21,362	22,283	23,273	22,797	23,725	23,925	21,220	22,469	22,691	22,481	21,950	22,933
Ce	41,968	43,019	44,609	43,302	45,028	44,759	42,284	43,356	43,046	43,276	42,604	43,959
Pr	4,200	4,294	4,415	4,366	4,316	4,229	4,224	4,329	4,290	4,292	4,286	4,388
Nd	13,020	13,299	13,664	13,209	14,042	13,591	12,916	13,183	13,279	13,073	13,218	13,226
Sm	2,713	2,614	2,749	2,641	3,037	2,898	2,689	2,652	2,624	2,694	2,698	2,661
Eu	0,127	0,136	0,121	0,110	0,120	0,155	0,124	0,162	0,136	0,130	0,121	0,125
Gd	2,675	2,384	2,659	2,465	3,391	3,251	2,735	2,672	2,489	2,421	2,499	2,459
Tb	0,482	0,447	0,506	0,475	0,537	0,497	0,489	0,469	0,451	0,452	0,479	0,466
Dy	3,130	2,899	3,113	3,047	3,426	3,228	3,134	3,005	2,915	2,965	3,069	3,017
Ho	0,664	0,634	0,676	0,663	0,704	0,660	0,671	0,640	0,648	0,655	0,681	0,653
Er	2,024	1,936	1,999	1,985	2,329	2,250	2,045	1,929	1,916	1,928	2,016	1,969
Tm					0,390	0,370						
Yb	2,268	2,108	2,279	2,214	2,514	2,359	2,249	2,156	2,118	2,165	2,237	2,190
Lu	0,355	0,333	0,369	0,351	0,396	0,366	0,360	0,341	0,336	0,344	0,352	0,348
Hf	3,22	3,07	3,16	3,10	3,07	3,05	3,25	3,22	3,04	3,08	3,14	3,17
Ta	2,45	2,32	2,12	2,27	2,44	2,22	2,44	2,48	2,21	2,36	2,43	2,28
Pb	26,73	25,44	25,48	25,26	21,72	21,04	27,01	27,00	25,47	25,51	25,64	25,65
Th	19,83	19,64	19,88	19,26	22,94	22,64	19,87	20,56	19,35	19,32	19,24	19,46
U	8,16	7,60	8,02	7,88	8,76	8,13	8,21	7,76	7,56	7,74	7,99	7,84

Tableau A.III.2.2.1. : Suite.

D'jade											
	DJ95-18	DJ95-19	DJ95-20	DJ95-21	DJ95-22	DJ95-23	DJ95-7	DJ95-8	DJ95-9	DJ97-1	DJ97-10
	3	3	3	3	3	3	1	1	1	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,05	13,00	12,58	12,66	11,52	12,53	14,92	13,40	12,66	12,89	12,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	0,88	0,95	0,99	0,94	1,08	2,01	0,99	0,97	0,88	0,90
MnO	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,08	0,05	0,09	0,07	0,07	0,07
MgO	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,27	0,29	0,18	0,03	0,04
CaO	0,42	0,43	0,43	0,44	0,42	0,47	0,67	0,37	0,35	0,45	0,45
Na <sub>2</sub> O	4,08	4,29	3,95	4,05	4,03	3,87	4,53	3,68	3,81	4,38	4,36
K <sub>2</sub> O	3,91	3,90	4,38	4,51	4,30	4,65	5,17	4,45	4,62	3,88	3,93
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06				0,05	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,002	0,002	0,006	0,007	0,006	0,007				0,006	0,006
Co	0,10	0,09	0,12	0,10	0,14	0,11	1,35	0,30	0,33	0,11	0,09
Rb	194,52	193,29	196,98	192,18	200,49	178,03	215,00	182,84	182,61	196,03	178,60
Sr	8,27	8,11	12,83	8,72	9,50	12,00	44,60	11,80	13,01	9,93	12,11
Y	24,65	24,58	22,73	23,14	24,22	22,27	32,60	23,43	23,89	23,70	21,87
Zr	78,96	78,54	81,20	77,76	79,71	81,12	339,00	78,09	81,08	76,79	76,56
Nb	26,59	28,19	25,27	27,15	26,41	26,38	18,30	24,63	24,47	28,11	24,02
Cs							10,89	7,81	7,71		
Ba	75,23	75,01	176,42	95,47	108,28	165,00	377,00	144,78	174,09	77,18	153,56
La	21,637	21,476	23,483	21,704	22,524	22,931	39,270	23,609	24,440	22,144	22,585
Ce	42,639	42,155	45,579	42,700	43,594	44,674	72,710	44,888	46,029	42,675	43,595
Pr	4,254	4,198	4,496	4,247	4,387	4,389	7,310	4,302	4,393	4,268	4,359
Nd	13,136	12,958	13,657	13,118	13,245	13,334	25,230	13,895	14,140	13,325	13,231
Sm	2,756	2,701	2,630	2,712	2,730	2,667	5,020	3,112	3,209	2,767	2,580
Eu	0,116	0,118	0,150	0,127	0,113	0,157	0,520	0,153	0,159	0,108	0,137
Gd	2,815	2,830	2,473	2,710	2,601	2,655	5,160	3,141	3,258	2,615	2,468
Tb	0,503	0,494	0,467	0,484	0,490	0,460	0,760	0,502	0,511	0,485	0,451
Dy	3,212	3,194	2,922	3,132	3,135	2,980	4,670	3,214	3,288	3,115	2,918
Ho	0,688	0,695	0,628	0,674	0,661	0,647	0,960	0,669	0,659	0,693	0,631
Er	2,081	2,086	1,864	2,055	2,019	1,934	3,060	2,180	2,280	2,045	1,874
Tm							0,510	0,360	0,380		
Yb	2,335	2,341	2,115	2,254	2,277	2,173	3,390	2,372	2,409	2,263	2,113
Lu	0,363	0,363	0,343	0,357	0,355	0,337	0,540	0,363	0,379	0,360	0,345
Hf	3,25	3,24	3,11	3,21	3,18	3,19	8,10	2,99	3,10	3,14	3,08
Ta	2,39	2,70	2,11	2,63	2,26	2,48	1,62	2,30	2,19	2,60	2,14
Pb	26,12	26,34	24,90	26,79	25,02	26,62	27,30	21,93	21,51	26,07	25,37
Th	20,18	20,45	19,64	20,04	19,64	20,42	29,10	22,71	23,06	19,39	19,50
U	8,32	8,40	7,52	8,09	7,93	7,80	9,23	8,38	8,30	8,25	7,63

Tableau A.III.2.2.1. : Suite.

D'jade										
	DJ97-11	DJ97-12	DJ97-2	DJ97-3	DJ97-4	DJ97-5	DJ97-6	DJ97-7	DJ97-8	DJ97-9
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,36	14,06	12,67	12,64	14,82	11,90	13,56	11,92	14,34	15,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,98	2,07	0,91	0,91	2,10	0,89	1,21	0,89	2,19	2,00
MnO	0,04	0,04	0,07	0,07	0,04	0,07	0,06	0,07	0,05	0,04
MgO	0,16	0,14	0,04	0,04	0,17	0,04	0,07	0,04	0,16	0,16
CaO	0,73	0,79	0,45	0,45	0,75	0,45	0,77	0,45	0,77	0,72
Na <sub>2</sub> O	4,80	4,40	4,18	4,38	4,51	3,84	4,57	3,89	4,32	4,92
K <sub>2</sub> O	4,84	5,07	4,21	4,30	4,92	3,98	3,90	4,07	4,52	4,65
TiO <sub>2</sub>	0,17	0,17	0,05	0,05	0,19	0,05	0,06	0,05	0,17	0,17
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,026	0,030	0,003	0,004	0,029	0,002	0,006	0,005	0,029	0,023
Co	1,13	1,08	0,09	0,09	1,10	0,10	0,35	0,11	1,09	1,08
Rb	216,77	210,64	176,50	176,65	213,67	190,78	181,18	187,39	214,02	214,58
Sr	38,74	41,91	11,23	12,18	44,83	12,55	61,83	12,87	42,11	42,17
Y	31,84	31,38	21,75	21,83	31,78	23,26	25,22	22,62	31,55	31,75
Zr	356,31	353,22	74,40	77,31	356,82	82,50	125,59	81,52	351,05	354,11
Nb	20,35	19,57	23,89	24,62	19,69	27,28	23,27	26,26	19,55	20,11
Cs										
Ba	369,95	362,68	136,74	159,74	365,83	158,34	316,08	168,90	361,67	363,67
La	36,919	36,122	22,020	22,507	36,690	23,384	27,677	23,465	36,292	36,663
Ce	69,777	69,184	42,570	43,518	69,945	44,357	49,976	44,308	69,667	69,772
Pr	7,256	7,206	4,256	4,309	7,219	4,444	4,915	4,427	7,159	7,182
Nd	23,829	23,494	12,924	13,041	23,910	13,472	15,555	13,447	23,554	23,783
Sm	4,367	4,323	2,618	2,591	4,344	2,664	2,871	2,669	4,342	4,341
Eu	0,462	0,457	0,132	0,147	0,472	0,138	0,321	0,146	0,457	0,457
Gd	4,380	4,194	2,379	2,396	4,354	2,482	2,921	2,445	4,336	4,365
Tb	0,712	0,696	0,449	0,452	0,708	0,475	0,499	0,451	0,707	0,708
Dy	4,321	4,371	2,941	2,898	4,380	2,945	3,186	2,929	4,359	4,362
Ho	0,947	0,942	0,635	0,629	0,957	0,657	0,706	0,650	0,951	0,944
Er	2,896	2,881	1,933	1,863	2,924	1,983	2,228	1,936	2,892	2,873
Tm										
Yb	3,207	3,205	2,126	2,093	3,252	2,146	2,672	2,118	3,231	3,262
Lu	0,504	0,510	0,345	0,341	0,506	0,339	0,424	0,341	0,501	0,507
Hf	8,54	8,54	3,13	3,13	8,52	3,08	4,21	3,09	8,51	8,47
Ta	1,95	1,84	2,18	2,25	1,86	2,37	2,53	2,27	1,91	1,93
Pb	33,55	33,46	24,94	25,36	33,34	25,82	32,79	25,29	33,00	33,47
Th	25,76	25,28	19,18	19,43	25,70	19,87	25,81	19,57	25,53	25,89
U	8,57	8,55	7,62	7,54	8,55	7,79	7,68	7,58	8,51	8,58

Tableau A.III.2.2.1. : Suite.

	Halula		Jerf el Ahmar								
	HL01	HL02	JF97E1	JF97E2	JF97E3	JF97E4	JF97E5	JF97W10	JF97W11	JF97W6	JF97W7
	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,54	12,35	12,87	12,06	12,63	12,77	12,79	12,93	12,32	12,53	13,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	0,88	0,94	0,92	0,90	0,91	0,93	2,20	0,90	0,83	2,15
MnO	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,05	0,07	0,07	0,04
MgO	0,17	0,16	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04	0,17	0,04	0,04	0,17
CaO	< 0,2	0,27	0,45	0,43	0,42	0,44	0,43	0,75	0,44	0,42	0,74
Na <sub>2</sub> O	4,54	3,62	4,24	4,17	4,27	4,31	4,05	4,67	4,15	4,16	4,65
K <sub>2</sub> O	4,46	4,7	4,17	3,85	4,00	4,15	3,99	4,79	3,86	3,89	4,74
TiO <sub>2</sub>			0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,21	0,06	0,05	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,011	0,009	0,008	0,008	0,007	0,029	0,009	0,006	0,029
Co	0,24	0,32	0,10	0,11	0,10	0,08	0,08	1,08	0,08	0,09	1,11
Rb	215	181,43	175,22	184,72	176,57	182,10	173,54	205,56	176,66	171,88	207,69
Sr	0,07	12,96	12,47	9,13	12,47	10,44	12,26	42,24	12,60	12,22	46,87
Y	132	23,55	21,78	23,17	22,01	22,64	21,57	30,66	21,99	21,59	30,66
Zr	1318	80,44	77,85	75,26	78,42	75,21	76,20	343,79	79,95	76,61	347,63
Nb	71,58	24,25	23,59	25,96	25,38	22,06	23,05	18,27	24,77	23,02	17,78
Cs	7,83	7,65									
Ba	4,87	169,90	168,41	110,21	164,51	118,18	164,25	330,40	152,20	160,71	330,73
La	97,59	24,082	23,845	21,772	22,803	22,091	22,375	36,121	22,237	22,588	35,755
Ce	207	45,113	45,141	41,978	43,912	42,945	42,567	68,916	43,435	43,632	69,010
Pr	24,214	4,300	4,465	4,205	4,383	4,300	4,317	7,129	4,308	4,336	7,152
Nd	93,89	13,789	13,464	12,990	13,346	13,233	13,078	23,501	13,298	13,313	23,547
Sm	21,259	2,909	2,648	2,643	2,665	2,623	2,546	4,227	2,590	2,615	4,334
Eu	0,447	0,160	0,140	0,119	0,148	0,122	0,139	0,422	0,152	0,140	0,461
Gd	20,167	3,197	2,451	2,481	2,383	2,456	2,367	3,802	2,492	2,465	3,899
Tb	3,349	0,498	0,453	0,474	0,448	0,469	0,445	0,674	0,446	0,450	0,676
Dy	21,399	3,213	2,946	2,987	2,922	3,005	2,916	4,219	2,907	2,865	4,194
Ho	4,449	0,655	0,618	0,652	0,625	0,656	0,621	0,923	0,630	0,619	0,933
Er	11,546	2,167	1,858	1,930	1,902	1,959	1,862	2,804	1,902	1,856	2,761
Tm	1,810	0,360									
Yb	11,995	2,374	2,086	2,205	2,093	2,170	2,115	3,249	2,139	2,162	3,185
Lu	1,844	0,373	0,338	0,349	0,349	0,354	0,343	0,509	0,342	0,341	0,513
Hf	27,80	3,00	3,06	3,15	3,15	3,17	3,11	8,17	3,06	3,15	8,29
Ta	4,76	2,24	2,01	2,27	2,25	1,92	2,08	1,73	2,20	2,00	1,63
Pb	28,14	21,09	25,54	25,56	26,10	26,06	25,39	31,65	24,90	25,52	31,57
Th	26,99	22,71	20,41	19,32	19,94	19,63	19,61	24,38	19,45	19,70	23,95
U	8,42	8,16	7,81	8,17	7,83	8,09	7,68	8,27	7,43	7,58	8,17

Tableau A.III.2.2.1. : Suite.

	Jerf el Ahmar						Mureybet				
	JF97W8	JF97W9	JfA1	JfA2	JfA3	Jf A 4	Mb73-1	Mb73-10	Mb73-11	Mb73-2	Mb73-3
	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,44	12,62	11,95	12,23	12,23	11,07	13,52	12,33	12,05	13,32	12,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	0,98	0,89	0,91	0,96	0,97	2,04	0,95	0,92	1,98	0,99
MnO	0,07	0,08	0,07	0,10	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07	0,06	0,07
MgO	0,03	0,04	0,17	0,30	0,21	0,27	0,34	0,19	0,20	0,36	0,23
CaO	0,42	0,43	0,22	0,27	0,31	0,50	0,48	0,64	0,30	0,54	0,31
Na <sub>2</sub> O	4,05	4,23	3,59	3,77	3,80	3,39	4,16	3,81	3,62	2,70	3,73
K <sub>2</sub> O	3,82	3,88	4,49	4,40	4,56	4,29	5,03	4,60	4,54	7,24	4,61
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,06									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,007	0,008									
Co	0,07	0,07	0,31	0,28	0,29	0,26	1,29	0,32	0,34	1,30	0,59
Rb	178,50	186,29	193,95	184,84	187,99	186,56	210,37	200,65	178,43	216,88	182,05
Sr	9,35	9,91	9,42	10,33	10,17	10,19	44,09	14,09	12,74	43,12	13,48
Y	23,40	23,24	25,32	23,47	23,72	23,57	30,80	25,38	23,16	30,95	23,36
Zr	76,31	78,80	78,85	77,09	76,33	76,54	328,68	87,38	79,07	328,26	79,89
Nb	25,68	25,76	26,30	24,91	25,84	24,96	17,86	26,82	23,93	17,62	24,66
Cs			8,22	7,83	8,02	7,95	10,62	8,54	7,38	10,63	7,63
Ba	96,81	99,61	103,92	122,54	101,13	114,57	366,39	191,90	168,56	369,02	174,64
La	21,309	22,027	23,860	23,391	22,910	23,346	37,877	27,273	23,583	37,966	24,172
Ce	41,553	43,338	44,932	43,805	43,887	44,163	70,940	51,056	49,242	71,175	45,191
Pr	4,227	4,286	4,330	4,253	4,201	4,243	7,148	4,882	4,186	7,146	4,295
Nd	13,079	13,301	13,950	13,627	13,658	13,805	24,737	15,643	13,512	24,504	13,783
Sm	2,634	2,640	3,075	2,872	2,943	2,992	4,762	3,364	2,882	4,709	2,990
Eu	0,118	0,121	0,117	0,130	0,126	0,125	0,509	0,186	0,165	0,504	0,161
Gd	2,471	2,533	3,280	3,100	3,195	3,175	4,845	3,535	3,109	4,903	3,281
Tb	0,475	0,478	0,520	0,504	0,502	0,498	0,717	0,536	0,479	0,715	0,496
Dy	3,099	3,066	3,404	3,155	3,246	3,188	4,482	3,502	3,116	4,538	3,168
Ho	0,666	0,666	0,710	0,656	0,662	0,672	0,936	0,724	0,638	0,941	0,646
Er	1,995	1,967	2,377	2,148	2,124	2,136	2,840	2,362	2,155	2,878	2,128
Tm			0,400	0,350	0,350	0,350	0,470	0,380	0,360	0,480	0,340
Yb	2,244	2,240	2,555	2,344	2,327	2,391	3,197	2,538	2,297	3,252	2,328
Lu	0,357	0,355	0,393	0,364	0,366	0,370	0,511	0,397	0,359	0,513	0,353
Hf	3,08	3,09	3,12	2,98	2,94	2,97	7,75	3,35	2,95	7,85	3,01
Ta	2,37	2,39	2,53	2,43	2,45	2,40	1,69	2,52	2,13	1,59	2,33
Pb	24,42	25,36	21,96	21,25	21,34	21,81	27,14	24,14	21,06	27,18	22,41
Th	18,77	19,35	22,98	22,22	21,97	22,40	28,34	25,72	22,48	28,46	22,51
U	7,64	7,86	8,74	8,29	8,50	8,53	9,08	9,27	8,05	9,08	8,11

Tableau A.III.2.2.1. : Suite.

Mureybet						
	Mb73-4	Mb73-5	Mb73-6	Mb73-7	Mb73-8	Mb73-9
	1	1	1	1	1	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,64	11,97	12,58	13,07	13,97	11,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,92	0,87	0,89	2,08	0,91
MnO	0,07	0,07	0,06	0,07	0,05	0,07
MgO	0,15	0,20	0,14	0,14	0,33	0,19
CaO	0,30	0,22	0,19	0,29	0,32	0,23
Na <sub>2</sub> O	3,63	3,60	3,85	3,80	4,49	3,79
K <sub>2</sub> O	5,10	4,60	4,65	4,64	5,29	4,58
TiO <sub>2</sub>						
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
Co	0,28	0,31	0,30	0,29	1,30	0,31
Rb	187,78	188,93	181,29	179,96	217,21	180,82
Sr	9,63	10,12	12,72	13,06	44,77	12,75
Y	23,71	24,39	22,84	22,76	31,36	23,23
Zr	75,72	77,99	78,92	78,39	335,27	79,37
Nb	25,21	25,01	24,34	24,07	18,54	24,08
Cs	8,08	7,99	7,61	7,49	11,01	7,56
Ba	101,33	109,38	170,44	171,00	378,24	171,17
La	23,168	23,358	24,104	23,869	39,095	24,054
Ce	44,147	43,983	44,937	44,658	73,502	44,964
Pr	4,260	4,245	4,281	4,286	7,401	4,293
Nd	13,632	13,597	13,754	13,764	25,470	13,726
Sm	3,003	2,982	2,938	2,880	4,844	2,938
Eu	0,124	0,126	0,169	0,168	0,529	0,165
Gd	3,259	3,242	3,178	3,175	4,985	3,189
Tb	0,517	0,521	0,489	0,483	0,731	0,492
Dy	3,360	3,382	3,175	3,152	4,584	3,184
Ho	0,693	0,681	0,652	0,647	0,948	0,645
Er	2,172	2,259	2,134	2,079	2,915	2,154
Tm	0,350	0,370	0,350	0,350	0,470	0,350
Yb	2,413	2,486	2,316	2,294	3,281	2,359
Lu	0,369	0,378	0,362	0,353	0,517	0,370
Hf	3,03	3,05	2,98	3,00	8,08	2,98
Ta	2,47	2,43	2,30	2,36	1,80	2,18
Pb	21,84	22,08	21,52	21,47	28,24	21,48
Th	22,63	22,76	22,89	22,90	29,09	23,00
U	8,74	8,65	8,30	8,19	9,41	8,22

Tableau A.III.2.2.1. : Suite.



# BIBLIOGRAPHIE

- Abbès F. (1993) Méthode d'approche de la variabilité du débitage laminaire. Application à des armatures perçantes de Cheikh Hassan (Syrie, VIII<sup>e</sup> millénaire B.C.), *Cahiers de l'Euphrate*, **7**, 119-150.
- Aitken M. J. (1974) Physics and archaeology, *Clarendon Press, Oxford*, pp. 291.
- Al Isa K. (1990) Utilisation de méthodes nucléaires développées autour d'un cyclotron à la caractérisation de l'obsidienne archéologique. Application à l'étude de l'approvisionnement des sites du Proche-Orient., *Thèse, Université Blaise Pascal-Clermont II*, pp. 92.
- Ambrose W. R. (1993) Obsidian hydration dating, dans "Archaeometry Current Australasian Research", Eds. B. L. Fankhauser et J. R. Bird, *Department of Prehistory, Research School of Pacific Studies, The Australian National University, Canberra, Australia*, 79-84.
- Ambrose W. R. (1994) Obsidian hydration dating of a pleistocene age site from the Manus Islands, Papua New Guinea, *Quaternary Geochronology (Quaternary Science Reviews)*, **13**, 137-142.
- Ambrose W. R. et Green R. C. (1972) First millenium BC transport of obsidian from New Britain to the Salomon Island, *Nature*, **237**, 231.
- Arias C., Bernardes C., Bigazzi G., Bonadonna F. P., Cesar M. F., Hadler N. J. C., Lattes C. M. G., Oliveira J. X., Osorio Araya A. M. et Radi G. (1986) Identificação da proveniência de manufaturados de obsidiana através da datação com o método do traços de fissão, *Ciência e cultura*, **38**, Fevereiro, 285-308.
- Arnold J. R. et Libby W. F. (1949) Age determinations by radiocarbon content. Checks with samples of known age, *Science*, **110**, 678-680.
- Asaro F., Michel H. V. et Burger R. L. (1981a) Chemical source groups in Ecuadorian obsidian, *Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-13247*, pp. 27.
- Asaro F., Michel H. V. et Burger R. L. (1981b) Major sources of Ecuadorian archaeological obsidian and provenience assignement artifacts, *Lawrence Berkeley Laboratory Report LBL-13246*, pp. 18.
- Asaro F., Salazar E., Michel H. V., Burger R. L. et Stross F. H. (1994) Ecuadorian obsidian sources used for artifact production and methods for provenience assignments, *Latin American Antiquity*, **5**, 257-277.
- Balkan-Atli N., Binder D. et Cauvin M.-C. (1998) Exploitation de l'obsidienne de Cappadoce : première campagne de fouille à Kaletepe (Kömürcü), *Anatolia Antiqua*, **6**, 301-315.
- Balkan-Atli N., Cauvin M.-C., Deraprahamian G. et Kuzucuoglu C. (1997) Rapport sur l'obsidienne cappadocienne et sa diffusion : campagne 1996, *Anatolia Antiqua*, **5**, 263-274.
- Balkan-Alti N. et Der Aprahamian G. (1998) Les nucléus de Kaletepe et deux ateliers de taille en Cappadoce, dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, *BAR International Series*, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 241-257.
- Bard E., Arnold M., Fairbanks R. G. et Hamelin B. (1993) <sup>230</sup>Th-<sup>234</sup>U and <sup>14</sup>C ages obtained by mass spectrometry in corals, *Radiocarbon*, **35**, 191-199.

- Barrat J. A., Keller F., Amossé J., Taylor R. N., Nesbitt R. W. et Hirata T. (1996) Determination of Rare Earth Elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation, *Geostandards Newsletter*, **20**, 133-139.
- Bellot-Gurlet L., Calligaro Th., Dorighele O., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J. (1996) On the coupling of PIXE and Fission Track Dating for obsidian sourcing, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, **16**, 3-7.
- Bellot-Gurlet L., Calligaro Th., Dorighele O., Dran J.-C., Poupeau G. et Salomon J. (1999) PIXE analysis and fission track dating of obsidian from South American prehispanic cultures (Colombia, Ecuador), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **150**, 616-621.
- Belluomini G. et Taadeucci A. (1971) Studi sulle ossidiane italiane. III - Elementi minori, *Periodico de Mineralogia*, **40**, 11-39.
- Bigazzi G. et Bonadonna F. P. (1973) Fission track dating of the obsidian of Lipari island (Italy), *Nature*, **242**, 322-323.
- Bigazzi G., Coltelli M., Hadler N. J. C., Osorio Araya A. M., Oddone M. et Salazar E. (1992) Obsidian-bearing lava flows and pre-Colombian artifacts from the Ecuadorian Andes : first new multidisciplinary data, *Journal of South American Earth Sciences*, **6**, 21-32.
- Bigazzi G., Yegingil Z., Ercan T., Oddone M. et Ozdogan M. (1993) Fission track dating obsidians in Central and Northern Anatolia, *Bulletin of Volcanology*, **55**, 588-595.
- Bigazzi G., Yegingil Z., Ercan T., Oddone M. et Ozdogan M. (1994) Provenance studies of prehistoric artifacts in Eastern Anatolia : interdisciplinary research results, *Miner. Petrogr. Acta*, **37**, 17-36.
- Bigazzi G., Coltelli M., Hadler N. J. C. et Osorio Araya A. M. (1997) Provenance studies of obsidian artefacts using fission-track analysis in South America : an overview, *Proceedings of the 49<sup>e</sup> International Congress of Americanists, Quito, session ARQ 14*, sous presse.
- Bird R. J. (1991) Obsidian characterisation and the peopling of the Pacific, dans : “*La pierre Préhistorique*”, *Actes du séminaire des 13 et 14 décembre 1990, Laboratoire de Recherche des Musées de France*, 59-70.
- Bird R. J. (1994) Des objets préhistoriques livrent le secret de leurs origines, *Museum International (Paris, UNESCO)*, **46**, 8-12.
- Bonetti R., Guglielmetti A., Malerba F., Migliorini E., Oddone M. et Bird R. (1998) Age determination of obsidian source samples from North Queensland and New South Wales, Australia, dans “*Advances in Fission-Track Geochronology*”, Eds. P. Van den Haute et F. De Corte, *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht*, 305-312.
- Bosanquet R. C. (1904) The Obsidian Trade, Excavations at Phylakopi in Melos, *Society for the Promotion of Hellenic Studies*, supp. paper **4**.
- Bouey P. D. (1991) Recognizing the limits of archaeological applications of non-destructive energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of obsidians, *Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Pittsburgh, Material Issues in Art and Archaeology II*, Eds. P. B. Vandiver, J. Druzik et G. Seagan Wheeler, **185**, 309-320.
- Bowman H. R., Asaro F. et Perlman I. (1973a) On the uniformity of composition in obsidians and evidence for magmatic mixing, *Journal of Geology*, **81**, 312-327.
- Bowman H. R., Asaro F. et Perlman I. (1973b) Composition variations in obsidian sources and the archaeological implications, *Archaeometry*, **15**, 123-127.

- Brooks O. S., Glascock M. D. et Giesso M. (1997) Source of volcanic glass for ancient Andean tools, *Nature*, **386**, 449-450.
- Burger R. L., Asaro F., Michel H. V., Stross Fred H. et Salazar E. (1994) An initial consideration of obsidian procurement and exchange in prehispanic Ecuador, *Latin American Antiquity*, **5**, 228-255.
- Calligaro T., MacArthur J. D. et Salomon J. (1996) An improved experimental setup for the simultaneous PIXE analysis of heavy and light elements with a 3 Mev proton external beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **109/110**, 125-128.
- Calligaro T., Dran J.-C., Hamon H., Moignard B. et Salomon J. (1998) An external milli-beam for archaeometric applications on the AGLAE IBA facility of the Louvre museum, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **136/138**, 339-343.
- Cann J. R. et Renfrew C. (1964) The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean region, *The Prehistoric Society*, **30**, 111-133.
- Cann J. R., Dixon J. E. et Renfrew C. (1969) Obsidian analysis and the obsidian trade, *Science and Archaeology, Thames and Hudson, England*, 578-591.
- Cauvin J. (1977) Les fouilles de Mureybet (1971-1974) et leur signification pour les origines de la sédentarisation au Proche-Orient, *AASOR*, **44**, 19-48.
- Cauvin J. (1980) Le moyen Euphrate au VIII<sup>e</sup> millénaire d'après Mureybet et Cheikh Hassan, dans "Le moyen Euphrate zone de contacts et d'échanges", Eds. J. Margueron, *Univ. des Sci. Humaines, Strasbourg*, 21-34.
- Cauvin J. (1994, seconde édition 1996) Naissance des divinités. Naissance de l'agriculture. La révolution des symboles au Néolithique, *CNRS éditions, Paris*, pp. 304.
- Cauvin M.-C. (1998) L'obsidienne au Proche et Moyen Orient : présentation et historique, dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, *BAR International Series*, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 7-11.
- Cauvin M.-C., Balkan N., Besnus Y. et Saroglu F. (1986) Origine de l'obsidienne de Cafer Höyük (Turquie) : premiers résultats, *Paléorient*, **12**, 87-97.
- Cauvin M.-C., Besnus Y., Tripier J. et Montigny R. (1991) Nouvelles analyses d'obsidiennes du Proche-Orient : modèle de géochimie des magmas utilisé pour la recherche archéologique, *Paléorient*, **17**, 5-19.
- Cauvin M.-C. et Balkan-Atli N. (1996) Rapport sur les recherches sur l'obsidienne en Cappadoce. 1993-1995, *Anatolia Antiqua*, **4**, 249-271.
- Cauvin M.-C. et Chataigner C. (1998) Distribution de l'obsidienne dans les sites archéologiques du Proche et du Moyen Orient (par phase chronologique), dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, *BAR International Series*, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 325-350.
- Cauvin M.-C., Gourgaud A., Gratuze B., Arnaud N., Poupeau G., Poidevin J.-L. et Chataigner C., Eds. (1998) L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil, *BAR International Series*, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, pp. 388.

- Chataigner C. (1998) Sources des artefacts du Proche-Orient d'après leur caractérisation géochimique, dans *"L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil"*, Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, BAR International Series, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 273-324.
- Clark J. D. G. (1955) L'Europe préhistorique. Les fondements de son économie (trad. française), *Payot, Paris*.
- Climent-Font A., Demortier G., Palacio C., Montero I., Ruvalcaba-Sil J. L. et Díaz D. (1998) Characterisation of archaeological bronzes using PIXE, PIGE, RBS and AES spectrometries, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **134**, 229-236.
- Cobean R. H., Coe M. D., Perry E. A., Turekian K. K. et Kharkar D. P. (1971) Obsidian trade at San Lorenzo Tenochtitlan, Mexico, *Science*, **174**, 141-146.
- Cobean R. H., Vogt J. R., Glascock M. D. et Stocker T. L. (1991) High-precision trace-element characterization of major mesoamerican obsidian sources and further analyses of artifacts from San Lorenzo Tenochtitlan, Mexico, *Latin American Antiquity*, **2**, 69-91.
- Coote G. E., Whitehead N. E. et McCallum G. J. (1972) A rapid method of obsidian characterisation by inelastic scattering of protons, *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **12**, 491.
- Coqueugniot E. (1994) L'industrie lithique de Dja'de el Mughara et le début du P.P.N.B. sur l'Euphrate syrien (Sondages 1991 et 1992), dans *"Neolithic Chipped Stone Industries of the Fertile Crescent"*, Eds. H. G. Gebel et S. K. Kozlowski, Ex Oriente, Berlin, 313-330.
- Coqueugniot E. (1998) Dja'de el Mughara (Moyen-Euphrate), un village néolithique dans son environnement naturel à la veille de la domestication, dans *"Espace naturel, espace habité en Syrie du Nord (10<sup>e</sup>-2<sup>e</sup> millénaires av. J.-C.)"*, Eds. M. Fortin et O. Aurenche, *Travaux de la Maison de l'Orient*, **28**, Maison de l'Orient, Lyon, 109-114.
- Courtin J. (1973) Le problème de l'obsidienne dans le Néolithique du Midi de la France, dans *"Hommage à F. Benoît"*, *Revue d'Etudes Ligures*, XXXIII<sup>e</sup> année, **1/3**, 93-109.
- Crisci G. M., Ricq-de Bouard M., Lanzaframe U. et De Francesco A. M. (1994) Nouvelle méthode d'analyse et provenance de l'ensemble des obsidiennes néolithiques du midi de la France, *Gallia Préhistoire*, **36**, 299-327.
- Davis M. K., Jackson T. L., Shackley M. S., Teague T. et Hampel J. H. (1998) Factors affecting the Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) analysis of archaeological obsidian, dans *"Archaeological obsidian studies. Method and Theory"*, Eds. M. S. Shackley, *Advances in Archaeological and Museum Science 3*, Plenum Press, New York et London, 159-180.
- Dixon J. E., Cann J. R. et Renfrew Colin (1968) Obsidian and the origins of trade, *Scientific American*, **218**, 132-140.
- Dorighel O., Poupeau G., Bouchard J.-F. et Labrin E. (1994) Datation par traces de fission et étude de provenance d'artefacts en obsidienne des sites archéologiques de La Tolita (Equateur) et Inguapi (Colombie), *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, **91**, 133-144.
- Dorighel O. (1995) Rapport de Mission : Colombie, Equateur, Pérou, Brésil, 26 juin-4 septembre 1995, *Rapport remis à l'Institut Français d'Etudes Andines*, pp. 48.
- Dorighel O. (1997) Rapport de Mission : Colombie, Equateur, 27 juin-28 août 1997, *Rapport remis à l'Institut Français d'Etudes Andines*, pp. 27.

- Dorighel O., Poupeau G., Bellot-Gurlet L. et Labrin E. (1998) Fission track dating and provenience of archaeological obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, dans : “*Advances in Fission Track Dating*”, Eds. P. Van den Haute et F. De Corte, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 313-324.
- Dran J.-C. (1997) Electrostatic accelerators. Beam sample interactions, dans “*Applications of Ion Beam Analysis Techniques to Arts and Archaeometry*”, Eds. M. A. Respalda et J. Gómez Camacho, *Université de Seville*, 11-23.
- Druitt T. H., Brenchley P. J., Gökten Y. E. et Francaviglia V. (1995) Late quaternary rhyolitic eruptions from the Acigöl complex, central Turkey, *Journal of the Geological Society, London*, **152**, 655-667.
- Durrani S. A., Khan H. A., Taj M. et Renfrew Colin (1971) Obsidian source identification by fission track analysis, *Nature*, **223**, 242-245.
- Eversen N. M., Hamilton P. J. et O'Nions R. K. (1978) Rare earth abundances in Chondritic meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1199-1212.
- Francaviglia V. M. (1990) Les gisements d'obsidienne hyperalcaline dans l'ancien monde : étude comparative, *Revue d'Archéométrie*, **14**, 43-64.
- Francaviglia V. M. (1996) Il existait déjà au Néolithique un commerce d'obsidienne à travers la Mer Rouge, *Revue d'Archéométrie (supplément, Actes du Colloque de Périgueux 1995)*, 65-70.
- Friedman I. et Smith R. L. (1960) A new dating method using obsidian : Part 1, The development of the method, *American Antiquity*, **25**, 476-522.
- Gale N. H. (1981) Mediterranean obsidian source characterisation by strontium isotope analysis, *Archaeometry*, **23**, 41-51.
- Garstang J. (1953) Prehistoric Mersin : Yümük Tepe in Southern Turkey, *Clarendon Press, Oxford*.
- Glascok M. D., Elam J. M. et Aoyama K. (1991) Provenience analysis of obsidian artifacts from the La Entrada region, Honduras, *Proceedings of the 27<sup>th</sup> International Symposium on Archaeometry, 2-6 April 1990, Heildelberg, Germany. Archaeometry 90*, Eds. E. Pernika et G. A. Wagner, *Birkhäuser Verlag, Basel-Boston-Berlin*, 395-404.
- Glascok M. D. et Anderson M. P. (1993) Geological reference materials for standardization and quality assurance of Instrumental Neutron Activation Analysis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **174**, 229-242.
- Glascok M. D. (1994) New world obsidian : recent investigations, dans “*Archaeometry of Pre-Columbian Sites and Artifacts*”, Eds. D. A. Scott et P. Meyers, *The Getty Conservation Institute*, 113-134.
- Glascok M. D., Braswell G. E. et Cobean R. H. (1998) A systematic approach to obsidian source characterization, dans “*Archaeological obsidian studies. Method and Theory*”, Eds. M. S. Shackley, *Advances in Archaeological and Museum Science 3*, Plenum Press, New York and London, 15-63.
- Glascok M. D. (1999) An inter-laboratory comparison of element compositions for two obsidian sources, *International Association for Obsidian Studies Bulletin*, **23**, 13-25.
- Gnecco C., Glascok M. D. et Neff H. (1993) Chemical composition analyses of obsidian from La Elvira, SW Colombia, *Report on file at Missouri University Research Reactor, Columbia, Missouri*, pp. 20.

- Gnecco C. (1994) The pleistocene/Holocene boundary in the Northern Andes : an archaeological perspective, *Ph.D. dissertation, Washington University, St. Louis, Missouri, USA.*
- Gnecco C., Patiño D., Dorigel O., Bellot-Gurlet L., Poupeau G. et Glascock M. (1998) La articulación prehispánica costa-andes en el Suroccidente de Colombia, vista a través de las redes de circulación de obsidiana, dans “*Intercambio y comercio entre costa, andes y selva : arqueología y ethnohistoria de Suramérica*”, Eds. F. Cardenas et T. Bray, Universidad de los Andes, Bogotá, sous presse.
- Goffer Z. (1983) Physical studies of archaeological materials, *Rep. Prog. Phys.*, **46**, 1193-1234.
- Gordus A. A., Fink W. C., Hill M. E., Purdy J. C. et Wilcox T. R. (1967) Identification of the geologic origins of archaeological artifacts : an automated method of Na and Mn neutron activation analysis, *Archaeometry*, **10**, 87-96.
- Gourgaud A. (1998) Géologie de l’obsidienne, dans “*L’obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l’outil*”, Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, BAR International Series, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 15-29.
- Govindaraju K. (1994) 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards, *Geostandards Newsletter*, **18**, Special Issue, 1-158.
- Govindaraju K., Potts P. J., Webb P. C. et Watson J. S. (1994) 1994 report on Whin Sill dolerite WS-E from England and Pitscurrie microgabbro PM-S from Scotland : assessment by one hundred and four international laboratories, *Geostandards Newsletter*, **18**, 211-300.
- Gratuze B., Giovagnoli A., Barrandon J.-N., Telouk P. et Imbert J. L. (1993a) Apport de la méthode ICP-MS couplée à l’ablation laser pour la caractérisation des archéomatériaux, *Revue d’Archéométrie*, **17**, 89-104.
- Gratuze B., Barrandon J.-N., Al Isa K. et Cauvin M.-C. (1993b) Non-destructive analysis of obsidian artefacts using nuclear techniques : investigation of provenance of Near Eastern artefacts, *Archaeometry*, **35**, 11-21.
- Hall M. et Mothes P. (1997) Chacana volcanic complex : the largest Pleistocene rhyolitic eruptive center in the Northern Andes, *Abstract, IAVCEI Meetings, Pto. Vallarta, Mexico*, pp. 5.
- Hammond N. (1972) Obsidian trade routes in the Mayan area, *Science*, **178**, 1092-1093.
- Hayward C. L. (1996) High-resolution provenance determination of construction stone : a preliminary study of Corinthian Oolitic limestone quarries at Exmalia, *Geoarchaeology*, **11**, 215-234.
- Hester T. R., Jack R. N. et Heizer R. F. (1971) Technology and geological sources of obsidian from Cerro de las Mesas, Veracruz, Mexico, with observations on Olmec trade, *Contributions of the University of California Archaeological Research Facility*, **13**, 133-141.
- Hours F., Aurenche O., Cauvin J., Cauvin M.-C., Copeland L. et Sanlaville P. (1994) Atlas des sites du Proche-Orient (14 000-5 700 BP), *Travaux de la Maison de l’Orient*, **25**, Maison de l’Orient, Lyon.
- Hubach E. (1956) Materias primas básicas de industria en Colombia, *INGEOMINAS, rapport n°1202*, Bogotá.
- Huntley D. J. et Bailey D. C. (1978) Obsidian source identification by thermoluminescence, *Archaeometry*, **20**, 159-170.
- Innocenti F., Mazzuoli R., Pasquare G., Radicati Di Brozolo F. et Villari L. (1976) Evolution of the volcanism in the area of interaction between the arabian, anatolian and iranian plates (Lake Van, eastern Turkey), *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **1**, 103-112.

- James M., Orrego A., Murcia A., Page W., Giraldo M. et Marin W. (1986) El Sismo de Popayán del 31 de marzo de 1983, *Ingeominas y otros*, Bogotá, 5-38.
- Jarvis K. E., Gray A. L. et Houk R. S. (1992) Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry, Eds. Blackie, Glasgow et Londres, Chapman et Hall, New York, pp. 380.
- Jarvis I. et Jarvis K. E. (1992) Plasma spectrometry in the earth sciences : techniques, applications and future trends, *Chemical Geology*, **95**, 1-33.
- Jones G. T., Bailey D. G. et Beck C. (1997) Source provenance of andesite artefacts using non-destructive XRF analysis, *Journal of Archaeological Science*, **24**, 939-943.
- Jones M., Sheppard P. J. et Sutton D. G. (1997) Soil temperature and obsidian hydration dating : a clarification of variables affecting accuracy, *Journal of Archaeological Science*, **24**, 505-516.
- Kane J. S., Beary E. S., Murphy K. E. et Paulsen Paul J. (1995) Impact of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry on certification programmes for Geochemical Reference Materials, *Analyst*, **120**, 1505-1512.
- Kaneoka I. et Suzuki M. (1970) K-Ar and fission track ages of some obsidians from Japan, *Journal of the Geological Society of Japan*, **76**, 309-313.
- Kayani P. I. et McDonnell G. (1996) An assessment of back-scattered electron petrography as a method for distinguishing Mediterranean obsidians, *Archaeometry*, **38**, 43-58.
- Keller J. et Seifried C. (1990) The present status of obsidian source identification in Anatolia and the Near-East, *PACT 25-4*, 57-87.
- Keller J., Djerbashjan R., Karapetjan S.G., Pernicka E. et Nasedkin V. (1996) Armenian and Caucasian obsidian occurrences and sources for the Neolithic trade : volcanological setting and chemical characteristics, Eds. S. Demirci, A.M. Özer et G.D. Summers, *Archaeometry 94, The Proceedings of the 29<sup>th</sup> Symposium on Archaeometry*, Ankara 9-14 May 1994, Tübitak, Ankara, 69-86.
- Kempe D. R. C. et Harvey A. P., Eds. (1983) The Petrology of Archeological Artefacts, *Clarendon press, Oxford*, pp. 374.
- Kenison Falkner K., Klinkhammer G. P., Ungerer C. A. et Christie D. M. (1995) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in geochemistry, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **23**, 409-449.
- Key C. (1968) Trace element identification of the source of obsidian in an archaeological site in New Guinea, *Nature*, **219**, p. 360.
- Kilikoglou V., Bassiakos Y., Grimanis A. P. et Souvatzis K. (1996) Carpathian obsidian in Macedonia, Greece, *Journal of Archaeological Science*, **23**, 343-349.
- King A., Hatch J. W. et Sheetz B. E. (1997) The chemical composition of Jasper artefacts from New England and the middle Atlantic : implication for the prehistoric exchange of "Pennsylvania Jasper", *Journal of Archaeological Science*, **24**, 793-812.
- Kondo Y. et Matsui S. (1992) Application of hydration dating with the Hitachi Model U-6000 microscopic fourier-transform spectrometer - Dating of stone implements using a new non-destructive technique, *Hitachi Scientific Instruments News*, **35**, 11-14.
- Leach B. F., Warren S. et Fankhauser B. (1978) Obsidian from Far North of New Zealand : a method of sourcing based on natural radioactive emission, *New Zealand Journal of Science*, **21**, 123-128.

- Le Maresquier A. (1997) L'obsidienne du site préhispanique de La Cadena (Equateur). Caractérisation par traces de fission et provenance, *Mémoire de DESS "Méthodes Physiques en Archéologie et Muséographie"*, Université de Bordeaux III, pp.63.
- Lee R. R., Leich D. A., Tombrello T. A., Ericson J. E. et Friedman I. (1974) Obsidian hydration profile measurements using a nuclear reaction technique, *Nature*, **250**, 44-47.
- Leroi-Gourhan A. (1988) Dictionnaire de la Préhistoire, *Presses Universitaire de France, Paris*, pp. 1222.
- Longworth G. et Warren S. E. (1979) The application of Mössbauer spectroscopy to the characterisation of Western Mediterranean Obsidian, *Journal of Archaeological Science*, **6**, 179-193.
- Luedtke B. E. (1992) An archaeologist's guide to chert and flint, *Archaeological Research Tools*, **7**, pp. 156.
- Mandò P. A. (1994) Advantages and limitations of external beams in applications to arts and archaeology, geology and environmental problems, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **85**, 815-823.
- Manjarres G. et Nicholls E. (1958) Obsidiana en el Municipio de Sotara, depto. del Cauca, *INGEOMINAS, rapport n°1312, Investigaciones de Geologia Economica, Bogotá*, pp. 13.
- Marcos J. G., Alvarez A. et Bigazzi G. (1997) El tráfico a distancia temprano entre la Hoya de Quito y la península de Santa Elena : las evidencias de Real Alto, communication présentée au "49<sup>e</sup> International Congress of Americanists, 7-11 July 1997, Quito, Ecuador".
- Martin R. (1934) Are the "Americanites" tektites ?, *Leidsche Geologische Mededeelingen*, **6**, 123-132.
- Martin R. et De Sitter-Koomans (1955) Pseudo-tektites from Colombia and Peru, *Leidsche Geologische Mededeelingen*, **26**, 151-164.
- Martinetto P. (1996) Sur la provenance de l'obsidienne de quelques sites archéologiques des IX<sup>e</sup> et VIII<sup>e</sup> millénaires BP de la haute vallée de l'Euphrate, *Mémoire de DEA "Histoire, Civilisation, Archéologie des Mondes Antiques"*, Université de Bordeaux III, pp. 89.
- Maxwell J. A., Campbell J. L. et Teesdale W. J. (1989) The Guelph PIXE software package, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **43**, 218-230.
- Maxwell J. A., Teesdale W. J. et Campbell J. L. (1995) The Guelph PIXE software package II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **95**, 407-421.
- Mayer-Oakes W. et Bell R. (1960a) An early site in Highland Ecuador, *Current Anthropology*, **1**, 429-430.
- Mayer-Oakes W. et Bell R. (1960b) Early man site found in highland Ecuador, *Science*, **131**, 1805-1806.
- Mayer-Oakes W. J. (1989) Obsidian studies in Ecuadorian archaeology, dans "In the light of past experience", *Papers in honnor of Jack T. Hughes*, Eds. B. C. Roper, *Panhandle Archaeological Society Publication*, **5**, 337-358.
- McDonald R., Smith R. L. et Thomas J. E. (1992) Chemistry of the subalkalic silicic obsidians, *U.S. Geological Survey Professional Paper*, **1523**, pp. 214.
- McDougall J. M., Tarling D. H. et Warren S. E. (1983) The magnetic sourcing of obsidian samples from Mediterranean and Near Eastern sources, *Journal of Archaeological Science*, **10**, 441-452.
- Menu M., Calligaro T., Salomon J., Amsel G. et Moulin J. (1990) The dedicated accelerator-based IBA facility AGLAE at the Louvre, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **45**, 610-614.

- Merrick H. V. et Brown F. H. (1984) Rapid chemical characterization of obsidian artifacts by electron microprobe analysis, *Archaeometry*, **26**, 230-236.
- Miller D. S. et Wagner G. A. (1981) Fission-track ages applied to obsidian artifacts from South America using the plateau-annealing and the track-size age-correction techniques, *Nuclear Tracks*, **5**, 147-155.
- Molist M., Eds. (1996) Tell Halula. un yacimiento neolitico del valle medio del Euphrates : campañas de 1991 y 1992, *Ministerio de Educación y Cultura, Madrid*.
- Morgan J. de (1927) La Préhistoire Orientale III, *Geuthner, Paris*.
- Muir I. D., Hivernel F. et Scoon J. H. (1976) Obsidians from the Melka-Konture prehistoric site, Ethiopia, *Journal of Archaeological Science*, **3**, 211-217.
- Murcia A. et Pichler H. (1986) Geoquímica y dataciones de las ignimbritas Cenozoicas del Sur de Colombia, *INGEOMINAS, Bogotá*, pp. 25.
- Ordonez E. (1892) Algunas obsidianas de Mexico, *Memorias de la Sociedad Científica Antonio Alzate*, **6**, 33-45.
- Pearce N. J. G., Westgate J. A. et Perkins W. T. (1996) Developments in the analysis of volcanic glass shards by laser ablation ICP-MS : quantitative and single internal standard-multielement methods, *Quaternary International*, **34-36**, 231-227.
- Perkins W. T., Pearce N. J. G. et Westgate J. A. (1997) The development of Laser Ablation ICP-MS and calibration strategies : examples from the analysis of trace elements in volcanic shards and sulfide minerals, *Geostandards Newsletter : the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **21**, 175-190.
- Pernicka E., Keller J. et Cauvin M.-C. (1997) Obsidian from Anatolian sources in the Neolithic of the middle Euphrates region (Syria), *Paléorient*, **23**, 113-122.
- Pires-Ferreira J. W. (1973) Formative Mesoamerican exchange networks, *Ph.D. dissertation, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan*, pp. 384.
- Poidevin, J.-L. (1998) Les gisements d'obsidienne de Turquie et Transcaucasie : géologie, géochimie et chronométrie, dans "L'obsidienne au Proche et Moyen Orient. Du volcan à l'outil", Eds. M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin et C. Chataigner, BAR International Series, **738**, Hadrian Books Ltd, Oxford, 105-203.
- Pollard M. A. et Heron C. (1996) Obsidian characterization in the Eastern Mediterranean, *RSC Paperbacks, Archaeological Chemistry*, Eds. The Royal Society of Chemistry, 81-103.
- Potts P. J. (1998) A perspective on the evolution of geoanalytical techniques for silicate rocks, *Geostandards Newsletter : the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, **22**, 57-68.
- Poupeau G., Doriguel O. et Bellot-Gurlet L. (1997) La datation par traces de fission des verres naturels et artificiels. Applications en archéologie, dans "Essays on Interdisciplinary Topics in Natural Sciences", Eds. R. B. Scorzelli, I. Souza Azevedo et E. Baggio Saitovitch, Editions Nouvelles Frontières, Paris, 85-110.
- Renfrew C., Dixon J. E. et Cann J. R. (1966) Obsidian and early cultural contact in the Near East, *Prehistoric Society*, **32**, 30-72.
- Renfrew C., Dixon J. E. et Cann J. R. (1968) Further analysis of Near Eastern obsidians, *The Prehistoric Society*, **34**, 319-331.

- Ridings R. (1996) Where in the world does obsidian hydration dating work ?, *American Antiquity*, **61**, 136-148.
- Riou L. (1994) Caractérisation par traces de fission de l'uranium d'artefacts en obsidienne de Turquie. Contribution à l'étude de la circulation de l'obsidienne en Anatolie orientale vers 9 000 BP, *Mémoire de DEA "Histoire, Civilisation, Archéologie des Mondes Antiques"*, Université de Bordeaux III, pp. 125.
- Roe R. A., Olsen J. W., Underwood J. R., Jun J. R. et Giegengack R. F. (1982) A handaxe of Lybian Desert glass, *Antiquity*, **56**, 88-92.
- Salazar E. (1980) Talleres prehistóricos en los Altos Andes del Ecuador, *Publicaciones del Departamento de Diffusion Cultural de la Universidad de Cuenca*, pp. 132.
- Salazar E. (1985) Investigaciones arqueológicas en Mullumica (provincia del Pichincha), *Miscelánea Antropológica Ecuatoriana*, **5**, 130-160.
- Salgado H., Stemper D. M. et Flórez R. (1995) Sociedades complejas en el litoral Pacífico : fragmentos de historia reconsiderados desde La Bocana, dans *"Perspectivas regionales en la arqueología del Suroccidente de Colombia y Norte del Ecuador"*, Eds. C. Gnecco, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia, 130-163.
- Scheetz B. E. et Stevenson C. M. (1988) The role of resolution and sample preparation in hydration rim measurement : implication for experimental determined hydration rates, *American Antiquity*, **53**, 110-117.
- Seelenfreund A., Rees C., Bird R., Bailey G., Bercena R. et Duran V. (1996) Trace-element analysis of obsidian sources and artifacts of central Chile (Maule River basin) and Western Argentina (Colorado River), *Latin American Antiquity*, **7**, 7-20.
- Shackley S. M. (1995) Sources of archaeological obsidian in the greater american southwest : an update and quantitative analysis, *American Antiquity*, **60**, 531-551.
- Solacroup F. (1998) Caractérisation par traces de fission de quelques obsidiennes du SW de Colombie (départements du Cauca et du Huila). Contribution à la circulation de l'obsidienne préhispanique des Andes Septentrionales, *Mémoire de DESS "Méthodes Physiques en Archéologie et Muséographie"*, Université de Bordeaux III, pp.67.
- Squier E.G. et Davis E.H. (1848) Ancient Monuments of the Mississippi Valley, *Smithsonian Contributions to knowledge I, Washington*.
- Stevenson C. M., Mazer J. J. et Scheetz B. E. (1998) Laboratory obsidian hydration rates. Theory, method and application, dans *"Archaeological obsidian studies. Method and Theory"*, Eds. M. S. Shackley, *Advances in Archaeological and Museum Science 3*, Plenum Press, New York and London, 181-204.
- Stevenson D. P., Stross F. H. et Heizer R. F. (1971) An evaluation of X-ray fluorescence analysis as a method for correlating obsidian artefacts with source location, *Archaeometry*, **13**, 17-25.
- Stevenson C. M., Phelps Freeborn W. et Scheetz B. E. (1987) Obsidian hydration dating : an improved optical technique for measuring the width of the hydration rim, *Archaeometry*, **29**, 120-123.
- Stordeur D., Helmer D. et Willcox G. (1997) Jerf el Ahmar un nouveau site de l'horizon PPNA sur le moyen Euphrate syrien, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, **94**, 282-285.
- Storzer D. et Poupeau G. (1973) Ages plateaux de verres et minéraux par la méthode des traces de fission, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, **276D**, 137-139.

- Stuter O. et Döring T. (1928) Kolumbianische Glasmeteorite (2. mitteilung), *Centralblatt für Mineralogie und Paläontologie*, A, G, 36-41. Traduit en espagnol par G. Botero Restrepo (1943), *INGEOMINAS, Bogotá*, **519**, pp. 12.
- Summerhayes G. R., Gosden C., Fullagar R., Specht J., Torrence R., Bird J. R., Shahgholi N. et Katsaros A. (1993) West New Britain obsidian : production and consumption patterns, dans “*Archaeometry Current Australasian Research*”, Eds. B. L. Fankhauser et J. R. Bird, *Departement of Prehistory, Research School of Pacific Studies, The Australian National University, Canberra, Australia*, 57-68.
- Summerhayes G. R., Bird J. R., Fullagar R., Gosden C., Specht J. et Torrence R. (1998) Application of PIXE-PIGME to archaeological analysis of changing patterns of obsidian use in the West New Britain, Papua New Guinea, dans “*Archaeological obsidian studies. Method and Theory*”, Eds. M. Steven Shackley, *Advances in Archaeological and Museum Science 3*, Plenum Press, New York and London, 129-158.
- Sun S. S. et McDonough W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes, dans “*Magmatism in the Ocean basins*”, Eds. A. D. Saunders et M. J. Norry, Geological Society (London), Special Publication, **42**, 313-345.
- Suzuki M. (1973) Chronology of prehistoric human activity in Kanto, Japan, *Journal of the faculty of science, the University of Tokyo*, **5/IV/3-4**, 241-469.
- Suzuki M. et Tomura K. (1983) Basic data for identifying the source of archaeological obsidian by activation analysis and discriminant analysis, *St. Paul's Review of Science*, **4**, 99-110.
- Swann C. P. (1997) Recent applications of nuclear microprobes to the study of art objects and archaeological artifacts, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **130**, 289-296.
- Tite M. S. (1972) *Methods of physical examination in archaeology*, 1972, Seminar Press, London and New York, pp. 389.
- Torres M. P., Monsalve M.-L., Pulgarin B. et Cepeda H. (1995) Caldera del Paletara : aproximacion a la fuente de las ignimbritas del Cauca y Huila (Colombia), *Boletin Geológico INGEOMINAS - Observatorio Vulcanológico y Sismológico*, Santafo de Bogotá, **37**, No. 1-3, 1-15.
- Tremaine K. J. et Fredrickson D. A. (1988) Induced obsidian hydration experiments : an investigation in relative dating, *Materials Research Society Symposium Proceedings, volume 123, Material Issues in Art and Archaeology. Symposium April 6-8, Reno, Nevada*, Eds. E. V. Sayre, P. Vandiver, J. Druzik et C. Stevenson, 271-278.
- Tsong I. S. T., Houser C. A., Yusef N. A., Messier R. F. et White W. B. (1978) Obsidian hydration profiles measured by sputter-induced optical emission, *Science*, **201**, 339-341.
- Tykot R. H. et Young S. M. M. (1996) Archaeological applications of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *ACS Symposium Series 625, Archaeological Chemistry, Organic, Inorganic, and Biochemical Analysis*, Eds. M. V Orna, *American Chemical Society, Washington DC*, 116-130.
- Tykot R. H. (1997) Characterization of the Monte-Arci (Sardinia) obsidian sources, *Journal of Archaeological Science*, **24**, 467-479.
- Van der Wiel A. M. (1991) Uplift and volcanism of the SE Colombian Andes in relation to Neogene sedimentation in the Upper Magdalena Valley, *Thèse, University of Wageningen, Amsterdam*, pp. 208.
- Van Loon M. (1968) The Oriental Institute exclavations at Mureybet, Syria : a preliminary report on the 1965 campain, *Journal of Near Eastern Studies*, **27**, 265-290.

- Vazquez C. et Escola P. (1995) X-ray fluorescence analysis of obsidian objects from Catamarca, Argentina, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **200**, 373-384.
- Von Wolf F. (1904) Die alteren gesteine der ecuatorianischen ost-Cordillere, traduction en espagnol de A. N. Martinez (1905), *Anales de la Universidad del Ecuador*, **48**, 13-22.
- Watanabe N. et Suzuki M. (1969) Fission track dating of archaeological glass materials from Japan, *Nature*, **222**, 1057-1058.
- Weinstein-Evron M. (1994) Provenance of ochre in the Natufian layers of El-Wad cave, Mount Carmel, Israel, *Journal of Archaeological Science*, **21**, 461-467.
- Wheeler M. E. et Clark D. W. (1977) Elemental characterisation of obsidian from the Koyukuk River, Alaska, by atomic absorption spectrophotometry, *Archaeometry*, **19**, 15-31.
- White W. B. et Minser D. G. (1984) Raman spectra and structure of natural glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **67**, 45-59.
- Williams O. et Nandris J. (1977) The Hungarian and Slovak sources of archaeological obsidian : an interim report on further fieldwork, with a note on tektites, *Journal of Archaeological Science*, **4**, 207-219.
- Williams-Thorpe O., Warren S. E. et Courtin J. (1984) The distribution and sources of archaeological obsidian from Southern France, *Journal of Archaeological Science*, **11**, 135-146.
- Wright G. A. (1969) Obsidian analyses and prehistoric near Eastern trade : 7500 to 3500 B.C., *Anthropological papers. Museum of anthropology, University of Michigan*, **37**, 5-26.
- Wright G. A. et Gordus A. A. (1969) Distribution and utilization of obsidian from Lake Van sources between 7500 and 3500 B.C., *American Journal of Archaeology*, **73**, 75-77.
- Yellin J. (1995) Trace element characteristics of Central Anatolian obsidian flows and their relevance to pre-history, *Israël Journal of Chemistry*, **35**, 175-190.
- Yellin J., Levy Thomas E. et Rowan Yorke M. (1996) New evidence on prehistoric trade routes : the obsidian evidence from Gilat, Israel, *Journal of Field Archaeology*, **23**, 361-368.
- Young S. M. M., Budd P., Haggerty R. et Pollard A. M. (1997) Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for the analysis of ancient metals, *Archaeometry*, **39**, 379-392.
- Zeidler J. A., Giauque R. L., Asaro F. et Stross F. H. (1994) Trace element analysis of obsidian artifacts from the San Isidro site, dans "*Regional archaeology in Northern Manabí, Ecuador, Volume 1. Environnement, cultural chronology, and prehistoric subsistence in the Jama River Valley*", *University of Pittsburg, Memoirs in Latin American Archaeology No. 8*, Eds. J. A. Zeidler et D. M. Pearsall, 141-143.

## RESUME

L'obsidienne a été utilisée comme matière première de l'industrie lithique au cours de périodes préhistoriques. Ce matériau possède des propriétés spécifiques qui caractérisent son lieu d'origine. La rareté de ses sources et l'intérêt dont l'obsidienne a fait l'objet par le passé en font pour le préhistorien un marqueur remarquable d'échanges et de contacts humains à grande distance.

Nous montrons les avantages relatifs, pour la détermination de la composition chimique, de l'analyse sous faisceau d'ions par PIXE -*Particle Induced X-ray Emission*-, qui permet des mesures non destructives, et par plasma couplé par induction : ICP-AES -*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*- et ICP-MS -*Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*-, qui nécessitent des prélèvements réduits mais donnent accès à un large spectre d'éléments.

En Amérique andine (Colombie, Equateur) où les données sur la circulation de l'obsidienne étaient encore très limitées, nous avons apporté des données nouvelles sur les sources et commencé l'exploitation (PIXE, ICP) de plusieurs collections de pièces archéologiques préhispaniques. Les mesures par ICP ont permis une caractérisation plus complète des sources de la région. Nos résultats constituent la base de données la plus détaillée disponible à ce jour.

Au Proche-Orient (Syrie, Turquie), nous avons apporté des informations sur cinq sites néolithiques de la moyenne vallée de l'Euphrate (10 400-4 500 ans av. J.-C). Nos résultats ICP confirment la prééminence de la Cappadoce comme source d'obsidienne au cours de cette période et l'émergence d'apports d'Anatolie orientale. Ils montrent aussi la difficulté de discriminer entre elles, par leurs compositions, plusieurs sources anatoliennes.

En raison des difficultés de distinction entre sources, nous avons proposé l'utilisation d'une double caractérisation -composition chimique/datation par traces de fission- pour l'ensemble Colombie/Equateur, et dans certains cas au Proche-Orient.

Mots-clés : Archéométrie, obsidienne, analyse élémentaire, ICP-AES / ICP-MS, PIXE, Colombie - Equateur, Syrie - Turquie.

Characterization by elemental analysis (PIXE and ICP-MS/-AES) of a natural glass : obsidian.  
Application to provenance studies of prehistoric artefacts

## ABSTRACT

Obsidian was used as a raw material for the lithic industry during prehistoric times. This material has specific properties allowing to identify its geological provenance. The rarity of obsidian sources and the interest of early men for obsidian make it one remarkable tracer of ancient exchanges and human contacts over large distances.

We show the relative advantages, for chemical characterisation, of ion beam analyses by PIXE -*Particle Induced X-ray Emission*-, which allows non-destructive analysis and of Inductively Coupled Plasma, either as ICP-AES -*Atomic Emission Spectrometry*- and ICP-MS -*Mass Spectrometry*-, which need small samplings but allow the measurement of a large spectrum of elements.

In an Andine area of South America (Colombia, Ecuador) where the knowledge on obsidian circulation was very limited, we brought new data on sources and started a PIXE and ICP study of several collections of prehispanic artefacts. ICP measurements allowed a more detailed characterisation of obsidian sources in this area. Our results constitute the most complete data base to date for this region.

In the Near-East (Syria, Turkey), we brought informations on five néolithic sites of the middle Euphrate valley (10 400-4 500 years BC). Our ICP results confirm the pre-eminence of Cappadocia as an obsidian source during this period and the emergency of Eastern Anatolia contribution. They also show the difficulty of discriminating between some of these sources, when their chemical composition is the only parameter considered.

Due to the difficulty of discrimination between sources, we proposed the use of a double characterisation -chemical composition/fission track dating- of all obsidian artefacts in Colombia and Ecuador, and for specific cases in the Near-East.

Key-words : Archaeometry, obsidian, elemental analysis, ICP-AES / ICP-MS, PIXE, Colombia - Ecuador, Syria - Turkey.