

Université de Montréal

**La caractérisation géochimique par fluorescence X (XRF) de sources de cherts du
Nord-Ouest irlandais**

Par
Laetitia Masson

Département d'anthropologie
Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de maîtrise en anthropologie

Août 2023

© Masson Laetitia, 2023

Ce mémoire intitulé

**La caractérisation géochimique par fluorescence X (XRF) de sources de cherts du
Nord-Ouest irlandais**

Présenté par

Laetitia Masson

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Christina Halperin

Président-rapporteur

Adrian L. Burke

Directeur de recherche

Julien Riel-Salvatore

Membre du jury

Résumé

Ce projet vise à développer un protocole d'analyses par fluorescence aux rayons X (XRF) afin d'appréhender le potentiel de cette méthode d'analyse géochimique à distinguer des sources de cherts du Nord-Ouest irlandais. Ces échantillons de roches ont été récoltés dans le cadre du projet Irish Lithic Landscapes dirigé par Killian Driscoll, Adrian Burke et Heather Short. Le but est donc la caractérisation des sources de matières premières utilisées par les populations préhistoriques durant la fin du Mésolithique, le Néolithique ainsi qu'au début de l'Âge du Bronze. Ces analyses pourraient ainsi compléter la base de données LIR (Lithothèque Ireland) référençant les sources de matières premières lithiques irlandaises, cette dernière pouvant ainsi être utilisée pour comparer les données géologiques et archéologiques et permettre de considérer les stratégies d'acquisition des populations anciennes et d'identifier la source de certains artefacts en chert.

La technique analytique de la fluorescence X n'étant pas sans contraintes, l'analyse statistique fut un défi. Ce projet de mémoire a mis en avant la difficulté que représentent les limites de détections propres à l'appareil XRF PANalytical Epsilon 3 ainsi que les problèmes liés à la taille des échantillonnages et à la variabilité intra-source lorsqu'elle est supérieure à celle inter-source. Bien que les résultats ne soient pas aussi concluants que souhaités, il en reste néanmoins que cette recherche est un premier pas pour des études plus poussées sur les cherts de cette région et ainsi comprendre et dépasser les problèmes rencontrés.

Mots clés : Archéométrie, Archéologie, Fluorescence X (XRF), Chert, Irlande

Abstract

The aim of this project is to develop an X-ray fluorescence (XRF) analysis protocol in order to understand the potential of this geochemical analysis method to distinguish between sources of cherts in the North-West of Ireland. These rock samples were collected as part of the Irish Lithic Landscapes project led by Killian Driscoll, Adrian Burke and Heather Short, with the aim of characterizing the sources of raw materials used by prehistoric populations during the Late Mesolithic, Neolithic and early Bronze Ages. These analyses could thus complement the LIR (Lithotheque Ireland) database referencing Irish lithic raw material sources, which could then be used to compare geological and archaeological data, to consider the acquisition strategies of ancient populations and to identify the source of certain chert artifacts.

As the analytical technique of X-ray fluorescence is not without its constraints, statistical analysis was a challenge. This dissertation project highlighted the difficulty represented by the detection limits specific to the PANalytical Epsilon 3 XRF instrument, as well as problems linked to sampling size and intra-source variability when it is greater than inter-source variability. Although the results are not as conclusive as desired, the fact remains that this research is a first step towards more in-depth studies of the cherts in this region, in order to understand and overcome the problems encountered.

Key words: Archaeometry, Archaeology, X-ray fluorescence (XRF), Chert, Ireland

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Listes des tableaux	v
Listes des figures	vi
Liste des sigles et abréviations	viii
Remerciements	ix
1. INTRODUCTION.....	1
1.1. Contexte de la recherche.....	3
1.2. Problématique et objectifs	4
2. CADRE THÉORIQUE – GÉOLOGIE	7
2.1. Taxonomie	7
2.2. Formation du chert.....	8
2.3. Contexte géologique du Nord-ouest irlandais	12
3. CADRE THÉORIQUE – L’ANALYSE PAR FLUORESCENCE X EN ARCHÉOLOGIE	15
3.1. L’application du XRF pour l’analyse des roches	16
3.2. Les analyses XRF des silex et cherts.....	18
3.3. Analyse chimique des cherts et études de provenance	21
4. APPROCHE CONCEPTUELLE	25
4.1. L’archéologie irlandaise et la Préhistoire	25
4.2. Sources et exploitation du territoire.....	28
4.3. Mobilité et matières premières	29
5. MÉTHODES	31
5.1. Collecte des échantillons et corpus à l’étude.....	31

5.2.	Préparation des échantillons	32
5.3.	Descriptions macroscopiques des échantillons.....	32
5.4.	Méthode d'analyse.....	34
5.4.1.	Fonctionnement de la fluorescence X	36
5.4.2.	Avantages et faiblesses.....	37
5.5.	Protocole d'analyse XRF	39
5.6.	Traitement des données	40
6.	RÉSULTATS	44
7.	DISCUSSION	69
8.	CONCLUSION	73
	Bibliographie.....	75
	Annexe A – Photographies des échantillons	86
	Annexe B – Description macroscopique des échantillons	92
	Annexe C – Concentrations élémentaires des échantillons.....	98
	Annexe D – Résultats des Test-T de Student.....	102

Listes des tableaux

Tableau 1 : Description macroscopique (couleur, grain et inclusions) condensée de l'ensemble des échantillons en fonction des unités rocheuses.	33
Tableau 2 : Codes associés à chacune des unités rocheuses ainsi que l'identifiant des échantillons appartenant aux différents groupes et leurs nombres totaux.	42
Tableau 3 : Concentration en silice et en calcium pour les échantillons présentant des pourcentages de silice relativement bas. Les résultats en orange sont ceux présentant des taux anormalement bas pour des cherts. Ces spécimens ont été analysé deux fois.	44
Tableau 4 : Moyenne et écart-type des principaux éléments majeurs (en %).	46
Tableau 5 : Principaux éléments majeurs en % pour la Formation Horan.	47
Tableau 6 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation (en %) pour chacun des éléments chimiques retenus et pour chacune des unités rocheuses.	49
Tableau 7 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation (en %) pour chacun des éléments chimiques retenus.	51
Tableau 8 : Matrice de corrélation produite par l'analyse par composante principale.	58
Tableau 9 : Mesure de précision de l'échantillonnage de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO).	59
Tableau 10 : Valeurs propres des différents facteurs.	59

Listes des figures

Figure 1: Carte géologique simplifiée de l'Irlande montrant les dépôts de chert et de flint. Les parties grisées foncées (carbonifères) entourées d'un trait noir correspondent aux dépôts de cherts étudiés dans le cadre du projet LIR (Driscoll et al. 2016: 233, figure 1).	12
Figure 2 : Carte géologique des unités de substrats rocheux étudiées pendant la campagne de 2014 (Driscoll s.d.).	13
Figure 3 : Proportions des différents types de XRF utilisés dans les études archéologiques publiées (Frahm & Doonan 2013, figure 1).	34
Figure 4 : Schéma du processus en jeu sur un atome durant une analyse XRF (d'après Albertini et al. 2018, figure 1, modifié par Laetitia Masson)	36
Figure 5 : Exemple de spectre émis par le logiciel PANalytical de l'Epsilon 3, on peut y voir les pics correspondant à chacun des éléments détectés et à leurs concentrations.	37
Figure 6 : Diagramme de boîtes à moustaches pour les concentrations de Al_2O_3 en %.	47
Figure 7 : Diagramme de boîte à moustaches pour l'étain Sn.	52
Figure 8 : Diagramme de boîte à moustaches pour le chlore (Cl).	53
Figure 9 : Diagramme de boîte à moustaches pour l'oxyde de fer (Fe_2O_3), le titane (Ti) et le zirconium (Zr).	54
Figure 10 : Diagramme de boîte à moustaches pour le strontium (Sr).	55
Figure 11 : Cercles de corrélations. Le graphique A représente les composantes F1 et F2. Le graphique B les composantes F1 et F3.	60
Figure 12 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2.	62
Figure 13 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F3.	62
Figure 14 : Biplot des variables et des observations de la Formation calcaire Ballina pour les axes F1 et F3.	64
Figure 15 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 sans les échantillons de la formation Horan.	64
Figure 16 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 d'après une ACP sans les données des échantillons de la Formation Horan.	65

Figure 17 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 avec uniquement les Cherts de Derravaragh, la Formation calcaire Bricklieve supérieure et la Formation calcaire Dartry.	66
Figure 18 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 avec calcul des ratios éléments / SiO2 ppm.	67
Figure 19 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 avec calcul ratios éléments / SiO2 ppm avec transformation des données en log10.	67

Liste des sigles et abréviations

Les acronymes présents dans ce mémoire sont en anglais.

ED-XRF : Fluorescence X par dispersion d'énergies

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

IRLL : *Irish Lithic Landscape*

LIR : *Lithotheque Ireland*

NAA : Analyse par activation neutronique

PCA : Analyse par composante principale

WD-XRF : Fluorescence X par dispersion des longueurs d'onde

XRD : Diffraction X

XRF : Fluorescence X

Remerciements

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de mémoire, Adrian L. Burke, professeur au département d'anthropologie de l'Université de Montréal. Je le remercie de m'avoir proposé ce sujet de mémoire, mais aussi et plus particulièrement pour son appui, ses conseils et son accompagnement dans la réalisation de ce projet.

Je remercie également les professeurs et chargés de cours du département d'anthropologie qui m'ont suivi à la fois lors de mon baccalauréat et pendant ma maîtrise. Les connaissances partagées à travers les différents cours et séminaires ont su nourrir ma passion pour l'archéologie et m'ont mené jusqu'à ce point aujourd'hui.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance envers mes ami.e.s qui m'ont apporté leur soutien moral jour et nuit tout du long de ma maîtrise et de la rédaction de ce mémoire. Une pensée particulière pour mon amie Clara qui a toujours été présente, en particulier lors des moments difficiles.

Enfin, je remercie mes proches : ma mère pour son aide dans la correction des (nombreuses) fautes d'orthographe et mon père qui m'a guidé dans mon apprentissage des statistiques. Mais surtout et avant tout, je les remercie pour leurs soutiens inconditionnels et leurs encouragements qui ont toujours été d'une grande aide.

À tous ces intervenants et bien d'autres, je tiens à leur témoigner toute ma reconnaissance et ma gratitude pour leur contribution de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire afin d'en garantir son aboutissement.

1. INTRODUCTION

Exploitées depuis la préhistoire, et ce à travers le monde, les matières premières lithiques sont une riche source d'information pour les archéologues. En effet, les autres matériaux ont tendance à se décomposer plus ou moins rapidement dans les sols, particulièrement quand la nature de ces derniers est acide. Dans ce cas de figure, il n'est pas rare que les artefacts lithiques soient les seuls retrouvés et constituent en conséquence la seule source d'informations pour les archéologues permettant de comprendre les populations passées.

Depuis de nombreuses années, beaucoup de techniques analytiques géochimiques ont vu le jour dans le but d'obtenir de plus amples informations sur la nature physico-chimique de ces matériaux et ainsi compléter les données fournies par les études technologiques et tracéologiques. Ces analyses par caractérisation chimique permettent de distinguer sur la base de critères chimiques des matières premières les unes par rapport aux autres, mais surtout de les caractériser. En d'autres termes, cela permet de les décrire chimiquement. Elles peuvent s'effectuer sur plusieurs types de matières premières comme par exemple la céramique, le verre, les métaux, ou bien encore sur des roches comme l'obsidienne ou, dans le cas présent, du chert (Thirion-Merle 2014).

L'analyse et l'identification des sources géologiques de cherts ne sont pas une tâche facile. Les archéologues utilisent couramment les propriétés visuelles de la roche (couleur, lustre, type de fracture ou inclusion) pour corréliser un artefact avec sa source de chert puisque des différences visuelles notables et distinctes peuvent exister entre ces sources. Mais des études géologiques sur les sources de chert tendent à montrer que des cherts provenant de différentes formations géologiques peuvent être identiques visuellement. À l'inverse, les variabilités intra-sources rendent possible une grande hétérogénéité des attributs de chert provenant d'une même formation géologique, d'une même couche ou encore d'un même nodule (Luedtke 1979: 746; Malyk-Selivanova *et al.* 1998: 675, 676). Il semble donc que l'utilisation de l'identification visuelle seule soit inadéquate ou en tout cas pas suffisante. De plus, l'analyse physico-chimique des cherts en archéométrie n'est pas une tâche facile en raison de leurs natures minéralogiques et géochimiques. En effet, leur composition homogène pouvant aller jusqu'à 99% de SiO_2 , leur structure de quartz microcristallin ou cryptocristallin ainsi que les inclusions minéralogiques submicroscopiques

(entre 10 et 100 μm) rendent compliqué la distinction des cherts par unique examen pétrographique (Malyk-Selivanova *et al.* 1998: 676). Le recours à d'autres méthodes est par conséquent nécessaire. Les plus majoritaires dans le domaine de l'archéologie sont l'analyse par fluorescence (XRF) que ce soit par dispersion des longueurs d'onde (WD-XRF) ou par dispersion d'énergies (ED-XRF), la diffraction des rayons X (XRD), la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ainsi que l'analyse par activation neutronique (NAA) (Burke 2018). Le choix parmi ces méthodes doit se faire sur des bases multiples prenant en compte la nature du projet de recherche en lui-même, le budget consacré à celui-ci, le temps alloué pour les analyses, la matière à analyser, mais également l'étendue des éléments chimiques que l'on souhaite analyser puisque toutes ces méthodes ne possèdent pas les mêmes capacités à exciter les éléments et les mêmes limites de détections. Les résultats fournis par chacune d'entre elles sont complémentaires. Toutes ces techniques d'analyse possèdent leurs propres particularités, avec des avantages et des défauts. Le choix de la méthode doit se faire avec précaution. Dans tous les cas, chaque technique analytique s'avère aujourd'hui pertinente, voire indispensable, dans les études de provenance des matières premières puisque cela permet de pallier les éventuelles erreurs d'identification à l'échelle macroscopique (Malyk-Selivanova *et al.* 1998: 676).

Parmi ces techniques de caractérisation chimique, l'analyse par fluorescence X est très populaire dans le milieu archéologique grâce à sa possibilité d'analyse non destructrice, rapide et à faible coût. Il s'agit aujourd'hui d'une technique très répandue dans les disciplines archéologiques et archéométriques lorsque les objectifs de recherches visent à caractériser les matières premières d'artefacts et à identifier leurs provenances géographiques. Les avancées dans le développement de la technique par XRF la rendent aujourd'hui de plus en plus accessible aux personnes non initiées aux analyses physico-chimiques telles que les étudiants. Le modèle d'XRF portable (pXRF) permet maintenant d'effectuer des analyses et d'obtenir des résultats rapides et fiables directement sur le terrain (Shackley 2011a).

Concernant le terme de « source », nous suivons la définition de Luedkte (1979) qui le présente comme « *the area or location from which the chert was originally obtained as raw material and includes primary sources (bedrock deposits) and secondary sources (glacial, stream, beach, and talus slope deposits)* » (p. 745) .

1.1. Contexte de la recherche

Le présent projet archéométrique vise à développer un protocole d'analyse par fluorescence X afin d'appréhender le potentiel de cette méthode d'analyse géochimique à distinguer les signatures de sources de cherts du Nord-Ouest irlandais. Ce mémoire se rattache à un projet débuté en 2013 par Killian Driscoll nommé *Irish Lithic Landscapes* (IRLL). L'objectif principal est d'étudier les lieux où les populations préhistoriques irlandaises ont obtenu leurs matières premières afin de façonner leurs outillages lithiques au cours du mésolithique, du néolithique et du début de l'Âge du Bronze, soit de 8000 à 2000 ans avant notre ère. Une part importante de ce projet est la création d'une lithothèque de référence pour le chert irlandais ainsi que d'une base de données en ligne ouverte aux chercheurs. Les échantillons analysés pour ce mémoire ont été récoltés lors d'une prospection géologique en 2014 ayant couvert près de 6000 km². Au cours de celle-ci, 400 échantillons géologiques furent collectés dont 135 pour des analyses XRF. Certains affleurements de cherts furent choisis de par leur proximité avec des sites archéologiques notamment sur la côte nord et autour de Sligo (Driscoll 2015, s.d.; Driscoll *et al.* 2016).

Bien que le patrimoine archéologique irlandais soit riche, des lacunes importantes existent sur les questions d'approvisionnement en matières premières dans le pays. Le projet IRLL a pour objectif de les combler (Driscoll s.d.). En Irlande, le chert possède une position assez particulière dans la recherche archéologique. Pendant très longtemps une position prédominante était occupée par le *flint* (que l'on traduit en français par silex, c'est le terme français que nous utiliserons dans ce projet), le chert étant relayé à une matière première de second plan. Cela peut s'expliquer en partie par la géologie de l'Irlande et l'histoire du début de l'archéologie dans ce pays. En effet, deux contextes principaux existent pour le chert en Irlande. D'un côté, dans le nord-est, où l'on retrouve le silex sous forme de nodule, principalement dans des zones avec d'anciennes plages surélevées, notamment dans le comté d'Antrim, d'où le surnom parfois donné de silex d'Antrim. De l'autre côté, dans le nord-ouest, dans lequel on retrouve le calcaire carbonifère avec de grands lits de chert. Au début de l'archéologie irlandaise au 19^{ème} puis au 20^{ème} siècle, les archéologues les plus prolifiques travaillaient dans le nord-est autour de Belfast. Les zones clés pour trouver des outils lithiques en abondance étaient ces anciennes plages surélevées du nord-est. Il y avait donc une très grande prédominance du silex dans la littérature, ce que certains chercheurs nomment le

« *flint gaze* » (Driscoll 2009: 3, 2015). Cela a eu pour conséquence de créer une dichotomie avec une zone nord-est riche en *flint* et une zone nord-ouest pauvre en matière première. Cette idée du silex comme matière principale parmi les populations préhistoriques a persisté pendant de nombreuses années, c'est pourquoi aucune étude de provenance sur le chert n'a été entreprise dans le nord-ouest. Une autre conséquence de ce « *flint gaze* » est que cela a eu tendance à cacher la diversité des matières premières lithiques utilisées par les populations préhistoriques ainsi que les implications sociales de la variété de leurs utilisations (Driscoll 2009: 3, 2015; Driscoll *et al.* 2016: 232).

1.2. Problématique et objectifs

Les analyses de chert en Europe à l'aide de la fluorescence X sont peu nombreuses et encore moins sur ce type précis d'appareil : un instrument de laboratoire dit de type tabletop *XRF PANalytical Epsilon 3*. C'est en effet la première fois que cet appareil sera utilisé sur des cherts dans le laboratoire d'archéométrie de l'Université de Montréal. Ce projet s'insérant dans le cadre d'une recherche archéométrique permettra d'explorer le plein potentiel de cette méthode d'analyse. Le XRF, comme toute méthode d'analyse, n'est pas sans contrainte. Dans la présente étude, la principale est celle de la résolution des analyses. En effet, certains appareils possèdent des résolutions plus ou moins hautes permettant de détecter les éléments traces, puisque certains peuvent être sous la limite de détection de l'instrument. Or, ce sont principalement ces éléments lourds qui nous permettent de différencier les signatures chimiques des cherts. Une autre contrainte est celle des chevauchements possibles dans les analyses discriminantes comme nous souhaitons le faire dans ce projet (Davis *et al.* 1998; Shackley 2011a; Thirion-Merle 2014). Comme nous pourrons le voir par la suite, dans un projet reposant sur la discrimination de source, il est important que la variabilité ou les différences inter-sources soient supérieures à celles intra-sources (Glascock *et al.* 1998: 17–18). La problématique réside dans la capacité de cette technique, malgré les contraintes qui lui sont inhérentes et le protocole mis en place, à identifier quels éléments sont discriminants d'une source à l'autre ainsi que d'éventuelles variabilités intra-sources. L'identification des sources de cherts dans la zone d'étude permettrait aussi de répondre à des questions telles que : comment l'approvisionnement en matière première pour les outils lithiques éclaire-t-il les réseaux et relations entre communautés préhistoriques ? Dans le cas des échantillons

de chert recueillis à proximité des sites archéologiques, l'identification de cette source pourrait-elle révéler des liens entre la carrière et la production lithique de ces sites ?

La seconde contrainte pouvant se présenter lors de ce projet est celle des analyses statistiques. En effet, sans celle-ci, il est impossible par une simple observation des données fournies par l'appareil XRF de discriminer les différentes sources de chert. Bien qu'une première analyse visuelle puisse nous donner une idée des grandes tendances présentes dans l'échantillonnage, ce sont les analyses statistiques ainsi que les représentations graphiques qui vont réellement faire ressortir les tendances. La méthodologie statistique sera donc une part importante de ce projet.

L'hypothèse avancée dans ce projet est que, malgré les contraintes inhérentes à l'appareil, l'état des connaissances démontre que la fluorescence X est une méthode adaptée pour analyser les roches siliceuses, dont le chert. Même si des possibles chevauchements entre certaines sources et la variabilité intra-formation peuvent compliquer les analyses, l'appareil XRF de laboratoire devrait avoir la capacité de discriminer les différentes sources et ce, avec une préparation minimale et non destructrice des échantillons.

Soulignons toutefois que ce projet de mémoire n'est pas une étude de provenance en tant que telle. Elle a pour objectif principal la caractérisation chimique des cherts. Cependant, les résultats obtenus sont des informations nouvelles pouvant s'ajouter à une banque de données. En effet, l'identification de critères chimiques caractéristiques de ces cherts originaires de sources distinctes permettrait par la suite d'analyser des artefacts et de retracer le chemin parcouru par la matière première depuis son lieu de découverte jusqu'au point d'origine. C'est à partir de ces données géochimiques que l'on sera amené à formuler des hypothèses sur l'exploitation des matières premières et de ce fait sur les modes d'approvisionnement, les réseaux d'échanges et la mobilité des populations passées. Les résultats obtenus pourraient en conséquence servir de base sur laquelle il serait possible de construire des interprétations archéologiques. Cependant, ce mémoire n'abordera que très peu ces considérations anthropologiques, d'autant plus qu'aucune comparaison avec une collection lithique archéologique n'a été possible dans le cadre de cette étude pour des raisons de contraintes dans l'exportation d'artefacts archéologiques.

Les objectifs sont donc de mettre en place un protocole d'analyse par XRF suivi d'une analyse statistique afin de mener à bien une étude discriminante de ces sources de cherts. En outre, nous chercherons à tester les capacités de cette méthode accessible et non destructrice. Concernant le traitement des données, des analyses discriminantes ainsi que des représentations graphiques seront associées afin d'essayer de caractériser les sources et de possiblement les séparer.

Cette étude s'organisera de la façon suivante. Dans un premier temps, nous aborderons le cadre théorique à travers deux grandes parties. La première sera consacrée à la géologie du chert et au contexte géologique du Nord-Ouest irlandais d'où proviennent les échantillons. La seconde partie, plus théorique, se concentrera sur la fluorescence X et son application à l'étude de roche siliceuse, plus particulièrement sur des cas de cherts et silex européens. Par la suite, nous parlerons de l'approche conceptuelle de ce projet. Bien que, comme spécifié précédemment, ce mémoire se veut surtout une exploration méthodologique de la fluorescence X sur des cherts irlandais, il n'en reste pas moins que ce type d'étude implique des concepts archéologiques importants, particulièrement en ce qui concerne l'implication que cette étude pourrait avoir pour l'étude des provenances des matières premières, la mobilité et les comportements humains. La méthodologie de ce mémoire sera ensuite décrite en abordant le contexte de la collecte des échantillons, leurs préparations, la méthode puis le protocole d'analyse pour finir par une description du traitement des données grâce aux analyses statistiques et aux représentations graphiques associées. Le chapitre suivant se concentrera sur la présentation des résultats de nos recherches afin de confronter les données géochimiques et construire la signature des sources de cherts et possiblement les discriminer. Une discussion puis une conclusion viendront ensuite clôturer ce mémoire afin de faire un bilan sur les implications méthodologiques et anthropologiques de cette recherche.

2. CADRE THÉORIQUE – GÉOLOGIE

Le chert est l'une des roches les plus utilisées par les populations passées depuis la préhistoire pour tailler des outils lithiques (Codère 1996: 9). Cet attrait vient principalement du fait que le chert est assez facile à tailler et retient bien les bords tranchants. C'est aussi une matière disponible dans beaucoup de régions du monde (que ce soit sous forme de chert ou de silex) (Luedtke 1992: 17, 73; Burke 2018: 1). Le terme de chert est communément employé pour désigner une roche sédimentaire composée de quartz microcristallin ou cryptocristallin qui possède une fracture conchoïdale et qui se retrouve dans une variété de couleurs : gris, vert, brun, noir, etc. Les roches sédimentaires se forment soit par l'accumulation de fragments d'autres roches, soit par des précipitations chimiques comme c'est le cas pour le chert (Pettijohn 1949: 394; Blatt 1980; Luedtke 1992: 12, 63). Le chert est une roche dite siliceuse, c'est-à-dire riche en silice (> 50%). Elle peut avoir une origine chimique, biologique ou biochimique (Foucault 2000: 69). Par ailleurs, ces roches sont presque de la pure silice puisqu'en général les impuretés ne comptent pas pour plus de 10%. Ce sont cependant ces impuretés qui permettent de différencier les signatures chimiques de différents cherts, leurs faibles concentrations compliquent donc la tâche lorsqu'il est question de les détecter qualitativement et quantitativement. Elles sont assez diverses et peuvent être constituées aussi bien de fossiles que d'eau, de matières organiques, d'oxydes de fer ou de carbonates (Blatt 1980: 571; Luedtke 1992: 11–12). Ces impuretés dans le chert peuvent être des minéraux présents dans la zone de déposition et qui se sont incorporés à la matrice pendant sa formation (Luedtke 1992: 11–12).

Dans cette section, nous verrons l'importance de comprendre certains des aspects physico-chimiques du chert, notamment l'utilisation du terme chert en lui-même ainsi que son processus de formation, puisque celui-ci peut être important lorsqu'il est question de caractériser chimiquement cette matière.

2.1. Taxonomie

Le taxon du chert comporte d'autres termes qui désignent également des roches sédimentaires composées principalement de quartz microcristallin dont celui de silex (*flint* en anglais),

calcédoine, agate et jaspe (Luedtke 1992: 5). Cette diversité des termes disponibles pour désigner une même catégorie de roche peut cependant porter à confusion. Dans le cadre de ce projet, c'est le terme de chert qui sera adopté tout du long pour désigner cette roche carbonifère présente en abondance dans le Nord-Ouest de l'Irlande.

Ce qui nous intéresse tout particulièrement, ce sont les termes de chert et silex. En effet, dans la littérature, ces deux termes sont parfois utilisés par certains chercheurs de manière synonyme et interchangeable (Spielbauer 1976: 152). D'autres, au contraire, considèrent que ces deux termes désignent des matières premières totalement différentes (Shepherd 1972: 35). Pettijohn (1975: 394) suggère même que le mot silex devrait être utilisé pour nommer les artefacts et le mot chert, la matière première. En Grande-Bretagne, la différence entre silex et chert vient des qualités divergentes qu'on leur confère. En effet, le silex est considéré comme de qualité supérieure, le chert au contraire de qualité médiocre et impure (Little 2009: 135). Luedtke (1992: 5) adopte de son côté une position plus nord-américaine en considérant que le silex, le jaspe et la calcédoine par exemple sont des variétés de chert et qu'ils se distingueraient par leurs compositions chimiques ou leurs apparences. C'est cette dernière position avec l'utilisation de chert en tant que terme inclusif que Killian Driscoll a retenu pour le projet de lithothèque LIR (Driscoll *et al.* 2016: 234).

2.2. Formation du chert

La formation du chert est un sujet complexe. Pendant longtemps, les recherches pour comprendre ces processus ont été l'un des problèmes majeurs en géologie. En effet, il s'avère que celui-ci peut se former de différentes manières. Il faut souligner qu'il ne s'agit pas d'une étape unique, mais plutôt d'un long processus lent avec de multiples phases (Luedtke 1992: 17–18). Cette diversité de modes de formation pourrait expliquer la diversité des cherts que l'on rencontre partout dans le monde (Codère 1996: 10). Mais c'est également cette diversité qui nous permet d'identifier sa provenance de manière plus ou moins précise.

Le chert est une roche sédimentaire chimique qui, contrairement aux roches sédimentaires clastiques résultant de la désagrégation d'autres roches puis de leur accumulation et compression

(Codère 1996: 3–4), résulte de la dissolution de la silice au contact de l'eau, appelée mise en solution, puis de sa précipitation et de son accumulation jusqu'à former du chert (Luedtke 1992: 18). Sachant que l'on retrouve de la silice dans tous les milieux aquatiques sur Terre (lac, rivière et océan) et que son taux de concentration n'est généralement pas assez élevé pour amener à sa précipitation, cela implique donc que le chert ne peut se former que dans des conditions bien particulières. C'est après cette précipitation que d'autres éléments (impuretés) présents dans l'environnement vont venir se combiner et former le chert (Hess 1996: 53).

Et comme cela a été évoqué, la formation du chert est un sujet particulièrement complexe. Encore aujourd'hui, ces phénomènes sont plus ou moins compris et différentes écoles de pensées s'affrontent (Pettijohn 1949; Luedtke 1992). Trois modèles se distinguent par leur importance dans la littérature. Le premier est d'origine biogénique ou biochimique et résulterait d'une forme organique de silice. Le processus prend alors son origine dans l'accumulation de micro-organismes sous-marins contenant de la silice, tels que les radiolaires, les éponges ou les diatomées (algues unicellulaires). Il arrive parfois que des fossiles de ces organismes soient visibles à l'œil nu à l'intérieur des cherts. Au cours de leurs vies, ces micro-organismes vont absorber la silice présente dans l'eau afin de constituer et renforcer leurs squelettes. Après leurs morts, la gravité va les entraîner dans les fonds marins et la lente dissolution de leurs squelettes dans les sédiments va augmenter le taux de silice rendant possible le processus de précipitation et créant ainsi un environnement propice à la formation de chert. Cette formation commencerait par le développement d'un gel siliceux qui se cristalliserait en quartz pour finir par former le chert tel qu'on le connaît. Tous les auteurs prônant cette origine du chert s'accordent à dire qu'il s'agit d'un processus très lent, pouvant prendre plusieurs millions d'années (Krauskopf 1959; Spielbauer 1976; Blatt 1980; Luedtke 1992; Codère 1996).

Certains chercheurs soulignent cependant que tous les cherts ne possèdent pas de traces organiques de ces micro-organismes dans leur matrice. Au cours de leurs formations, il semble que ces organismes se soient entièrement dissous sans laisser de fossiles. Ils ne résulteraient donc pas d'un processus biogénique (Pollock 1987: 86). Ce deuxième processus serait alors d'origine volcanique. Pour ce modèle, la concentration de silice nécessaire pour la formation de chert serait atteinte grâce aux activités volcaniques. Pendant une éruption, de la silice sous forme de verre

volcanique serait expulsée dans l'eau environnante, permettant ainsi son accumulation puis sa précipitation qui conduirait à la formation de chert (Blatt 1980: 540). De plus, dans les régions avec une activité volcanique fréquente, les eaux environnantes dites thermales ont une température plus élevée ce qui aiderait à la prolifération des micro-organismes radiolaires (Blatt 1980: 538; Pollock 1987: 86; Luedtke 1992: 23). Les processus biogénique et volcanique pourraient donc être complémentaires dans certaines circonstances.

Le dernier processus serait celui du remplacement aussi appelé épigénétique (Spielbauer 1976). Dans ce cas de figure, le chert se formerait à partir du remplacement du calcaire constituant la roche-mère par de la silice. Lors de ce procédé, la silice arriverait à se dissoudre dans l'eau interstitielle présente dans les fissures de la roche, puis à se précipiter avant de former des masses nodulaires (Spielbauer 1976: 157; Maliva & Siever 1989: 423). Ces derniers peuvent contenir des réminiscences de ce processus sous la forme de petites inclusions microscopiques carbonatées. Leurs présences suggéreraient que le remplacement du carbonate dans la matrice par la silice est incomplet (Blatt 1980; Maliva & Siever 1989: 422).

Cependant, certains cherts ne se conforment pas aux modèles présentés ici, ce qui complexifie davantage l'identification des processus de formations par rapport à d'autres roches. Il arrive même que le chert connaisse plusieurs épisodes de dissolutions, puis de précipitations de la silice, parfois à des milliers, voire à des millions d'années d'intervalle (Luedtke 1992: 17, 28).

Pour finir, le chert se retrouve sous deux formes dans la nature, en nodule et en lit. Les cherts nodulaires sont de formes sphériques ou sphéroïdales, parfois irrégulières et de tailles variables. Ils sont le plus souvent associés au mode de formation par remplacement (Shepherd 1972: 20–21; Spielbauer 1976: 151, 158, 160; Kwiatkowski 2005: 293; Boggs 2009: 484). Les cherts sous forme de lit sont beaucoup plus nombreux sur la planète et sont généralement associés à la formation d'origine biogénique à partir de l'accumulation de silice dans les fonds marins. Les lits de cherts sont la plupart du temps intercalés avec d'autres lits, par exemple des dépôts volcaniques, des formations de fer ou des shales (Shepherd 1972: 68; Spielbauer 1976: 154, 158; Luedtke 1992: 29; Pollock *et al.* 1999).

Au cours de ces divers et longs processus, des impuretés présentes dans les sédiments environnants vont venir s'immiscer dans la matrice du chert. La composition de ces impuretés varie donc en fonction des zones géographiques. Par conséquent, la variabilité physico-chimique d'un chert dépendra des conditions environnementales précises lors desquelles il s'est formé (Spielbauer 1976; Pollock 1987; Hess 1996: 53). Ce sont typiquement ces impuretés qui sont visées par les analyses par fluorescence X dans le cas de ce projet.

La composition chimique des cherts peut être variable à la fois sur le plan vertical et à la fois sur le plan horizontal, c'est-à-dire que des différences peuvent exister chez des formations géologiques spatialement éloignées, mais aussi au sein d'une même formation entre les différentes strates de celle-ci. En effet, celles-ci ne se forment pas nécessairement au même moment, ce qui implique que des cherts d'une même localité pourraient avoir des compositions en éléments traces différentes (Sieveking *et al.* 1972: 156). Cela signifie que dans le cadre d'un projet cherchant à discriminer des sources de chert, la variabilité chimique inter-sources doit être supérieure à celle intra-source, sinon la caractérisation sera délicate, voire impossible. Il est également nécessaire de comprendre quels éléments sont discriminants d'une source à l'autre, ainsi que la variabilité à l'intérieur d'une formation (Glascock *et al.* 1998: 17–18).

2.3. Contexte géologique du Nord-ouest irlandais

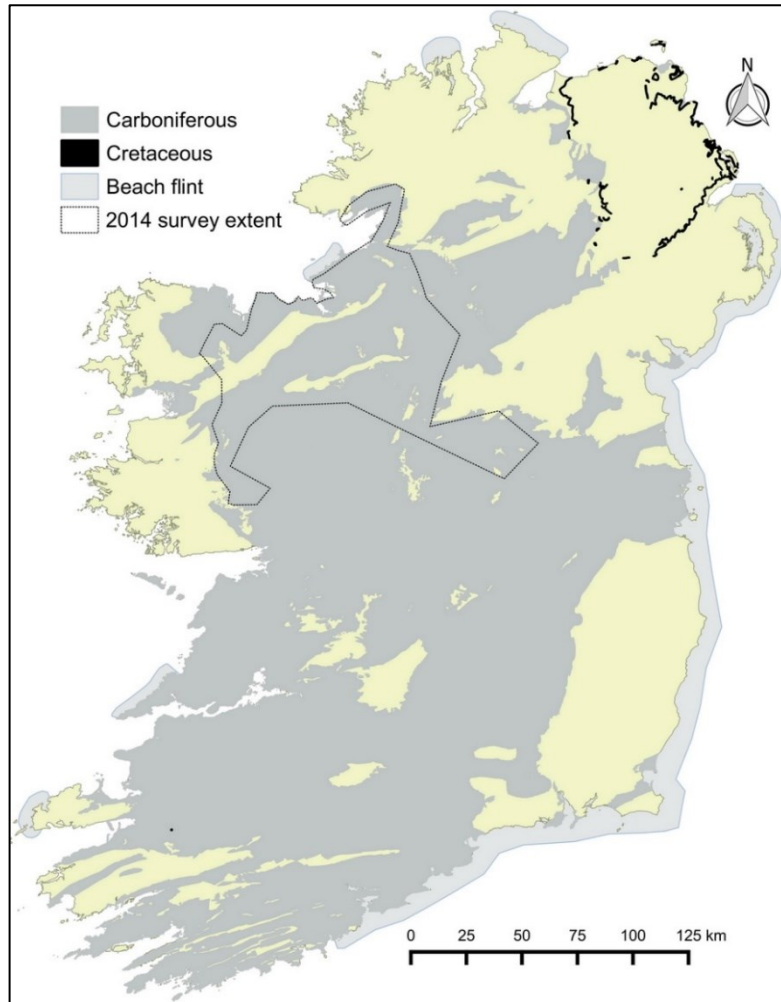


Figure 1: Carte géologique simplifiée de l'Irlande montrant les dépôts de chert et de flint. Les parties grisées foncées (*carboniferous*) entourées d'un trait noir correspondent aux dépôts de cherts étudiés dans le cadre du projet LIR (Driscoll *et al.* 2016: 233, figure 1).

Le chert n'est pas la roche la plus répandue sur terre, mais il peut être localement très abondant dans certaines formations géologiques. Les cherts étudiés dans ce projet sont dits carbonifères, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'unités rocheuses calcaires s'étant constituées durant le Carbonifère, une période géologique du Paléozoïque datée entre 354 et 298 millions d'années (Manger & Encyclopædia Britannica 2013). Le calcaire carbonifère couvre environ la moitié de la surface de l'Irlande et peut parfois contenir localement du chert en abondance (Parkes & Little 2009: 27). Durant la période Carbonifère, une mer s'étendait à travers l'Irlande, ce qui a entraîné la formation de roches sédimentaires telles que le chert. Au cours des millions d'années qui ont suivi, des dépôts calcaires se sont formés dans les eaux chaudes. Les substrats rocheux irlandais

démontrent une grande variété de types de roches formées au cours de différents temps géologiques. Les unités rocheuses les plus anciennes sont constituées de roches métamorphiques telles que l'ardoise et le quartzite. Les roches sédimentaires telles que le calcaire, le grès ou le chert sont parmi les plus répandues en Irlande (Geological Survey Ireland n.d.).

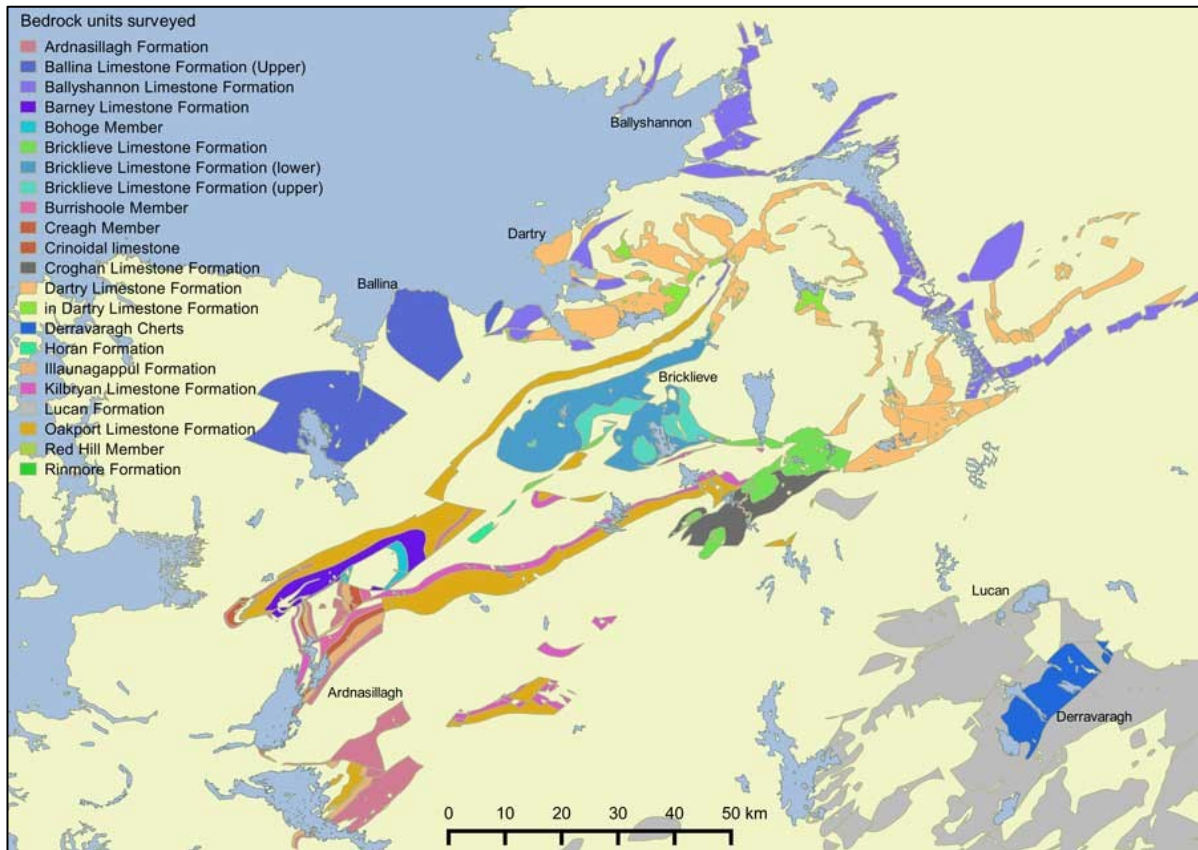


Figure 2 : Carte géologique des unités de substrats rocheux étudiées pendant la campagne de 2014 (Driscoll s.d.).

La prospection géologique de 2014 pour recueillir les échantillons s'est principalement concentrée sur le chert carbonifère in situ provenant d'affleurements dans le Nord-Ouest de l'Irlande (figure 1). Les échantillons proviennent de onze unités rocheuses : la formation calcaire de Dartry, de Bricklieve (inférieure et supérieure), de Ballyshannon, de Ballina, d'Ardnasillagh, de Bohoge Member, du Calcaire Crinoïde, de Creagh Member, de la formation Horan, d'Illaunagappul et de Rinmore. En plus de ces unités du Nord-Ouest, deux autres ont été étudiés dans le nord des Midlands (une région du centre du pays) : le chert de Derravaragh et la formation de Lucan (figure 2). Les types d'affleurement étaient assez variables, allant d'exposition du substrat rocheux sur une vaste zone le long de falaises ou en bord de mer, à un accès plus restreint sur quelques centimètres. Cette variabilité a pour conséquence la difficulté de reconnaître l'étendue

des certaines unités rocheuses. Ces affleurements ont pu être identifiés grâce à l'étude de carte géologique datant du XIX^{ème} siècle où étaient marqués par des symboles spécifiques les différents affleurements. Killian Driscoll, Adrian L. Burke et Heather Short ont également examiné et échantillonné des affleurements à proximité de sites archéologiques, tels que celui de Knocknarea (comté de Sligo, Ireland) (Driscoll s.d.).

3. CADRE THÉORIQUE – L’ANALYSE PAR FLUORESCENCE X EN ARCHÉOLOGIE

Depuis les années 1950, l’utilisation de méthodes d’analyses physico-chimiques pour examiner des matériaux archéologiques a pris de l’importance. En effet, grâce à celles-ci, il nous est possible d’examiner les matières premières afin d’interroger l’authenticité d’un objet, d’assigner un artéfact à une période précise, de déterminer sa provenance ou encore de comprendre la technologie derrière la fabrication des objets étudiés (Glascok 2011: 161). Quand il est question d’archéologie, les méthodes à privilégier se doivent d’être les moins invasives possibles pour les échantillons afin de préserver leur intégrité.

Parmi les nombreuses méthodes disponibles pour les archéologues, la fluorescence X est une méthode polyvalente bien établie depuis les années 1960 pouvant être appliquée à bon nombre de matériaux archéologiques, et ce, avec des résultats plus ou moins précis. La non-destructivité de cette méthode la rend intéressante quand il s’agit d’analyser des artéfacts archéologiques ou encore des objets exposés dans des musées (Hall 1960; Shackley 2014). Cela ne veut cependant pas dire que l’XRF soit une technique appropriée à tous les projets de recherche. Aujourd’hui, de nombreuses études utilisent des XRF portatifs (pXRF) démocratisant ainsi les analyses par XRF et ouvrant de nouveaux champs de possibilités. En effet, l’aspect portatif permet de sortir des laboratoires et d’analyser ainsi des objets qui, pour des raisons diverses, ne sont pas transportables ou encore de déplacer le laboratoire directement sur le site (Vega 2014). Il faut cependant souligner que les limites de détection entre les différents types d’XRF ne seront pas les mêmes, un modèle portatif n’aura peut-être pas la même capacité de détection élémentaire qu’un gros appareil de laboratoire. Le pXRF reste tout de même une révolution dans le domaine des analyses géochimiques en archéologie. Même si des analyses comparatives entre XRF de laboratoire et pXRF montrent des résultats variables, ce dernier a fait ses preuves comme une méthode fiable si des calibrations adéquates sont utilisées (Shackley 2011a: 12–14). Bien qu’applicable dans de nombreux projets archéométriques, le XRF ne résout pas tous les problèmes dans les études de provenances. Cependant, il s’agit de l’un des meilleurs outils analytiques non destructifs à la disposition des chercheurs à l’heure actuelle. Depuis sa création, le XRF a fait ses preuves pour

l'analyse de nombreux matériaux archéologiques comme les métaux, le verre, les céramiques mais aussi et particulièrement sur les roches, surtout quand elles sont volcaniques (Shackley 2018).

Dans le cas des métaux, le XRF permet de comprendre les méthodes de réduction de certains minerais ou encore leurs évolutions à travers le temps. En somme, cette technique permet d'entrevoir la technologie ainsi que les recettes (notamment pour les alliages) ayant permis d'aboutir à ces artefacts (Dungworth 1997; Vega 2014). L'analyse du verre par la fluorescence X n'est pas très commune dans la littérature. En effet, il s'avère que le XRF est bon pour ce type de matériaux, mais donne des résultats faibles pour le sodium (Na) et le chlore (Cl), deux éléments clés et en abondance dans le verre. Il s'avère néanmoins que les éléments généralement contenus dans les colorants (cuivre, cobalt et plomb) sont assez facilement détectables par XRF (Burke 2019a). Des études démontrent tout de même l'applicabilité de cette technique sur le verre comme le démontre l'étude de Polikreti et al. (2011) qui ont notamment réussi à identifier la provenance de billes de verres mycéniennes grâce à la présence de cendres végétales dans la matrice du verre et par la composition des colorants, tous deux renvoyant à des zones géographiques spécifiques. Les analyses XRF sur les céramiques sont assez difficiles à réaliser, car il y a beaucoup de variabilités dues aux matières sédimentaires présentes dans les pâtes telles que l'argile. Des précautions sont donc à prendre pour ce type d'étude : analyser des zones planes sans signe de peinture ou de décoration ou bien diriger le faisceau de rayons X sur une zone exempte d'inclusion afin d'éviter de fausser les résultats. Les analyses peuvent se complexifier dans les cas où la pâte de céramique a été fabriquée à partir d'un mélange d'argiles provenant de différentes sources (Tanasi *et al.* 2017; LeMoine & Halperin 2021).

3.1. L'application du XRF pour l'analyse des roches

Les outils lithiques sont parmi les matériaux retrouvés en abondance sur les sites archéologiques. De nombreuses techniques non géochimiques existent afin de les analyser, telles que la macroscopie ou la pétrographie, cette dernière étant l'une des meilleures pour identifier et distinguer les différents types de roche. Cependant, elles ne sont pas toutes capables d'identifier et de caractériser les sources de manière certaine et dans le cas de la pétrographie il s'agit d'une analyse destructive. Dans ce cas de figure, les analyses géochimiques avec le XRF sont d'une

grande aide pour résoudre les questions d'approvisionnement en matières premières ainsi que celles sur les déplacements des populations passées. Le XRF est utilisé pour les analyses de roches depuis bien plus longtemps en géologie, mais depuis quelques dizaines d'années, cette méthode d'analyse est devenue courante en archéologie. Tous les types de roches ne donnent cependant pas les mêmes résultats. En effet, les roches volcaniques et particulièrement l'obsidienne se révèlent être les roches idéales pour les analyses de provenances que soit par XRF (modèle portable ou de laboratoire) ou avec d'autres méthodes. La fluorescence X se porte extrêmement bien à l'analyse de cette roche riche en silice (70 à 75% de SiO₂) de par sa structure non cristalline ressemblant au verre mais aussi de par sa grande homogénéité (Burke 2018: 3). Les artefacts fabriqués en obsidienne peuvent généralement être reliés à leurs sources avec un degré de fiabilité très élevé ce qui fait que ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport à la plupart des matériaux archéologiques dans les études de provenances. Cela vient principalement du fait que les sources d'obsidiennes sont limitées aux zones présentant des activités volcaniques ou dans des zones de dépôts secondaires créés par des processus d'érosion. Il est même parfois possible de lier une source d'obsidienne à une éruption volcanique particulière du fait de sa composition en éléments traces. C'est pourquoi ces sources ont tendance à présenter des signatures chimiques individuelles très caractéristiques (Glascok *et al.* 1998: 17–19; Craig *et al.* 2007: 2013). De ce fait, l'obsidienne est l'une des roches les plus représentées dans la littérature sur les études de provenances d'outils lithiques par fluorescence X. Les autres types de roches, ignées, métamorphiques et sédimentaires, donnent quant à elles des résultats plus mitigés (Nazaroff *et al.* 2010; Shackley 2011b; Burke 2018). Cependant de nombreuses études démontrent son efficacité sur des roches comme la rhyolite, le quartzite (Finestone *et al.* 2020), le jaspe (Hatch & Miller 1985; Stevenson *et al.* 1990), la felsite (Strauss & Murray 1988; Hermes & Ritchie 1997), l'andésite (Jones *et al.* 1997), le basalte (Mills *et al.* 2010; Lundblad *et al.* 2011; Mintmier *et al.* 2012) et le chert (Gauthier & Burke 2011; Hughes *et al.* 2012; Mehta *et al.* 2017; Sánchez de la Torre *et al.* 2017b, 2019a).

Pour obtenir des résultats les plus satisfaisants possibles, les spécimens de roche devraient être idéalement réduits en poudre puis montés sous forme de palets ou de pastilles. Ce format d'échantillons permet de contrecarrer les effets d'irrégularités de surfaces ainsi que les problèmes liés aux inclusions (Davis *et al.* 1998, 2011). Cependant, si cela peut ne pas poser problèmes dans le cas d'échantillons géologiques, les spécimens lithiques archéologiques sont plus délicats à

appréhender. En effet, pour des raisons éthiques, la destruction de précieux artefacts n'est la plupart du temps pas permise par les institutions muséales ou encore les communautés autochtones. Il est donc très important de pouvoir développer des protocoles d'analyses non destructifs précis, reproductibles et performants. C'est pourquoi le XRF devient une méthode intéressante auprès des archéologues.

Les roches, comme les autres matériaux archéologiques, sont sensibles aux aléas du temps et notamment dans les contextes d'enfouissement, l'acidité des sols pouvant endommager les spécimens et accélérer l'altération. Il est donc assez fréquent de voir la présence de patines sur les échantillons archéologiques. La plupart du temps, les chercheurs n'ont pas les autorisations pour retirer de manière chimique et/ou mécanique de la surface dégradée et ce, encore une fois, pour des questions éthiques. On se retrouve donc avec des défis non négligeables quand il est nécessaire de faire des analyses non-destructives puisque de base, les analyses de roches sont déjà influencées par la morphologie des surfaces et les inclusions (Gauthier & Burke 2011).

3.2. Les analyses XRF des silex et cherts

Depuis une quinzaine d'années, de plus en plus de projets s'intéressent à l'application du XRF sur des cherts et des silex, en particulier sur des cas européens. En comparaison avec l'obsidienne, les études sur le silex et le chert sont un défi pour les géochimistes puisque cette roche est constituée essentiellement de silice et présente des concentrations très faibles pour les autres éléments, notamment pour les éléments traces qui sont essentiels lors d'une caractérisation géochimique en vue d'une étude de provenance. Les sources de silex et de chert sont relativement hétérogènes chimiquement parlant, il est donc difficile de les caractériser avec autant de précision que ce qu'il est possible de faire pour l'obsidienne (Gauthier *et al.* 2012: 2436; Bradley 2017: 121). L'analyse des artefacts archéologiques en chert et en silex peut également se compliquer par la présence d'altération à la surface des échantillons, se traduisant notamment par la présence de patine et ce quelque soit le type d'XRF utilisé (Gauthier & Burke 2011; Liritzis & Zacharias 2011; Shackley 2011a; Hughes *et al.* 2012; Finestone *et al.* 2020). Bien entendu ces problèmes ne sont pas incontournables, mais il est important d'en tenir compte, surtout dans le cas d'objets archéologiques où, comme précisé précédemment, des questions éthiques empêchent la

modification de ces objets. Et malgré le défi que cette matière représente, les analyses géochimiques se trouvent être l'une des seules solutions accessibles aux archéologues pour identifier les sources (Gauthier *et al.* 2012: 2436).

Les analyses par XRF appliquées aux cherts sont assez courantes dans la littérature nord-américaine, avec plusieurs sources ayant fait l'objet de nombreuses études très bien documentées tel que le chert de Munsungun dans le Maine (Pollock *et al.* 1999) ou encore La Martre et Touladi au Québec (Leclerc 2010; Gauthier *et al.* 2012) pour n'en citer que quelques-unes. Dans ces régions et pour ces sources, la fluorescence X a fait ses preuves dans la caractérisation de ces cherts afin de connaître leur signature géochimique propre. Le pXRF s'avère également capable de discriminer des sources de cherts comme le témoigne l'étude de Mehta *et al.* (2017) où il a été possible d'évaluer la nature du commerce et de l'échange du chert de Burlington dans la vallée inférieure du Mississippi.

Dans leurs études sur des cherts du Nord-Ouest de l'Alaska, Malyk-Selivanova *et al.* (1998) attribuent le succès d'une bonne recherche sur la provenance de chert à un échantillonnage approprié des affleurements. En effet, afin de déterminer l'étendue de la variabilité au sein d'une même source, un ensemble représentatif d'échantillons est nécessaire. Entre 15 et 20 échantillons par affleurement seraient une moyenne acceptable pour ce type d'étude et fourniraient un éventail fiable et assez représentatif de la variabilité chimique intra-source. Ces directives ne sont bien entendues pas uniquement applicables aux analyses XRF, mais concernent également toute autre technique analytique utilisée pour des études de provenances.

De plus en plus de projets appliquent l'analyse par fluorescence X sur des cherts et des silex européens démontrant ainsi qu'il s'agit d'une méthode de plus en plus prépondérante lorsque les questions de recherches abordent la provenance des matières premières et l'identification de leur signature géochimique, et ce, quel que soit le continent. Il n'est pas rare de voir le XRF utilisé conjointement avec d'autres méthodes analytiques afin de tester ses capacités et ses limites. Cela a été le cas pour l'étude de chert en Lituanie et en Biélorussie. Hughes *et al.* (2012) ont testé conjointement le XRF avec la spectrométrie d'émission d'arc à courant continu (DCAES) sur des échantillons géologiques. Les deux méthodes possédant des avantages différents, les chercheurs

ont pu effectuer des analyses complémentaires sur les mêmes échantillons afin d'évaluer comment chacune des techniques pourrait servir dans le cas d'analyses de spécimens archéologiques. Les résultats ont été concluants et montrent que même si le XRF analyse moins d'éléments, cette technique est tout autant capable de différencier les sources que certaines techniques plus performantes tels que le DCAES (Hughes *et al.* 2012). Une autre étude sur des silex danois et suédois (Hughes *et al.* 2010) relève cependant que certains problèmes liés à l'analyse du silex existent dans la région. Effectivement, la formation géologique de silex en Scandinavie possède des concentrations assez basses d'éléments traces du fait des processus de diagenèse, ce qui peut poser des problèmes durant les analyses archéométriques. En effet, le silex étant composé principalement de silice, les analyses physico-chimiques visent à mesurer ces éléments traces qui sont des matériaux non carbonatés intégrés pendant la formation du silex. Leurs basses concentrations demandent qu'un large panel d'éléments soit analysable. Bien que chacune des sources n'ait pas pu être discriminée individuellement à cause de chevauchements trop importants, les teneurs en calcium (Ca) et en fer (Fe) ont permis de définir deux grands groupes parmi ces sources (Hughes *et al.* 2010). Cette étude nous aide à comprendre que même dans les cas où de prime abord les sources semblent difficilement séparables au niveau chimique, le XRF permet tout de même de définir des grandes tendances générales et de dessiner des regroupements entre certaines sources.

Un élément important à souligner est que de toute la littérature étudiée pour ce mémoire, seul un projet a utilisé le même appareil XRF que celui présent au laboratoire d'archéométrie de l'Université de Montréal (un XRF de type laboratoire *PANalytical Epsilon 3*) pour analyser des silex, plus précisément en Belgique (Fiers *et al.* 2019). L'étude démontre de très bons résultats qui ont permis de différencier les signatures géochimiques des six sources de silex analysées. Les auteurs soulignent aussi l'importance d'analyser plusieurs échantillons provenant d'une même source afin de pallier pour la variabilité intra-source et d'agrandir la gamme de sources analysées en vue de construire une base de données régionales. Comme mentionné plus haut, Fiers *et al.* (2019) soulignent qu'en raison de ses processus de formation, le silex (tout comme le chert) est défini par une grande variabilité chimique et la présence d'impuretés provoquant une matrice hétérogène. En y ajoutant la présence possible d'altération des surfaces, cela provoque des changements chimiques et structuraux supplémentaires qui compliquent leurs études.

Il arrive parfois que l'analyse XRF seule ne soit pas à même de donner des résultats concluants et probants permettant de définir des signatures géochimiques précises. C'est notamment le cas de plusieurs études réalisées sur des cherts pyrénéens et dans la région ibérique (Sánchez de la Torre *et al.* 2017a; b, 2019a; b; c, 2020a; b, 2021). Le XRF ne possédant pas une résolution assez haute permettant de détecter les éléments traces qui sont sous la limite de détections de l'appareil, les auteurs ont combiné à la fois la fluorescence X et la spectrométrie de masse à plasma inductif par ablation laser (LA-ICP-MS), une technique avec de meilleures limites de détections. Le XRF a servi à analyser les éléments majeurs et mineurs, et le LA-ICP-MS les éléments traces (Sánchez de la Torre *et al.* 2021).

3.3. Analyse chimique des cherts et études de provenance

Maintenant que nous avons vu que le XRF s'applique avec succès à l'analyse des cherts et silex, abordons à présent plus précisément l'utilisation des analyses chimiques sur des cherts pour répondre à des questions de recherches en lien avec la provenance de matériaux lithiques. Par étude de provenance d'un matériau, dans notre cas des cherts, on entend l'idée que certaines caractéristiques chimiques des matières premières, ici géologiques, peuvent nous donner une « empreinte » distincte propre à une source donnée. Ces études de provenance sont réalisées en archéologie pour la simple et bonne raison que les artefacts peuvent parfois bouger sur de longue distance entre leur source et leur lieu de dépôt final. Entre ces deux points, l'artefact peut faire l'objet de nombreux échanges et de multiples utilisations voire de réutilisations. La recherche sur la provenance est donc utile pour retracer et comprendre les stratégies d'approvisionnement, l'exploitation d'un territoire, les possibles schémas de mobilité des populations et les réseaux d'interactions (Crandell 2005: 137; Pollard *et al.* 2014: 625). En d'autres termes, les études de provenance nous ouvrent de nombreuses pistes interprétatives concernant le registre archéologique. Dans cette partie nous allons aborder quelques études démontrant l'application de l'analyse chimique sur des cherts en lien avec la provenance. Il ne s'agit pas d'une revue exhaustive, mais cette partie donne des bases sur ce qui peut être fait et sur les connaissances acquises grâce à ce type de recherches.

Deux autres mémoires de maîtrise à l'Université de Montréal ont précisément abordé ces problématiques de provenance des cherts avec l'analyse par fluorescence X. Le premier est celui de Marianne-Marilou Leclerc (2013) sur le chert Nastapoka exploité au Paléoesquimau dans la baie d'Hudson (Nunavik). Ce projet comparant des échantillons géologiques avec des artefacts archéologiques a mis en avant une évolution dans les stratégies d'exploitation des matériaux dans la région d'étude. L'objectif était d'identifier le lien entre les caractéristiques de la matière première, identifiées grâce à l'analyse chimique et les comportements humains et culturels qui découlent du choix de la matière à exploiter. Ainsi elle a pu déterminer quelles caractéristiques propres aux cherts Nastapoka ont pu attirer ces populations les entraînant ainsi à faire le choix d'extraire et de transformer des produits de cette source plutôt qu'une autre. Leclerc souligne la pertinence de l'analyse technologique pour comprendre les comportements humains combinés à une analyse chimique des carrières pour ajouter des éléments d'interprétations et comprendre les choix techniques et les stratégies d'approvisionnement (Leclerc 2013: 142). De ce fait, en combinant de multiples approches analytiques, elle a pu relever que les populations Paléoesquimau choisissaient les ressources en fonction de leurs spécificités, le chert Nastapoka était donc sélectionné pour certains types d'outils et d'autres matières pour d'autres (Leclerc 2013: 144).

Le deuxième projet utilisant le XRF sur des cherts Nord-américain est celui de Mathieu Leclerc (2010) sur les cherts du Bas-Saint-Laurent et de la Gaspésie provenant de deux carrières distinctes : La Martre et Touladi. Outre la mise en place d'un protocole d'analyse non destructif, ce mémoire vise également à comparer les résultats issus des échantillons géologiques avec des artefacts en chert provenant de trois sites archéologiques dans la région d'étude (Anse à la Vache, Turcotte-Lévesque et Rimouski) afin d'identifier de potentielle corrélation sources-artefacts. Ce type de recherche permet d'identifier les stratégies d'acquisitions et entrevoir si les assemblages lithiques de certains sites pourraient révéler une préférence pour l'exploitation d'une carrière en particulier. Dans le cas présent, Leclerc montre que les deux premiers sites exploitaient les deux carrières sauf le site de Rimouski qui lui aurait vraisemblablement préféré le chert de Touladi (Leclerc 2010: 150).

Plusieurs études de cas européennes s'intéressent à l'application d'analyse physico-chimique dans le but de comprendre la provenance de chert présent dans des assemblages lithiques

de sites archéologiques. Dans de nombreux cas, en présence d'un assemblage lithique constitué de matériaux exogènes à la région, une analyse chimique peut révéler des réseaux d'échanges sur de longue distance. C'est le cas d'une étude présentée par Chatzimpaloglou et al. (2020) qui s'intéressent à la provenance d'artéfact en chert maltais datant du Néolithique. Ce travail fait partie d'un grand projet de recherche visant à comprendre si le chert utilisé pour les outils lithiques sur l'archipel de Malte représente une exploitation de matières locales ou bien résulte d'un réseau d'échanges sur de longues distances. Les assemblages lithiques concernés par cette étude sont non locaux et une correspondance a été établie avec des sources de chert dans le Sud-Est de la Sicile. La déduction de leur provenance pourrait fournir une explication sur le rôle joué par Malte dans le paysage social méditerranéen et dans le réseau d'échanges de matières premières au Néolithique (Chatzimpaloglou *et al.* 2020: 1). La provenance de ces cherts confirme indirectement l'existence de navigation maritime, mais aussi d'un réseau d'échanges de matières premières bien établi entre ces deux territoires insulaires (Chatzimpaloglou *et al.* 2020: 13). Les recherches sur la provenance peuvent donc être utiles pour donner une idée de l'échelle possible des interactions sociales entre des populations passées de régions différentes.

Une des régions très prolifiques dans la recherche de provenance de chert est celle des Pyrénées. En effet, cette chaîne montagneuse comprend de très nombreux gisements de cherts exploités depuis le Paléolithique par les populations de la péninsule ibérique et de l'Europe de l'Ouest (Sánchez de la Torre *et al.* 2017b, 2019c, 2020b). Sánchez de la Torre *et al.* (2019c) utilisent conjointement la fluorescence X et le LA-ICP-MS pour identifier la provenance d'artéfact en chert datant du Paléolithique sur le site de haute altitude Montlleó en Espagne. Le but est de pouvoir déduire de ces analyses les schémas de mobilité et les stratégies d'approvisionnement en matériaux lithiques des populations pyrénéennes (Sánchez de la Torre *et al.* 2019c: 1). La chaîne de montagnes est traditionnellement considérée comme une barrière naturelle entre la péninsule ibérique et le reste de l'Europe. Les résultats semblent cependant suggérer que les Pyrénées n'étaient pas un obstacle insurmontable à la mobilité des populations paléolithiques (Sánchez de la Torre *et al.* 2019c: 1–2). Dans le cas présent, ces recherches de provenance sont essentielles pour comprendre la relation que les groupes de chasseurs-cueilleurs entretenaient avec leur environnement et déterminer la mobilité de ces groupes ainsi que les zones les plus fréquemment utilisées pour l'approvisionnement en matières premières. Les analyses ont révélé une

correspondance des artefacts lithiques avec deux affleurements de cherts spécifiques, un au nord des Pyrénées et l'autre au sud. Il devait exister une relation entre les deux versants des Pyrénées, ce qui témoigne de la bonne connaissance de l'espace pyrénéen par les habitants de la région. Il découle de cette étude sur la provenance de chert dans les Pyrénées plusieurs interrogations sur la nature du site. En effet, s'agissait-il d'un lieu de rassemblement de groupes de différentes régions rapportant avec des matériaux des différents versants ou bien le même groupe exploitait deux sources de part et d'autre de la montagne (Sánchez de la Torre *et al.* 2019c: 12–13). Ces deux cas de figure pourraient traduire des raisons différentes dans le choix de l'exploitation de ces deux gisements de chert. L'analyse chimique ne peut bien entendu pas répondre à ces questions directement, c'est pourquoi les études de provenance doivent se faire conjointement avec d'autres techniques analytiques et de recherches. Elles nous offrent cependant de nouvelles pistes de réflexion sur les comportements humains passés.

Concluons ce chapitre en insistant sur le fait que la fluorescence X n'est pas la méthode miracle permettant de discriminer de manière systématique et exacte les sources de matières premières lithiques dans les projets traitant de la provenance des artefacts et de la mobilité des populations passées. Elle tient certainement une place notable à l'heure actuelle dans le paysage des recherches archéométriques, donne des résultats concluants pour bon nombre de projets et reste la méthode à privilégier quand on souhaite réaliser des analyses non destructrices rapides et à faible coût qui n'altèrent pas l'échantillon après l'analyse (comme c'est le cas pour l'activation neutronique qui peut rendre le spécimen radioactif). Elle ne fonctionne cependant pas pour tous les cas et il s'avère donc parfois nécessaire de pousser les analyses un peu plus loin en utilisant conjointement une autre technique d'analyse physico-chimique.

4. APPROCHE CONCEPTUELLE

Nous allons maintenant aborder l'approche conceptuelle de cette recherche, notamment les concepts de mobilité et d'acquisition qui sont centraux dans les études sur la provenance des matières premières. Néanmoins, une précision est à faire avant de les aborder. Ce projet est la base sur laquelle il sera possible de construire des interprétations anthropologiques et plus particulièrement archéologiques sur la mobilité des populations, les stratégies d'acquisitions, ainsi que sur la circulation de ces matières premières lithiques. Cependant, l'approche conceptuelle anthropologique ne sera que peu abordée dans ce mémoire puisque l'emphase sera mise sur le potentiel de cette méthode à distinguer les signatures géochimiques de cherts irlandais. De plus, n'ayant pas accès à des collections d'artéfacts archéologiques dans un but comparatif, il est pour le moment impossible de répondre à des questions purement archéologiques ou anthropologiques. Il est tout de même important d'ouvrir la discussion sur les éventuels impacts anthropologiques que les prémices de cette recherche pourraient avoir. Cette étude reste tout de même une fondation nécessaire pour comprendre l'exploitation des matières premières lithiques en Irlande durant le Mésolithique, le Néolithique et le début de l'Âge du Bronze. L'Irlande possède un patrimoine archéologique conséquent et riche, mais la recherche sur l'approvisionnement des matières premières possède quant à elle des lacunes importantes (Driscoll s.d.). Le projet LIR de Killian Driscoll vise précisément à combler ce vide afin de mieux comprendre les communautés irlandaises.

4.1. L'archéologie irlandaise et la Préhistoire

La période qui nous intéresse dans ce projet est la préhistoire irlandaise et plus précisément le Mésolithique, le Néolithique et le début de l'Âge du Bronze soit d'environ 8000 à 2000 ans avant notre ère. Ces différentes époques sont d'un grand intérêt pour l'archéologie irlandaise et l'histoire culturelle du peuplement de cette île puisqu'elles englobent la transition complexe entre les populations de chasseurs-cueilleurs et l'établissement de l'agropastoralisme, ce que l'on nomme souvent « révolution néolithique » (Driscoll s.d.). Notons que la néolithisation de l'Irlande se caractérise par son aspect insulaire, mais aussi par un hiatus chronologique important avec le Néolithique continental européen qui a été plus précoce (Pioffet 2015: 23). Les débuts de

l'archéologie irlandaise se sont principalement concentrés sur la mise en place d'une chronologie robuste concernant la Préhistoire et plus particulièrement le Mésolithique et le Néolithique. Les chercheurs de l'époque se sont alors basés sur les vestiges lithiques retrouvés en abondance dans le nord-est du pays pour conduire les débats sur l'ancienneté du peuplement irlandais (Driscoll 2010: 13).

En raison de la nature acide des sols irlandais, peu de vestiges et artefacts organiques subsistent (Kimball 2006: 240). De ce fait, une grande importance est accordée à l'étude des objets lithiques, leurs technologies, et sur ce que ces derniers peuvent nous révéler sur les modes de vie des populations passées, particulièrement durant le Mésolithique et le Néolithique (Little 2009: 133). Cependant, plusieurs auteurs soulignent l'existence d'un biais non négligeable dans les études lithiques irlandaises en faveur du silex du nord du pays (Little 2009; Driscoll 2009; Driscoll *et al.* 2016; Bradley 2019). Cela peut notamment s'expliquer par le comportement des archéologues au 19^e puis au 20^e siècle quand la discipline en était à ses prémices. En effet, les archéologues les plus prolifiques travaillaient principalement dans le nord-est autour de la ville de Belfast. Les zones principales pour trouver des outils lithiques en abondance étaient des anciennes plages surélevées du nord-est. Il était donc très commun de retrouver une grande prédominance du silex dans la littérature, ce que certains chercheurs nomment « flint gaze » (Driscoll 2009: 3, 2015). L'utilisation du silex durant la Préhistoire comme matière première lithique a donc occupé une très grande place dans les réflexions archéologiques des chercheurs. À un tel niveau que le silex du Nord-Est de l'Irlande a été considéré comme un pivot de la préhistoire irlandaise par certains chercheurs, voir même comme la raison de certaines vagues de peuplement durant le Mésolithique à cause du caractère précieux et convoité de cette matière (Macalister 1949; Driscoll 2010: 14, 18). Au milieu du 20^e siècle, Macalister (1949) mentionne quasi exclusivement l'utilisation du silex dans son livre sur l'archéologie irlandaise et suggère que la présence de chert, qu'il juge inférieur au silex, dans certaines régions pourrait expliquer l'adoption précoce de la technologie du métal (Driscoll 2009). De ce fait, cela a créé une dichotomie avec une région nord-est riche en silex et le reste du territoire pauvre en matières premières. Par ailleurs, dans les zones où des matériaux autres que le silex étaient retrouvés, leurs populations étaient considérées comme en retard culturellement parlant (Driscoll & Warren 2007: 5).

En conséquence, ce monopole occupé par le silex est venu cacher la diversité des matières premières lithiques utilisées pendant la Préhistoire ainsi que les implications sociales de la variété de leurs utilisations (Driscoll 2009: 3, 2015; Driscoll *et al.* 2016: 232). Cette vision centrée sur le silex a longtemps persisté malgré l'existence d'une gamme variée de matières premières reconnues depuis longtemps (Knowles 1889). En opposition à ce mouvement de pensée, Knowles fut l'un des premiers à mettre en avant le besoin de se détacher de ce « *flint gaze* » et à souligner que dans les régions jusqu'alors considérées comme pauvre, d'autres matériaux étaient disponibles et utilisés tels que le quartz et le chert (Knowles 1889, 1898; Driscoll 2010: 17). Plus récemment, des chercheurs comme Killian Driscoll cherchent à remédier à ces lacunes en démontrant la variabilité des matières premières lithiques durant la préhistoire. Sa thèse a notamment été consacrée au quartz (Driscoll 2010) afin de fournir une vue d'ensemble de l'étendue de son utilisation en Irlande. Et aujourd'hui le projet LIR vise à créer une collection de références pour les matières premières ayant été utilisées en Irlande pour la réalisation d'outils lithiques (Driscoll *et al.* 2016).

Les données tirées de l'analyse lithique peuvent en théorie nous permettre d'identifier les mouvements des populations et les territoires sociaux (Preston & Kador 2018: 329). En conséquence, les études sur l'approvisionnement en matières premières sont essentielles en archéologie puisque cela nous permet de comprendre les relations entre l'Homme et son environnement. Ce type de recherche nécessite tout de même des connaissances approfondies sur les sources d'où proviennent ces matières premières. Or, même si le patrimoine archéologique irlandais est riche, des lacunes importantes existent sur ces questions d'approvisionnement et de provenance (Driscoll s.d.). Pour le moment, seulement une carrière avec des traces anthropiques d'exploitations a été potentiellement identifiée. Ce serait l'une des plus anciennes carrières identifiées en Irlande. Les travaux d'Aimée Little (Little 2009; Parkes & Little 2009) mettent en évidence des activités d'extraction de chert pendant le Mésolithique sur la colline de Knockeyon, Lough Derravaragh dans le comté de Westmeath dans les Midlands du Nord. Ce site est une occasion pour les chercheurs de comprendre comment les populations mésolithiques irlandaises se procuraient, travaillaient et échangeaient ce chert dans la région. Des analyses ont démontré que des cherts de Knockeyon ont été retrouvés dans d'autres régions, dont certaines riches en silex, suggérant que ce matériau devait être suffisamment apprécié pour que des populations de différentes zones géographiques viennent le collecter ou le fassent importer (Little 2009: 136). Les

recherches semblent donc indiquer qu'une relation unique existait entre ce site et les populations mésolithiques irlandaises.

Ce type de recherche nous montre que les populations passées irlandaises se donnaient beaucoup de mal pour acquérir certaines matières premières autres que le silex du Nord-Est considéré comme de meilleures qualités par certains chercheurs. De ce fait, il est indispensable de nos jours de mieux comprendre la complexité de l'exploitation et de l'acquisition des matières premières dans le pays puisque des lacunes importantes existent dans ce domaine.

4.2. Sources et exploitation du territoire

Les études des approvisionnements en matières premières et de leurs caractérisations chimiques sont des éléments essentiels dans certaines considérations archéologiques. En croissance depuis les années 70, les analyses des sources de ces matériaux bruts peuvent en effet nous aider à comprendre les comportements humains, les interactions sociales inter-groupes et les relations entre l'humain et son environnement. Elles nous permettent également de recréer les mouvements populationnels avec les objets qui les accompagnent, les systèmes d'échanges ainsi que ce que certains auteurs appellent les *social territories* ou territoires sociaux (Delage 2003: 14; Burke 2018: 1, 5; Preston & Kador 2018: 329; Driscoll s.d.). L'étude des matières premières permet de ce fait de mieux comprendre les stratégies d'exploitation de l'environnement et des territoires des populations passées, ce que l'on nomme également les stratégies d'acquisitions.

Définissons quelques-uns des concepts applicables à cette recherche. Une source de matières premières peut se définir comme un affleurement de la roche-mère ou un dépôt secondaire de ces matériaux (par exemple les nodules de chert que l'on peut retrouver dans les rivières ou en bord de mer) (Luedtke 1979: 745). Cependant, la présence d'une source géologique ne signifie pas nécessairement qu'il s'agit d'une carrière archéologique et qu'on y retrouvera des traces d'une exploitation anthropique passée (Burke 2018: 1). D'un point de vue archéologique, une carrière peut se définir comme un lieu exploité par l'humain afin d'en extraire des matières premières lithiques depuis un affleurement géologique de la roche-mère et de produire ultérieurement ou non des outils lithiques (Leclerc 2010: 15). La différence entre une source et une carrière archéologique peut se définir par la présence de traces d'exploitation anthropique claire et tangible. La non-

présence de traces d'exploitation au niveau d'une source ne signifie cependant pas que cette dernière n'ait jamais été exploitée par des populations passées.

L'exploitation d'une source de matière brute implique aussi un choix conscient ou non. Les populations passées ont dû faire le choix d'exploiter des sources bien précises. Au premier abord, nous pourrions penser que ce choix serait guidé par l'envie d'exploiter la source donnant des matériaux de meilleure qualité ou permettant de maximiser les quantités de matières extraites, ou encore la source avec une plus grande facilité d'accès. Or, plusieurs auteurs soulignent que certaines données laissent à penser que le choix du filon de matières à exploiter relèverait de facteur culturellement déterminé (Barber *et al.* 1999; Wheeler 2011). Une étude du contexte social des extractions de matières premières au Néolithique en Grande-Bretagne et en Irlande conduite par Topping (2019) met en avant que de nombreux sites d'exploitation géographiquement éloignés des sites d'habitations ont été privilégiés alors que des sources plus proches et plus faciles d'accès ont été délaissés. Ces sources devaient donc revêtir une signification culturelle et/ou rituelle particulière ou bien refléter une forte idée d'identité sociale liée à l'obtention et à l'utilisation de ces sources. MacKay *et al.* (2013: 484) apportent une autre perspective intéressante sur la notion de source. Pour eux, les carrières lithiques sont des sources immobiles dans des paysages sociaux en constant changement. Ces lieux étaient donc des zones importantes d'interactions sociales entre différents groupes passés. En d'autres termes, les sources de matières premières représentent des points fixes dans l'espace et le temps, marquant un point de repère et d'articulation dans le paysage social. Ces gisements étaient donc au centre des stratégies d'acquisitions et d'établissement des populations passées qui pouvaient s'y rendre périodiquement pour une exploitation saisonnière en fonction de leurs déplacements (Barber *et al.* 1999: 53; Milne 2008: 183; Leclerc 2010: 16).

4.3. Mobilité et matières premières

La mobilité peut se définir comme la capacité et/ou le besoin de se déplacer d'un point A à un point B. Barnard et Wendrich (2008) ajoutent que la définition peut se résumer « *as a combination of the moment in time, the type of movement and the motivation for mobility* » (Barnard & Wendrich 2008: 6). En d'autres termes, la notion de mobilité ou de mouvement est intrinsèquement liée à celles du temps, des objets, des personnes et de l'espace (Barnard &

Wendrich 2008; Beaudry & Parno 2013: 1). Puisque les groupes humains se déplacent en général avec leurs objets/artéfacts, leur étude permet de retracer les réseaux sociaux d'échanges et les mouvements populationnels. À travers la notion de motivation se trouve également celle de stratégie d'acquisitions. Ce sont ces motivations des groupes passés qui les menaient et dictaient les stratégies d'exploitations des ressources mises en place. De plus, la mobilité des populations et donc l'accès aux ressources sont dépendantes de facteurs externes notamment saisonniers ou liés à la localisation elle-même (facilement accessible ou non) (Barnard & Wendrich 2008). De ce fait, les études de mobilité visent à rendre compte des schémas des mouvements des populations passées qui traduisent leurs stratégies d'exploitations de leur environnement immédiat et/ou éloigné.

Prenons l'exemple de l'étude de Affolter et al. (2022) pour visualiser la relation entre études de provenance via des analyses géochimiques et études de la mobilité de groupes passés. Cette recherche vise à comprendre comment les analyses de provenances sur des silex mènent à une meilleure compréhension de la mobilité des populations passées ainsi que leurs réseaux d'échanges de matières premières et ce, à travers l'étude des sites néolithiques du Lac Biel et du Lac Constance dans la région alpine de l'Europe. Les auteurs ont ainsi identifié des silex exogènes provenant de régions éloignées sur ces sites, laissant donc entendre que ces populations avaient un rayon d'exploitations du paysage assez large ou que ces derniers entretenaient des relations d'échanges avec des groupes lointains. Ils soulignent également que régionalement les populations concernées possédaient suffisamment de matières premières locales pour leurs besoins quotidiens. La présence de ces silex exogènes laisse donc supposer une autre motivation derrière ces stratégies d'acquisitions, autre que la simple exploitation d'une matière particulière qui est plus abondante localement (Affolter *et al.* 2022: 94). Les motivations derrière la mobilité des populations passées peuvent donc s'avérer être un sujet complexe et difficile à appréhender ou décortiquer. La mobilité se doit d'être étudiée au cas par cas, car les différents schémas de mobilité sont uniques à chaque groupe, répondant à des besoins et des motivations propres aux groupes en question.

Pour finir, les études de provenance nous donnent un aperçu de l'étendue du territoire social occupé par les populations passées, permettant ainsi d'aller au-delà des sites archéologiques et d'entrevoir les relations entre l'humain et son environnement (Wilson 2007: 389).

5. MÉTHODES

5.1. Collecte des échantillons et corpus à l'étude

La collecte des échantillons géologiques fut réalisée en 2014 par Killian Driscoll, Adrian L. Burke et Heather Short lors d'une campagne de prospections de différents affleurements et sources dans le Nord-Ouest irlandais. Cette campagne s'est concentrée sur les cherts carbonifères in situ dans des affleurements de la zone d'étude (figure 1) (Driscoll *et al.* 2016: 233). L'objectif de cette campagne de prospections et de collectes d'échantillons était de fournir une représentation la plus exhaustive possible de la disponibilité et de la variabilité des cherts dans les zones étudiées (Driscoll s.d.). Sur les 405 collectés cette année-là, 135 échantillons ont été destinés à une analyse par XRF composant le corpus à l'étude pour cette recherche. Leurs photos sont disponibles en [annexe A](#). Ils proviennent de 15 unités géologiques : Bohoge Member, Calcaire Crinoïde, Cherts de Derravaragh, Creagh Member, Formation Ardnasillagh, Formation calcaire de Ballyshannon, Formation calcaire de Bricklieve (inférieure et supérieure), Formation calcaire de Dartry, Formation calcaire Ballina, Formation Horan, Formation Illaunagappul, Formation Lucan et Formation Rinmore. Cependant 7 des échantillons n'avaient pas d'unité rocheuse attribué et étaient noté « N/A ». Ces derniers étaient également dits « de surface » (*surficial*), c'est-à-dire qu'ils ont été prélevés à proximité d'un affleurement, mais qu'ils n'étaient pas réellement in situ. Il faut cependant noter que certains ont été prélevés à proximité d'un affleurement dont l'unité rocheuse était connue, il se pourrait donc que ces échantillons s'y rattachent, mais cela reste à déterminer.

Les échantillons ont ensuite été rapportés au Département d'anthropologie de l'Université de Montréal dans le laboratoire d'archéométrie. L'accès à la collection m'a été accordé par Adrian L. Burke dans le cadre du présent projet de mémoire. Le système de classement des échantillons avait été réalisé à l'époque et n'a pas été changé puisque les données résultantes des analyses seront par la suite ajoutées à la base de données LIR (*Lithotheque Ireland*). Les échantillons sont identifiés par le code de projet suivi par l'année de collecte, ainsi qu'une séquence numérique de trois chiffres (par exemple, IRL14001).

5.2. Préparation des échantillons

Les échantillons géologiques récoltés ont fait l'objet d'une préparation en deux temps. Une première qui a eu lieu avant d'avoir accès à la collection pour ce projet de mémoire, et une seconde au début de celui-ci.

Dans un premier temps, les échantillons ont été taillés de sorte à rentrer dans un porte-échantillon d'un appareil XRF stationnaire de laboratoire, c'est-à-dire un appareil de grande taille. Par la suite, le polissage de l'une des faces a été réalisé afin que la surface d'analyse, zone en contact avec le faisceau de rayons X, soit la plus plane possible et éviter ainsi des perturbations pendant les analyses. Cependant, il s'est avéré que la taille initiale des échantillons de roches n'était pas adaptée aux portes-échantillons de l'instrument présent au laboratoire d'archéométrie du département d'anthropologie. Ces derniers avaient été faits pour un appareil de plus grande taille. Il a donc été décidé de retailler les échantillons ce qui a été réalisé par Adrian Burke à l'aide d'une scie circulaire (voir [Annexe A](#) pour des photographies de chaque échantillon coupé et poli).

De manière à enlever tous les résidus résultant de la taille et du polissage, mais également toutes traces résultant de la manipulation, les échantillons ont été nettoyés au bain à ultrasons. Cela a été réalisé avec un bain de la marque Cole-Parmer (modèle 8892). Les échantillons ont ensuite été déposés individuellement dans un béccher puis submergés par de l'alcool. La cuve du bain à ultrason fut remplie d'eau et les bécchers déposés sur un support afin qu'ils soient tenus en suspension. Une fois le nettoyage complété, les échantillons furent séchés à l'air libre puis entreposés dans des sachets propres et correctement identifiés. Par la suite, toutes les manipulations des échantillons se sont faites avec des gants afin d'éviter de les contaminer avec de quelconques résidus.

5.3. Descriptions macroscopiques des échantillons

Une description macroscopique des échantillons s'avère utile afin de mettre en avant la singularité de certains échantillons composant le corpus. Les planches photographiques en [annexe A](#) permettent dans un premier temps de visualiser les échantillons selon les formations géologiques.

Le tableau 1 quant à lui nous montre une description condensée de la couleur, du grain ainsi que de la présence d'inclusions sur les échantillons, et ce, selon les formations géologiques. Une description plus en détail de chaque spécimen se trouve en [annexe B](#). La description des couleurs reste un élément subjectif et propre à chacun, cela peut donc varier d'une personne à une autre. Cependant, la charte de couleur des roches de Munsell (2009) permet de remédier quelque peu à ce problème en donnant un cadre à ce type de description.

Tableau 1 : Description macroscopique (couleur, grain et inclusions) condensée de l'ensemble des échantillons en fonction des unités rocheuses.

Code	Unité rocheuse	N échantillons	Couleur	Grain	Inclusions	Commentaires
1	Bohoge Member	3	Variable du gris clair au gris moyen foncé	Fin	Oui	Présence de fissures sur tous les échantillons
2	Calcaire Crinoïde	2	Gris moyen et gris olive clair	Fin	Oui	Les deux échantillons sont tachetés ; présence de petites inclusions
3	Cherts de Derravaragh	13	Gris moyen foncé	Fin	Non	Échantillons assez homogènes dans leurs apparences ; pas d'inclusions
4	Creagh Member	1	Gris moyen bleuté	Fin	Oui	
5	Formation Ardnasillagh	6	Gris moyen bleuté	Fin	Oui	Échantillons assez homogènes dans leurs apparences ; petites fissures et/ou veines sur la totalité du groupe ; tous présentent des inclusions
6	Formation calcaire Ballyshannon	6	Variable du gris moyen bleuté à gris moyen clair	Fin	Oui	Présence d'inclusion pour la plupart des échantillons (sauf IRL14-111 et 130) ; certains sont tachetés.
7	Formation calcaire Bricklieve	2	Gris clair et gris moyen	Fin à moyen	Oui	Les deux échantillons sont tachetés ; présence d'inclusions pour IRL14332
8	Formation calcaire Bricklieve Inférieure	11	Variable : gris clair, gris moyen, foncé, bleuté et brunâtre clair	Fin	Oui	La plupart présentent des inclusions, mais certains non (IRLL14-077 et 083) ; IRL14080 présente un grain plutôt moyen ; couleurs assez variables dans l'ensemble
9	Formation calcaire Bricklieve Supérieure	11	Variable : gris clair, gris moyen, gris jaunâtre et brunâtre	Fin	Oui	Couleurs variables dans l'ensemble ; 6 des 11 échantillons présentent des inclusions ; certains sont tachetés et la plupart présentent des fissures
10	Formation calcaire Dartry	56	Gris moyen foncé à bleuté (sauf exception, voir commentaires)	Fin	Oui	3 échantillons se démarquent de par leur singularité (IRLL14-134, 136 et 324) au niveau de leurs couleurs et de la présence d'inclusions (possibles radiolaires) ; 28 des 56 échantillons ne montrent pas d'inclusions ; ensemble hétérogène de par l'apparence.
11	Formation calcaire Ballina Supérieure	6	Variable : gris clair et gris moyen bleuté	Fin	Oui	La moitié des échantillons n'ont pas d'inclusions ; présence de fissures pour certains.
12	Formation Horan	4	Gris moyen foncé/bleuté	Fin	Non	Échantillons assez homogènes dans leurs apparences ; pas d'inclusions
13	Formation Illaunagappul	1	Gris moyen bleuté	Fin	Non	
14	Formation Lucan	5	Gris moyen foncé à clair	Fin	Oui	2 des échantillons n'ont pas d'inclusions
15	Formation Rinmore	1	Gris foncé moyen	Fin	Oui	Tacheté
16	N/A	7	Gris foncé moyen à bleuté	Fin	Oui	3 des échantillons n'ont pas d'inclusions ; IRL14286 se distingue par sa couleur gris verdâtre.

Pour certaines des formations géologiques, les échantillons sont assez homogènes au niveau de leur apparence, c'est-à-dire que la couleur ne varie quasiment pas à l'intérieur de la source pour les échantillons collectés. C'est le cas pour les Cherts de Derravaragh, la Formation Ardnasillagh

et la Formation Horan. Néanmoins, beaucoup d'échantillons de formations différentes sont très similaires entre eux et ils seraient très difficiles de les distinguer au niveau macroscopique sans un examen plus approfondi au microscope ou une analyse pétrographique. Par exemple les cherts de Horan et de Derravaragh sont très similaires au niveau intra et inter-sources, ils seraient donc difficiles de distinguer ces derniers.

Cependant, ce premier examen rapide de l'apparence des échantillons a permis de déceler quatre échantillons avec des apparences tout à fait singulières. Trois appartiennent à la Formation Calcaire Dartry (IRLL14134, IRLL14136 et IRLL14324) et se caractérisent par leurs couleurs claires (gris/beige) et par la présence de nombreuses inclusions qui pourraient être des résidus de radiolaires, vestiges de la diagenèse de la roche. Le troisième échantillon (IRLL14286) possède quant à lui une couleur verte tout à fait distinctive et que l'on ne retrouve pas dans le reste du corpus à l'étude. Ce dernier n'étant pas attribué à une unité rocheuse précise (N/A), il est compliqué de dire si c'est caractéristique de sa source ou si cela fait partie de la variabilité intra-source. Il sera tout de même intéressant de voir si les particularités soulignées ici se retrouveront dans les analyses chimiques.

5.4. Méthode d'analyse

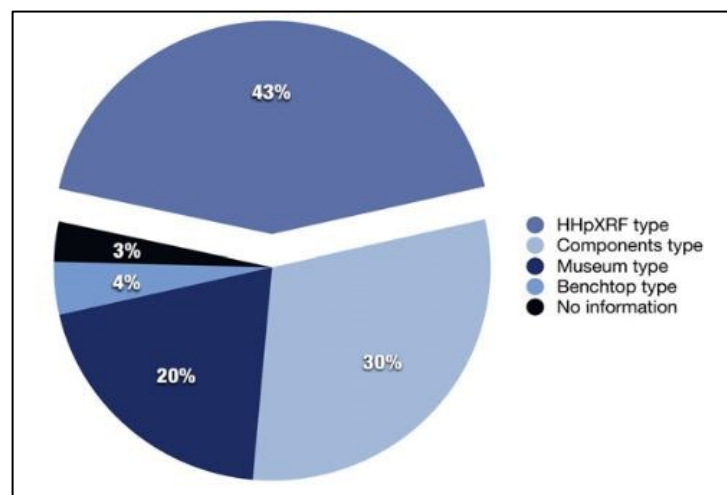


Figure 3 : Proportions des différents types de XRF utilisés dans les études archéologiques publiées (Frahm & Doonan 2013, figure 1).

L'appareil XRF présent dans le laboratoire d'archéométrie du Département d'anthropologie de l'Université de Montréal est un instrument de type *tabletop* ou *benchtop*. De tels instruments

sont assez compacts en comparaison au type plus imposant et stationnaire en laboratoire. Frahm et Doonan (2013) ont conduit un état exhaustif des connaissances en compilant les études publiées ayant utilisées des appareils XRF portatifs (dans cette étude, le type *benchtop* est considéré comme tel). Les résultats montrent que seulement 4% des études ont utilisé ce système (figure 3), ce qui montre qu'il est encore minoritaire dans les projets archéologiques.

L'analyse des 135 échantillons géologiques de cherts a été réalisée sur un appareil *PANalytical Epsilon 3 ED-XRF*. C'est la première fois que celui-ci sera utilisé pour un projet de recherche archéométrique sur des cherts. Le tube de rayons X présents dans cet appareil est en rhodium (Rh). Durant l'analyse, différentes intensités de voltages seront utilisées allant jusqu'à 50 kV (kilovolt).

Une particularité de cet appareil est la possibilité de pouvoir utiliser un logiciel dit « sans étalonnage » nommé Omnian. En réalité, l'installation de l'appareil se réalise en mesurant un ensemble d'étalons de configuration afin d'ajuster le logiciel Omnian. C'est une application idéale quand il n'y a pas d'étalon correspondant aux caractéristiques de l'échantillon, particulièrement si le matériau est inconnu. Elle peut alors donner un aperçu de la composition élémentaire de ce dernier. L'algorithme interne se chargera de corriger et de calibrer les résultats sans intervention de l'opérateur (Omnian, Malvern Panalytical. 2023).

Une autre des particularités de cet appareil est que les conditions d'analyses peuvent se faire sous air ou sous hélium. La précision de détection de certains éléments peut être affectée par l'atmosphère. L'hélium permet d'avoir une meilleure précision ainsi que des intensités plus importantes pour les éléments légers. Le choix de ces conditions d'analyse dépend donc des éléments pouvant être présents dans l'échantillon analysé. Il peut également être intéressant de tester les mêmes échantillons avec chacune de ces deux conditions afin de voir si les conditions sont meilleures pour certains des éléments sous hélium ou sous air.

5.4.1. Fonctionnement de la fluorescence X

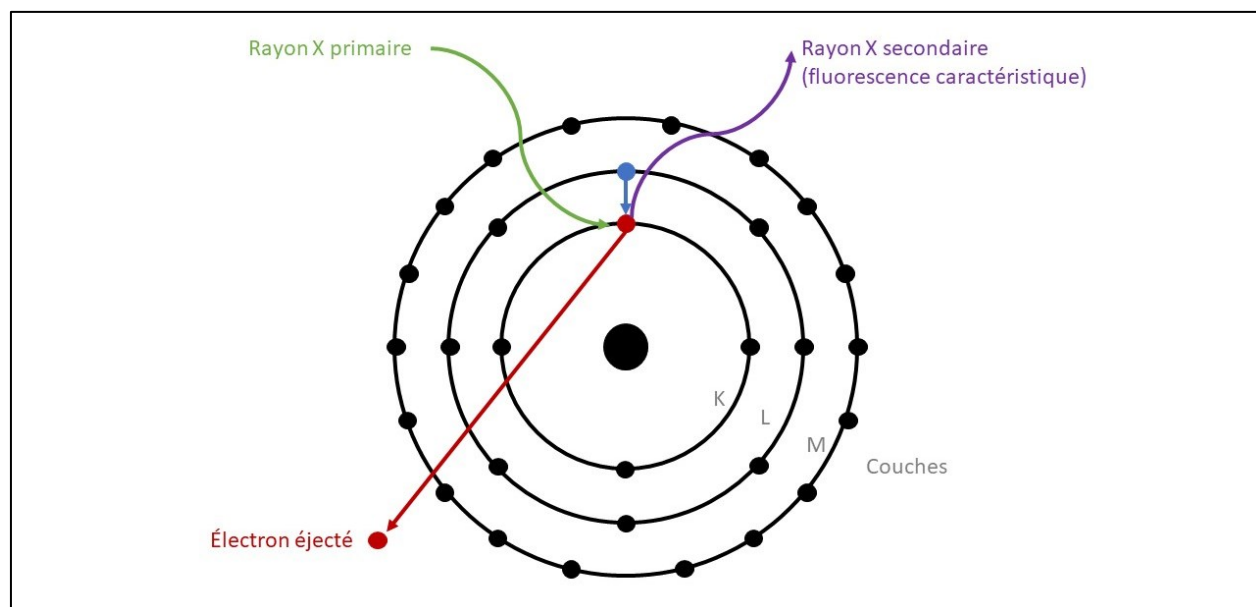


Figure 4 : Schéma du processus en jeu sur un atome durant une analyse XRF (d'après Albertini et al. 2018, figure 1, modifié par Laetitia Masson)

Lors d'une analyse par fluorescence X, l'échantillon est placé sous un rayon X dit primaire provenant d'un tube source. Lorsque ce rayon frappe l'échantillon et plus particulièrement un électron en orbite autour de l'atome, ce dernier se fait éjecter. De manière générale, le rayon X primaire va toucher des électrons sur les niveaux atomiques proches du noyau, soit la couche K et L (Shackley 2011a: 17). La matière se retrouve donc en déséquilibre. Pour revenir à son état normal, un électron d'une couche supérieure va venir le remplacer. Lors de ce déplacement d'électron, un nouveau rayon X, dit secondaire, va être émis (figure 4). Ce faisceau sera caractéristique des atomes constituant l'échantillon puisque ce dernier possède une énergie et une longueur d'onde qui lui sont propres, appelé fluorescence. Chaque atome possède des énergies qui lui sont propres, les énergies dégagées par les rayons X secondaires seront donc caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Une fois ce rayon réceptionné par un détecteur dans l'appareil, il sera analysé par le logiciel afin de connaître la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon, mais également leurs concentrations. Le logiciel va comptabiliser les différentes intensités émises par les énergies des rayons secondaires afin de fournir un spectre montrant les pics d'intensités proportionnelles à chacun des éléments présents dans l'échantillon tel que celui présenté dans la figure 5. La concentration des éléments peut être exprimée en pourcentage (%)

pour les éléments majeurs ou en parties par million (ppm) pour les éléments traces (Hall 1960; Shackley 2011a; Thirion-Merle 2014; Albertini *et al.* 2018). C'est à partir de ce processus de fluorescence X que nous sommes capables de connaître de manière qualitative et quantitative la composition d'échantillons géologiques et archéologiques

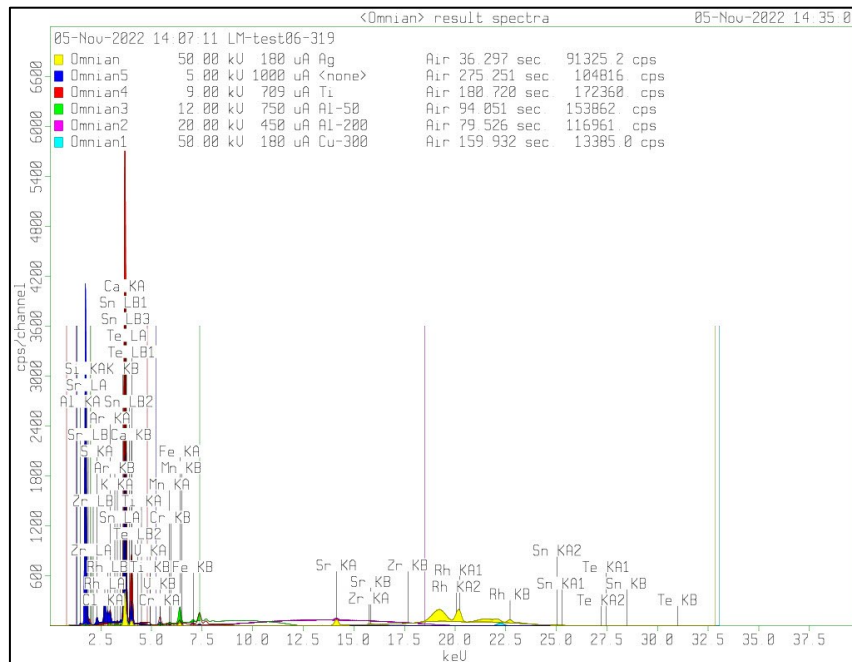


Figure 5 : Exemple de spectre émis par le logiciel PANalytical de l'Epsilon 3, on peut y voir les pics correspondant à chacun des éléments détectés et à leurs concentrations.

5.4.2. Avantages et faiblesses

Plusieurs aspects pratiques, mais aussi économiques font de cette technique un atout dans les analyses archéologiques et archéométriques. Il faut premièrement souligner que tout un panel de matériaux peut être analysé par XRF, tel que les métaux, le verre, les céramiques et les roches. Cela permet à l’XRF d’être appliqué à bon nombre de projets archéologiques divers et variés.

Un des atouts majeurs de cette technique est la possibilité d’une application non destructive. En effet, même si l’analyse d’un échantillon réduit en poudre sera plus précise puisque la matrice sera rendue homogène, le fait de ne pas détruire entièrement ou une partie de l’objet archéologique confère à cette technique un avantage non négligeable. D’autres techniques archéométriques sont encore plus précises que la fluorescence X (par exemple : NAA, LA-ICP-MS, etc.), mais ces

dernières sont toutes partiellement ou entièrement destructives et certaines changent même l'échantillon après son exposition à des rayons X (l'analyse par activation neutronique ou NAA peut laisser l'échantillon radioactif) (Burke 2019b). Dans certains contextes, notamment muséal, ce type d'analyse non destructive est plus que nécessaire puisque la question de détruire un objet exposé ne se pose même pas. Ainsi, les échantillons peuvent servir à de futures analyses (Shackley 2011a). Un des autres avantages est la préparation minimale des échantillons. Bien qu'un nettoyage préalable soit préférable, il n'est pas nécessaire qu'il soit rigoureux. En effet, certaines études montrent que les effets des saletés et autres sédiments sur l'échantillon n'impactent pas de manière drastique les résultats étant donné que les rayons X incidents pénètrent bien au-delà de la surface (Shackley 2011a: 8). Le XRF est aussi une technique d'analyse rapide puisque les données qualitatives et quantitatives peuvent être obtenues en l'espace de quelques heures, voir même quelques minutes avec l'utilisation d'un instrument de type *tabletop* en mode rapide ou d'un appareil portatif (pXRF). Les éléments analysables théoriquement s'étendent du Sodium (Na) à l'Uranium (U) (Shackley 2011a: 8–9; Albertini *et al.* 2018: 6). C'est également un instrument assez facile à appréhender et à utiliser, le rendant ainsi plus accessible pour les étudiants puisque les machines sont automatisées et fonctionnent avec des logiciels calculant les résultats (Shackley 2011a: 9). Dans le cas des appareils de laboratoire stationnaires ou *tabletop*, il est possible d'analyser de multiples échantillons de façon automatisée et séquentielle, optimisant ainsi les temps d'analyses.

Le XRF n'a cependant pas que des avantages. Concernant la taille des échantillons, il existe une certaine limite. Selon Shackley (2011 : 9), ces derniers doivent être de taille supérieure à 10 mm et d'une épaisseur supérieure à 2 mm. Il faut aussi noter que pour les XRF de laboratoire et les *tabletop*, l'échantillon doit pouvoir rentrer dans le support d'échantillon allant dans la machine. Cette contrainte est moindre dans le cas du pXRF puisqu'il n'y a pas de support et l'échantillon est apposé directement sur ou contre la fenêtre d'analyse. Une autre faiblesse vient de l'aspect physique et morphologique de l'échantillon en lui-même. En effet, il est préférable que la face en contact avec la fenêtre d'analyse soit la moins altérée et la plus plane possible. Certains appareils, comme le pXRF, sont plus sensibles aux irrégularités de la surface d'analyse puisque ces rugosités introduisent un passage d'air entre l'analyseur et l'échantillon (Liritzis & Zacharias 2011: 132). Les analyses sont aussi plus précises sur les échantillons possédant une matrice homogène et sans

incrustations. L'altération des surfaces des échantillons, particulièrement quand ces derniers sont archéologiques, peut jouer sur les données recueillies et ce quel que soit le type d'instrument (Gauthier & Burke 2011; Liritzis & Zacharias 2011; Shackley 2011a; Finestone *et al.* 2020). Le XRF ne prend également pas en compte la distinction spatiale dans l'échantillon puisqu'il s'agit d'une analyse « en vrac » (*bulk* ou *mass analysis* dans la littérature anglaise). Les limites de détection sont aussi plus hautes que pour d'autres techniques d'analyses physico-chimiques telles que la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (Shackley 2011a: 10). Cela implique que les éléments présents dans l'échantillon, mais en quantité sous la limite de détection, ne seront pas détectés par l'instrument. Selon Finestone *et al.* (2020: 2), le XRF est une technique « superficielle » dans le sens où les rayons X primaires ne vont pas pénétrer très loin dans l'échantillon (quelques millimètres ou moins). Cela peut donc poser un problème si la chimie de la surface de l'échantillon n'est pas représentative de l'ensemble de la masse, la caractérisation physico-chimique risquerait d'être incorrecte. Enfin, il est important de signaler que la calibration des appareils XRF reste une étape essentielle et parfois complexe pour les archéologues et archéomètres. Cette dernière est en effet cruciale pour démontrer la qualité des données émises par un laboratoire ainsi que la reproductibilité. La calibration est réalisée grâce à l'analyse d'étalons internationaux (*certified standards* en anglais). À noter que certains groupes de recherches et laboratoires conçoivent leur propre étalon interne utilisé pour contrôler le drift ou le décalage de jour en jour avant les analyses (Shackley 2011a: 33).

5.5. Protocole d'analyse XRF

L'appareil XRF *PANalytical Epsilon 3* fonctionne avec un logiciel qui lui est propre et qui nous permet de définir les paramètres d'analyses. À la suite de tests préliminaires, l'application choisie dans le logiciel de l'appareil XRF est celle appelée *Omnian*. Comme déjà évoqué dans le paragraphe précédent, la particularité de cette application est qu'elle permet d'analyser des échantillons inconnus, l'étalonnage ayant été déjà fait sur la base de 20 étalons certifiés analysés au préalable. Les conditions d'analyse se feront sous atmosphère normale (Air). Les échantillons seront analysés par lots de 10 puisque le porte échantillon permet d'en charger 10 à la fois. L'application choisie pour les analyses définit automatiquement le temps d'exposition de l'échantillon aux rayons X, soit environ 25 minutes. Durant ces analyses, l'instrument va exposer

les cherts à différentes intensités afin de cibler différents éléments. En effet, certaines intensités donnent de meilleurs résultats sur des éléments particuliers, tandis que d'autres peuvent ne pas détecter des éléments bien précis. Au total, les échantillons seront exposés à six intensités différentes (allant de 5 kV à 50 kV). La suite de l'analyse consistera à regarder chacun des spectres fournis par le logiciel afin de faire un tri entre les éléments que l'on peut qualifier d'anomalies et les autres qui seront retenus pour les analyses statistiques discriminantes.

5.6. Traitement des données

Une fois les analyses complétées, le logiciel de l'instrument nous a fourni des tableaux avec les teneurs des différents éléments détectés (en parties par million ou en pourcentage) ainsi que des spectres pour chacun des résultats. Bien qu'il ait été décidé d'analyser le plus d'éléments possibles, tous les éléments détectés par l'instrument n'ont pas été retenus pour les analyses statistiques puisque tous ne sont pas nécessairement pertinents ou mesurables avec le même niveau de précision et justesse. En effet, certains sont des « anomalies » ou encore des éléments présents dans l'appareil en lui-même. Par exemple, pour chaque analyse, l'instrument détectera du rhodium (Rh), mais les appareils XRF utilisent des tubes à rayons X pour analyser les échantillons et l'instrument utilisé pour ce projet possède un tube en rhodium, cela explique ainsi sa présence dans les résultats d'analyses. C'est donc un des éléments à éliminer avant le traitement des données. La première étape a donc été de « nettoyer » la base de données afin de se concentrer sur les éléments appropriés.

L'essentiel de ce travail méthodologique a reposé sur un traitement statistique et graphique afin de détailler et décrire les caractéristiques chimiques des cherts irlandais tout en mettant en évidence leurs différences. N'ayant pas de formation en statistique et en traitement de données en général, les tâtonnements et les fausses pistes furent nombreuses au cours de cette partie.

Après une première étape de dégrossissement des données, la base de données a été examinée à l'aide d'un logiciel statistique afin de faciliter son interprétation. Le choix a été fait d'utiliser l'extension de Microsoft Excel appelé XLSTAT. Il s'agit d'un add-on disponible gratuitement en version d'essai et permet d'accéder à de nombreux outils statistiques pour analyser,

interpréter et visualiser les données. La base de données XRF étant sur Excel, il a donc été assez facile de travailler avec l'extension de ce logiciel. Contrairement au logiciel de base, le add-on permet de produire des graphiques beaucoup plus variés mais également de réaliser des analyses statistiques tel que l'analyse par composantes principales (ACP). Bon nombre de ressources pédagogiques existent à son sujet, ce qui a facilité son utilisation et a été un critère dans son choix. Nous avons donc réalisé plusieurs types d'analyses statistiques grâce à Excel. Sur la base de ces dernières, des représentations graphiques ont été faites ce qui a permis de mieux visualiser les différences possibles entre les échantillons ou des ressemblances entre ces derniers.

Dans un premier temps, c'est le coefficient de variation (CV) qui a été calculé. Celui-ci correspond au rapport entre l'écart-type et la moyenne et s'exprime en pourcentage. Cela permet de quantifier le degré de variation des résultats ou autrement dit, l'étendu des résultats par rapport à la moyenne. Plus la valeur obtenue sera élevée, plus la dispersion des données autour de la moyenne sera grande. De ce fait, plus le coefficient de variation est faible, plus les valeurs seront précises. Néanmoins, il n'existe pas de seuil précis à partir duquel on peut dire qu'un coefficient de variabilité est grand, ce jugement est quelque peu subjectif. Dans le cas présent, on considèrera qu'à partir de 50% le coefficient dénote une variabilité intra-échantillonnage significative. Pour représenter graphiquement ce coefficient, le choix a été fait d'utiliser les diagrammes en boîte à moustaches ou *box-plot* car ils permettent d'exprimer l'étendue des résultats de façon claire et compréhensible. Ces graphiques permettent aussi de mettre en évidence des valeurs dites aberrantes qui seront représentés par des points en dehors des boîtes.

Ensuite, ce sont des tests paramétriques appelé Test-T de Student (*Student T Test*) qui seront réalisés. Dans notre cas, ce sont des tests pour des données non appariées ou indépendantes qui seront réalisés puisque nous cherchons à comparer des échantillons appartenant à des groupes (ici des unités rocheuses) différents. L'inconvénient à souligner pour ce type de test est qu'il ne permet de comparer que deux groupes à la fois. Pour un même élément chimique, cela permet donc de comparer deux unités rocheuses, autrement dit, cela permet de comprendre si l'élément en question est discriminant ou non pour ces unités. Le test pour les données recueillis ici est également dit bilatéral ou bidirectionnel car ce que nous cherchons à savoir c'est si les deux groupes sont différents ou non. Le Test-T est un test d'hypothèse et celui-ci doit toujours en comporter deux :

une nulle et une alternative. L'hypothèse nulle ou hypothèse de non-différence appelé H_0 est que les deux groupes sont similaires et qu'il n'existe pas de différences significatives entre eux soit H_0 : groupe 1 = groupe 2. L'hypothèse alternative H_1 est que les deux groupes sont différents, les différences sont dites statistiquement significatives où H_1 : groupe 1 \neq groupe 2. Le logiciel Excel permet de réaliser ces tests d'hypothèses de manière automatisée grâce à une fonction.

Pour finir, une analyse par composante principale (ACP) sera réalisée. Elle permet de visualiser les données en facilitant leurs compréhensions et leurs interprétations, d'identifier des tendances en mettant en évidence des structures et des relations cachées dans les données. L'ACP simplifie aussi les données en réduisant le nombre des variables puis identifie les relations entre celles-ci et détecte des groupes similaires. Ce type d'analyse est très utile dans les cas où l'on souhaite savoir quelles variables sont les plus importantes et en particulier lorsque le jeu de données comprend de nombreuses variables, dans ce cas plusieurs éléments chimiques. La grande masse de données est alors résumée en un petit nombre de variables synthétiques que l'on appelle composantes principales. L'ACP est une méthode de projection, c'est-à-dire que les observations

Tableau 2 : Codes associés à chacune des unités rocheuses ainsi que l'identifiant des échantillons appartenant aux différents groupes et leurs nombres totaux.

Code	Unité rocheuse	N échantillons	Échantillons correspondants
1	Bohoge Member	3	IRLL14-267 ; 272 ; 273
2	Calcaire Crinoïde	2	IRLL14-322 ; 323
3	Cherts de Derravaragh	13	IRLL14-161 ; 165 ; 167 ; 173 ; 174 ; 291 ; 293 ; 294 ; 296 ; 298 ; 299 ; 170 ; 171
4	Creagh Member	1	IRLL14-279
5	Formation Ardnasillagh	6	IRLL14-182 ; 185 ; 283 ; 313 ; 314 ; 315
6	Formation calcaire Ballyshannon	6	IRLL14-111 ; 112 ; 114 ; 122 ; 125 ; 130
7	Formation calcaire Bricklieve	2	IRLL14-332 ; 330
8	Formation calcaire Bricklieve Inférieure	11	IRLL14-071 ; 077 ; 080 ; 083 ; 094 ; 097 ; 306 ; 354 ; 355 ; 356 ; 081
9	Formation calcaire Bricklieve Supérieure	11	IRLL14-232 ; 234 ; 246 ; 251 ; 254 ; 255 ; 261 ; 263 ; 264 ; 357 ; 238
10	Formation calcaire Dartry	56	IRLL14-327 ; 002 ; 003 ; 006 ; 007 ; 008 ; 009 ; 010 ; 013 ; 018 ; 019 ; 020 ; 021 ; 022 ; 023 ; 024 ; 025 ; 026 ; 027 ; 031 ; 033 ; 034 ; 035 ; 037 ; 038 ; 039 ; 040 ; 041 ; 042 ; 043 ; 044 ; 051 ; 132 ; 134 ; 136 ; 145 ; 155 ; 158 ; 187 ; 188 ; 191 ; 195 ; 201 ; 203 ; 204 ; 208 ; 212 ; 213 ; 217 ; 219 ; 226 ; 243 ; 244 ; 324 ; 029 ; 119
11	Formation calcaire Ballina	6	IRLL14-308 ; 340 ; 341 ; 343 ; 344 ; 351
12	Formation Horan	4	IRLL14-274 ; 275 ; 277 ; 288
13	Formation Illaunagappul	1	IRLL14-285
14	Formation Lucan	5	IRLL14-300 ; 301 ; 302 ; 303 ; 304
15	Formation Rinmore	1	IRLL14-318
16	N/A	7	IRLL14-286 ; 316 ; 319 ; 325 ; 345 ; 350 ; 348
Total		135	

sont projetées sur des axes aussi appelées facteurs. Le graphique ainsi généré est appelé cercle de corrélation ou graphique des variables. Ce cercle montre les corrélations entre les différentes composantes, celles-ci pouvant être négatives ou positives.

Enfin, les variables nominales n'étant pas toujours prises en compte dans les analyses statistiques, nous avons décidé de coder les différentes unités rocheuses. Ces dernières ont donc été numérotées de 1 à 16 sans ordre d'importance ou hiérarchique particulier (tableau 2).

6. RÉSULTATS

Ce projet étant le premier à utiliser l'appareil XRF *PANalytical Epsilon 3* sur des cherts au laboratoire archéométrique de l'Université de Montréal, nous avons fait le choix de réaliser une analyse très large, c'est-à-dire d'analyser d'avantage d'éléments. Cela permet à la fois d'obtenir un profil chimique le plus complet possible pour chacun des échantillons, mais aussi de tester les capacités de l'appareil et notamment ses limites de détections. De ce fait, un dégrossissage des données fut nécessaire avant de réaliser toute analyse statistique.

Cependant, avant même de nettoyer les données et de choisir les plus pertinentes, nous avons remarqués que certains des échantillons présentaient un taux de silice anormalement bas, voire très bas pour certains (IRLL14051 et IRLL077), soit en dessous de 70% de SiO₂. Concernant les deux échantillons avec un taux de 27% pour l'un et 1% pour l'autre (tableau 3), on peut se demander s'il s'agit réellement de chert. À la suite de cette première réflexion, nous avons décidé d'analyser une partie des échantillons une deuxième fois afin de vérifier si un problème était

Tableau 3 : Concentration en silice et en calcium pour les échantillons présentant des pourcentages de silice relativement bas. Les résultats en orange sont ceux présentant des taux anormalement bas pour des cherts. Ces spécimens ont été analysé deux fois.

N° échantillon	Unité rocheuse	SiO ₂ (%)	CaO (%)
IRLL14007	Formation calcaire Dartry	40,759	29,591
IRLL14007-2		44,993	30,144
IRLL14026	Formation calcaire Dartry	53,526	32,119
IRLL14026-2		55,448	30,829
IRLL14051	Formation calcaire Dartry	27,831	51,811
IRLL14051-2		6,581	67,056
IRLL14077	Formation calcaire Bricklieve Inférieure	1,105	80,049
IRLL14077-2		1,531	80,262
IRLL14112	Formation calcaire Ballyshannon	67,375	22,113
IRLL14112-2		67,484	22,149
IRLL14244	Formation calcaire Dartry	64,56	14,819
IRLL14244-2		64,732	14,852
IRLL14272	Bohoge Member	66,07	22,253
IRLL14272-2		66,818	21,656
IRLL14318	Formation Rinmore	66,285	19,765
IRLL14318-2		73,236	15,238
IRLL14319	N/A	63,716	22,86
IRLL14319-2		63,59	22,591

survenu lors de l'analyse initiale ou si cela provenait belle et bien d'une réalité chimique puisque comme précisé précédemment le XRF n'est pas très bon pour mesurer la silice sans utiliser un vide. Pour ce faire, tous les échantillons présentés dans le tableau 3 ont fait l'objet d'une seconde analyse ainsi que d'autres présentant quant à eux des pourcentages normaux de silice. Un total de 30 échantillons a été réanalysé.

Les concentrations de silice sont sensiblement restées les mêmes, excepté pour l'échantillon IRL14051 qui présente un taux encore plus bas. Pour les autres éléments chimiques, les concentrations sont restées quasiment les mêmes avec seulement des différences minimales. De ce fait, nous pouvons déjà dire que les résultats semblent précis et reproductibles. Ces pourcentages relativement bas en silice ne semblent donc pas venir d'un problème survenu pendant l'analyse. Il se peut que ces concentrations basses proviennent d'un calcaire peu silicifié ce qui pourrait dire que durant la diagenèse de cette roche, la silicification ne s'est pas faite entièrement. Cela expliquerait également la réaction inverse que l'on observe entre les concentrations de SiO_2 et de CaO . En effet, la tableau 3 nous montre que pour les échantillons IRL14051 et IRL077 plus le taux de silice est bas, plus celui d'oxyde de calcium est élevé. Cela se constate aussi pour tous les autres échantillons.

Nous avons ensuite procédé à un nettoyage des données. Dans un premier temps, il a fallu faire en sorte que les résultats pour chacun des éléments soient dans la même unité de mesure (en % ou en ppm) puisque les résultats fournis par le logiciel de l'appareil n'étaient pas toujours avec la même unité. Il était donc nécessaire d'unifier le tout. Ensuite, puisque plusieurs résultats affichaient 0 ppm, indiquant ainsi que la mesure était probablement en dessous de la limite de détection, nous avons décidé de ne pas considérer les 0 lors des analyses statistiques et ce pour différentes raisons. Tout d'abord, cela risque de donner des valeurs aberrantes dans les graphiques, mais aussi de fausser les moyennes des concentrations pour certains éléments. Ensuite, l'analyse par composantes principales ne prend pas en compte les 0 et demande que ces valeurs soient codées comme valeurs manquantes. C'est pour ces raisons que les 0 n'ont pas été considérés dans les analyses et ont donc été retirés.

L'éventail des éléments chimiques analysés étant très large, plusieurs éléments sont présents dans les résultats, mais sont en réalité des anomalies ou bien sont des éléments présents dans la structure de l'appareil. De ce fait, l'argent (Ag) et le rhodium (Rh) furent retirés, puisque le premier est un artefact créé par les énergies primaires du tube et le second est présent dans le tube à rayons X qui produit les rayons X de rhodium. D'autres éléments ont aussi été détectés par l'appareil mais toutes les concentrations de ces derniers s'affichant à 0 ppm, ce qui a été le cas pour le lanthane (La), le praséodyme (Pr), l'erbium (Er) et le samarium (Sm). De plus, s'agissant d'éléments très lourds ou à haut numéro atomique, le XRF n'est pas très performant dans la détection de ces derniers sans avoir un tube plus puissant et un vide. Il est donc plus sage de ne pas utiliser ces éléments dans les analyses statistiques. De ce fait, ils ne furent pas retenus. Pour le reste, certains éléments chimiques n'étaient détectés que très sporadiquement dans les échantillons et à de très faibles concentrations en ppm. Nous avons aussi fait le choix de les retirer de l'analyse statistique puisque qu'ils étaient trop peu présents dans l'échantillonnage pour que ces derniers soient statistiquement significatifs.

Au terme de ce dégrossissement, les éléments suivants furent retenus pour l'analyse statistique : l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), la silice, (SiO_2), le trioxyde de soufre (SO_3), l'oxyde de potassium (K_2O), l'oxyde de calcium (CaO), l'oxyde de fer (Fe_2O_3), le manganèse (Mn), le chlore (Cl), le titane (Ti), le strontium (Sr), le zirconium (Zr) et l'étain (Sn). Tous ces éléments sont bien représentés dans l'échantillonnage les rendant donc statistiquement significatifs.

Tableau 4 : Moyenne et écart-type des principaux éléments majeurs (en %).

Unité rocheuse (N échantillons)	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	Total (%)
Bohoge Member (n=3)	0,55	84,71	9,26	94,52
Calcaire Crinoïde (n=2)	0,87	83,25	8,40	92,52
Cherts de Derravaragh (n=13)	0,88	88,24	4,88	94,00
Creagh Member (n=1)		87,36	4,01	91,37
Formation Ardnasillagh (n=6)	0,53	85,08	8,30	93,91
Formation calcaire Ballyshannon (n=6)	0,96	88,27	5,77	95,00
Formation calcaire Bricklieve (n=2)	0,82	92,84	3,41	97,06
Formation calcaire Bricklieve Inférieure (n=11)	0,74	87,16	8,70	96,60
Formation calcaire Bricklieve Supérieure (n=11)	0,85	93,23	3,31	97,40
Formation calcaire Dartry (n=56)	0,72	88,34	5,50	94,55
Formation calcaire Ballina (n=6)	0,28	92,97	2,99	96,25
Formation Horan (n=4)	6,77	82,38	1,35	90,50
Formation Illaunagappul (n=1)		96,82	0,22	97,04
Formation Lucan (n=5)	0,81	89,59	6,41	96,81
Formation Rinmore (n=1)		66,29	19,77	86,05
N/A (n=7)	6,33	77,43	13,14	96,90
Moyenne	1,62	86,50	6,59	94,40
Ecart-type	2,20	7,20	4,81	

Tableau 5 : Principaux éléments majeurs en % pour la Formation Horan.

Unité rocheuse (N échantillons)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Total (en %)
Formation Horan (n=4)	6,77	82,38	1,35	2,69	93,19

Comme abordé précédemment, les cherts sont majoritairement composés de silice. Dans le cas présent, les cherts sont en moyenne composés de 86 % de SiO₂ (tableau 4) à l'exception des deux échantillons mentionnés plus haut. Comme nous pouvons le voir dans le tableau 4, les concentrations combinées de silice, d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de calcium représentent en moyenne 94 % des éléments composants ces cherts (tableau 4). La Formation Horan fait cependant exception puisqu'on peut considérer un quatrième élément majeur, l'oxyde de fer représentant 2,6 % de sa composition élémentaire (tableau 5). Il s'agit déjà d'un élément distinctif de cette unité rocheuse. Un autre élément caractéristique de cette formation est sa concentration en Al₂O₃ puisque ces cherts possèdent une moyenne supérieure aux autres comme les boîtes à moustaches de la figure 6 nous le démontre : 6,77 % pour Horan pour une moyenne générale de 1,62 %. Il semblerait donc que la concentration en éléments majeurs des cherts d'Horan se caractérise par une concentration élevée en oxyde d'aluminium et la présence d'oxyde de fer. D'autres particularités sont présentes pour cette formation, mais nous y reviendrons plus tard.

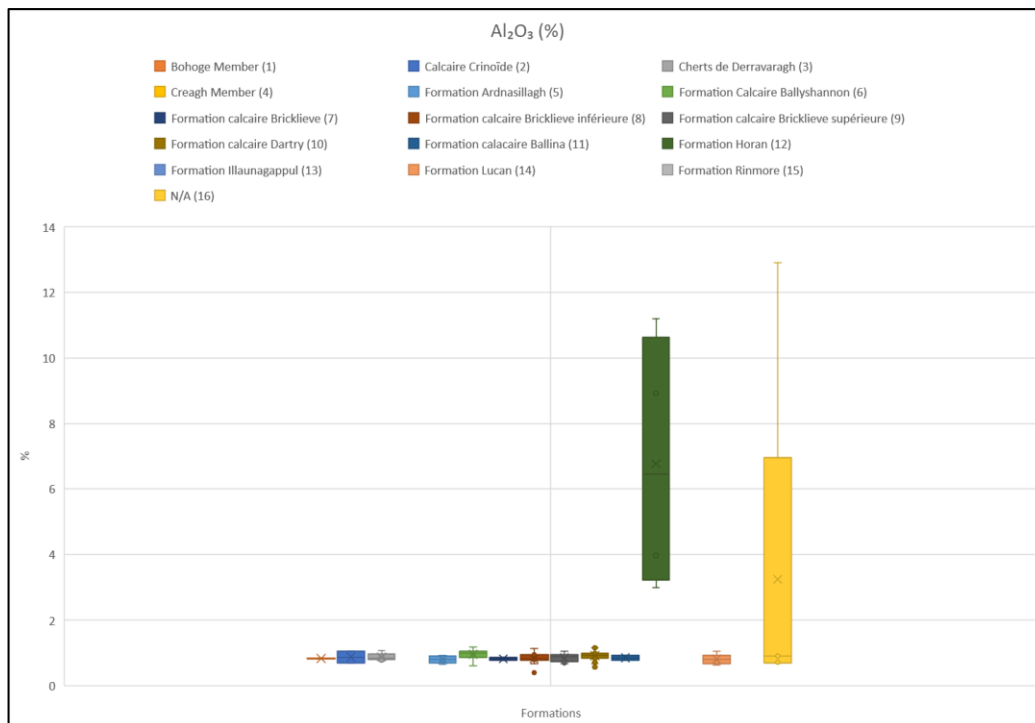


Figure 6 : Diagramme de boîtes à moustaches pour les concentrations de Al₂O₃ en %.

Revenons quelques instants au tableau 4. Nous pouvons remarquer que trois des unités rocheuses n'ont pas de concentration en oxyde d'aluminium : Creagh Member, la Formation Illaunagappul et la Formation Rinmore. Cependant, à cause d'un problème d'échantillonnage, celles-ci ne sont représentées que par un seul échantillon. De ce fait, il est difficile de savoir si cela provient d'une réalité géochimique ce qui serait donc une spécificité de ces sources, ou si ces concentrations rentrent dans la variabilité intra-source ou bien encore si c'est une conséquence de l'échantillonnage initial. Il faut donc prendre cette absence de valeurs avec précaution.

Par la suite, nous avons calculé le coefficient de variation (CV) de chacun des éléments retenus pour l'analyse statistique et par unité rocheuse. Pour rappel, ce coefficient exprimé en pourcentage permet de visualiser l'étendue des données, c'est-à-dire si ces dernières sont dispersées ou non. Le tableau 6 nous montre les coefficients de variabilité pour chacun des éléments chimiques par rapport aux unités rocheuses et le tableau 7 résume ces coefficients mais seulement pour les éléments chimiques sans tenir compte des formations géologiques.

Idéalement dans ce type d'analyse statistique où l'on cherche à discriminer les sources de matières premières, il est souhaitable que le coefficient de variation total de chaque élément chimique soit élevé. En effet, cela signifie qu'il existe une variation assez grande au sein d'un même élément chimique pour que ce dernier soit possiblement discriminant entre les sources. Un coefficient plus minime signifierait une faible variation et donc que l'élément en question ne permettrait pas de les dissocier. Toutefois, quand on regarde ce même coefficient mais pour chacune des unités géologiques, il est préférable que celui-ci soit le plus faible possible pour chaque élément. En effet, dans les études de provenance, nous recherchons une variation intra-source la plus faible possible pour que celle-ci ne dépasse pas la variation inter-sources. Dans ce type d'analyse on recherche donc un équilibre entre le CV global et le CV intra-source.

Tableau 6 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation (en %) pour chacun des éléments chimiques retenus et pour chacune des unités rocheuses.

	Bohoge Member (1)			Calcaire Crinoïde (2)		
	N=3			N=2		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,55	0,48	86,64	0,87	0,26	29,42
SiO ₂ (%)	84,71	16,15	19,06	83,25	3,76	4,51
CaO (%)	9,26	11,32	122,21	8,40	0,65	7,79
SO ₃ (ppm)	372,90	471,50	126,44	2317,15	2945,59	127,12
K ₂ O (ppm)	450,33	303,95	67,49	468,25	275,42	58,82
Fe ₂ O ₃ (ppm)	922,00	329,94	35,79	2076,95	1574,09	75,79
Cl (ppm)	370,53	182,33	49,21	188,45	31,32	16,62
Ti (ppm)	45,20	15,58	34,48	91,20	55,15	60,48
Mn (ppm)	32,25	35,43	109,85	200,70	109,60	54,61
Sr (ppm)	128,67	121,35	94,31	59,75	13,65	22,84
Zr (ppm)	2,43	1,29	52,84	3,10	1,84	59,31
Sn (ppm)	20,05	4,88	24,33	22,60	1,84	8,13

	Cherts de Derravaragh (3)			Creagh Member (4)		
	N=13			N=1		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,88	0,10	11,21			
SiO ₂ (%)	88,24	7,09	8,03	87,36		
CaO (%)	4,88	4,42	90,52	4,01		
SO ₃ (ppm)	1614,06	1189,85	73,72	1370,00		
K ₂ O (ppm)	531,55	293,12	55,15	237,50		
Fe ₂ O ₃ (ppm)	1198,46	514,37	42,92	1170,00		
Cl (ppm)	154,24	74,78	48,48	420,40		
Ti (ppm)	75,24	44,48	59,12	20,80		
Mn (ppm)	13,08	9,74	74,48	6,10		
Sr (ppm)	163,78	116,95	71,41	81,30		
Zr (ppm)	5,35	2,28	42,67	1,90		
Sn (ppm)	20,89	2,01	9,60	20,90		

	Formation Ardnasillagh (5)			Formation Calcaire Ballyshannon (6)		
	N=6			N=6		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,79	0,11	14,26	0,96	0,19	19,44
SiO ₂ (%)	85,08	11,82	13,90	88,27	10,51	11,91
CaO (%)	8,30	8,77	105,68	5,77	8,12	140,62
SO ₃ (ppm)	1439,23	1811,36	125,86	1591,70	962,52	60,47
K ₂ O (ppm)	512,20	268,04	52,33	804,85	457,50	56,84
Fe ₂ O ₃ (ppm)	5107,77	8317,56	162,84	1842,43	744,92	40,43
Cl (ppm)	373,27	251,63	67,41	336,55	131,65	39,12
Ti (ppm)	64,43	50,37	78,18	98,32	57,14	58,12
Mn (ppm)	52,70	81,99	155,58	22,76	29,73	130,62
Sr (ppm)	179,23	156,36	87,24	134,42	136,41	101,49
Zr (ppm)	4,87	2,81	57,79	5,92	3,26	55,04
Sn (ppm)	23,54	2,83	12,01	20,60	1,50	7,30

Tableau 6 (suite) : Moyenne, écart-type et coefficient de variation (en %) pour chacun des éléments chimiques retenus et pour chacune des unités rocheuses.

	Formation calcaire Bricklieve (7)			Formation calcaire Bricklieve inférieure (8)		
	N=2			N=11		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,82	0,07	8,33	0,82	0,19	23,42
SiO ₂ (%)	92,84	1,90	2,05	87,16	28,71	32,94
CaO (%)	3,41	0,85	25,06	8,70	23,74	272,73
SO ₃ (ppm)	236,25	323,22	136,81	283,32	328,91	116,09
K ₂ O (ppm)	285,10	111,72	39,19	443,67	359,11	80,94
Fe ₂ O ₃ (ppm)	629,00	28,85	4,59	693,00	469,86	67,80
Cl (ppm)	271,30	101,68	37,48	221,86	145,30	65,49
Ti (ppm)	29,90	1,56	5,20	45,51	51,13	112,34
Mn (ppm)	8,75	5,73	65,46	41,86	61,33	146,52
Sr (ppm)	53,75	7,57	14,08	116,60	212,53	182,27
Zr (ppm)	2,60	0,57	21,76	3,60	2,15	59,65
Sn (ppm)				22,10	9,65	43,65
	Formation calcaire Bricklieve supérieure (9)			Formation calcaire Dartry (10)		
	N=11			N=56		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,85	0,12	14,18	0,91	0,13	14,59
SiO ₂ (%)	93,23	8,95	9,60	88,34	13,91	15,75
CaO (%)	3,31	6,25	188,57	5,50	9,08	165,03
SO ₃ (ppm)	459,67	301,07	65,50	1592,51	1071,92	67,31
K ₂ O (ppm)	626,71	375,54	59,92	569,55	392,87	68,98
Fe ₂ O ₃ (ppm)	907,09	409,92	45,19	1238,54	1010,17	81,56
Cl (ppm)	171,15	99,17	57,94	313,97	160,66	51,17
Ti (ppm)	47,29	40,56	85,78	69,22	50,73	73,29
Mn (ppm)	17,20	18,87	109,74	26,70	28,66	107,35
Sr (ppm)	52,65	53,60	101,80	96,34	89,41	92,81
Zr (ppm)	2,83	1,42	50,22	3,76	1,58	42,02
Sn (ppm)	20,52	2,67	13,01	21,41	5,10	23,84
	Formation calcaire Ballina (11)			Formation Horan (12)		
	N=6			N=4		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,85	0,10	12,13	6,77	3,93	58,06
SiO ₂ (%)	92,97	5,57	6,00	82,38	10,27	12,47
CaO (%)	2,99	4,20	140,47	1,35	1,51	112,13
SO ₃ (ppm)	1084,67	687,45	63,38	1375,87	1076,40	78,23
K ₂ O (ppm)	242,17	86,18	35,59	8923,88	9949,29	111,49
Fe ₂ O ₃ (ppm)	822,55	631,71	76,80	26940,00	9678,05	35,92
Cl (ppm)	632,87	142,46	22,51	53,85	60,77	112,85
Ti (ppm)	27,16	17,26	63,56	1221,00	678,93	55,60
Mn (ppm)	12,50	5,34	42,72	338,65	200,77	59,29
Sr (ppm)	112,90	118,63	105,07	75,60	70,07	92,69
Zr (ppm)	3,54	1,64	46,40	76,43	68,89	90,14
Sn (ppm)	18,16	4,88	26,87	24,20	1,62	6,71

Tableau 6 (suite) : Moyenne, écart-type et coefficient de variation (en %) pour chacun des éléments chimiques retenus et pour chacune des unités rocheuses.

	Formation Illaunagappul (13)			Formation Lucan (14)		
	N=1			N=5		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)				0,81	0,15	18,87
SiO ₂ (%)	96,82			89,59	7,23	8,06
CaO (%)	0,22			6,41	5,20	81,10
SO ₃ (ppm)	1190,00			804,25	1459,86	181,52
K ₂ O (ppm)	279,00			395,00	404,89	102,50
Fe ₂ O ₃ (ppm)	432,70			737,90	626,92	84,96
Cl (ppm)	585,40			193,66	115,84	59,81
Ti (ppm)	13,70			36,32	55,06	151,60
Mn (ppm)				25,13	18,26	72,65
Sr (ppm)	62,00			76,66	92,57	120,75
Zr (ppm)	1,80			3,10	2,60	83,87
Sn (ppm)				22,13	1,31	5,90
	Formation Rinmore (15)			N/A (16)		
	N=1			N=7		
	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Moyenne	Ecart-type	CV (%)
Al ₂ O ₃ (%)				3,24	9,85	303,61
SiO ₂ (%)	66,29			85,47	28,95	33,88
CaO (%)	19,77			7,16	32,78	457,77
SO ₃ (ppm)	7580,00			2055,20	1572,25	76,50
K ₂ O (ppm)	980,40			7715,20	6785,90	87,95
Fe ₂ O ₃ (ppm)	4470,00			2890,84	7939,83	274,65
Cl (ppm)	420,10			552,58	238,81	43,22
Ti (ppm)	175,40			263,71	413,19	156,68
Mn (ppm)	92,60			67,03	123,97	184,96
Sr (ppm)	195,50			151,73	81,16	53,49
Zr (ppm)	7,40			31,97	42,86	134,07
Sn (ppm)	27,00			23,68	7,16	30,25

	Moyenne	Ecart type	CV (en %)
Al ₂ O ₃ (%)	1,20	1,72	142,72
SiO ₂ (%)	88,21	13,64	15,46
CaO (%)	5,69	9,87	173,62
SO ₃ (ppm)	1376,56	1293,85	93,99
K ₂ O (ppm)	1168,05	4462,04	382,01
Fe ₂ O ₃ (ppm)	2186,01	5109,07	233,72
Cl (ppm)	298,50	197,81	66,27
Ti (ppm)	109,53	256,77	234,43
Mn (ppm)	46,08	87,04	188,89
Sr (ppm)	108,48	114,11	105,19
Zr (ppm)	8,29	25,44	306,94
Sn (ppm)	21,52	4,76	22,11

Tableau 7 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation (en %) pour chacun des éléments chimiques retenus.

D'un point de vue global (tableau 7), la variabilité est assez élevée pour chacun des éléments chimiques, excepté pour la silice, mais cela était attendu puisque le chert est une roche siliceuse et que cet élément n'est pas discriminant. De plus, l'étain (Sn) avec un CV bas à 22,11% ne semble pas être un élément discriminant non plus entre les sources, ce que le diagramme à moustaches de la figure 7 nous confirme. Le chlore (Cl) semble montrer une variabilité notable avec un coefficient total de 66,27% comme le montre la figure 8. Plusieurs unités rocheuses sont regroupées mais deux unités rocheuses possèdent une moyenne légèrement supérieure se détachant ainsi quelques peu du reste : la formation calcaire Ballina (N=6) et la formation Illaunagappul (N=1). Néanmoins, cette dernière n'est représentée que par un seul échantillon. Il est donc difficile d'en tirer des conclusions en disant que le chlore est un élément caractéristique de ces deux formations, particulièrement pour celle d'Illaunagappul puisque nous ne connaissons pas la variation intra-source pour cet élément. Les échantillons sans formation notés « N/A » se démarquent également par leur concentration en chlore (figure 8). S'agissant d'un mélange d'échantillons où la formation n'a pas pu être renseignée, il est également difficile d'en tirer des conclusions puisque la variabilité en leur sein pourrait se traduire par des provenances différentes. La Formation Horan quant à elle semble présenter une concentration en chlore plus basse que les autres.

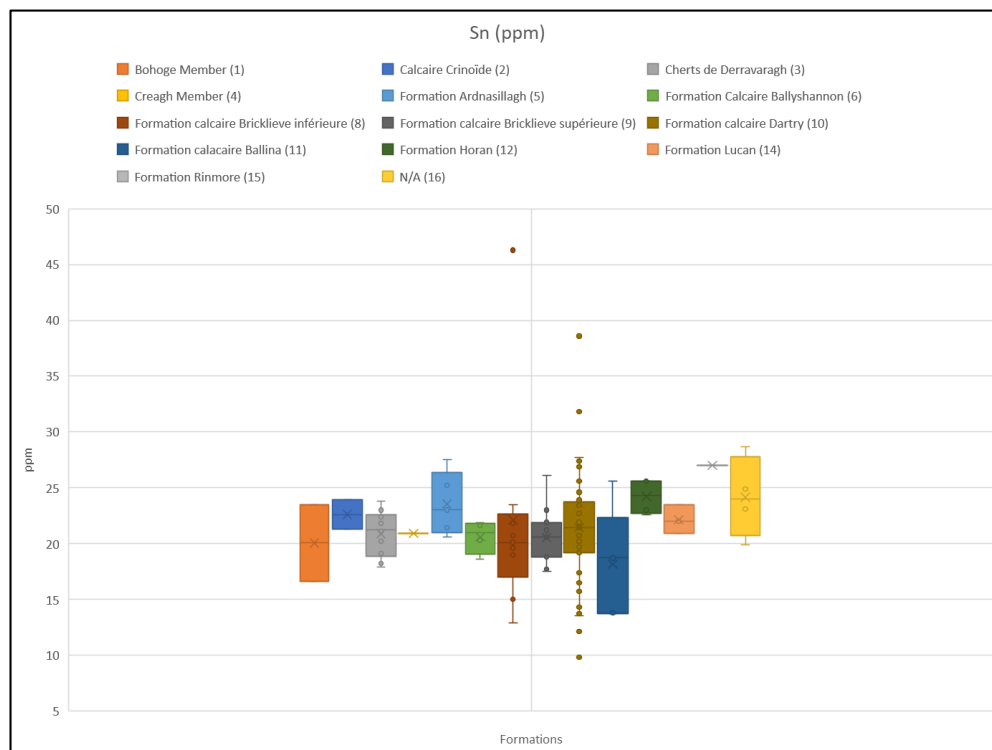


Figure 7 : Diagramme de boîte à moustaches pour l'étain Sn.

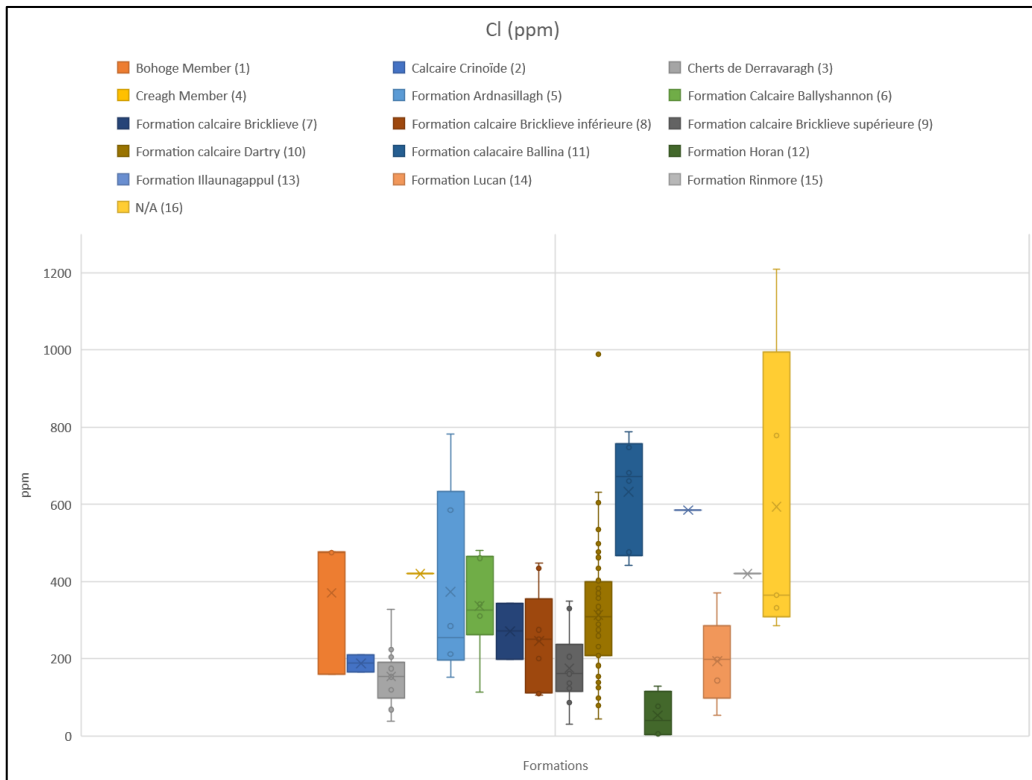


Figure 8 : Diagramme de boîte à moustaches pour le chlore (Cl).

Certains éléments chimiques sont discriminants, mais seulement pour une unité rocheuse, comme la Formation Horan. La figure 9 regroupe les trois éléments distinguant au mieux cette unité : l'oxyde de fer, le titane et le zirconium. On remarque néanmoins que les variations pour ces éléments au sein de cette source ne sont pas négligeables avec des coefficients respectivement de 35,9%, 55,6% et 90,14%. Bien que ces éléments soient propres à Horan, car peu présents dans les autres formations, il existe une variation intra-source avec des écarts-types tout de même notables (tableau 6).

Lorsque l'on regarde les autres coefficients par unités rocheuses sur le tableau 6, certains sont proches de 100%, voire bien au-delà. Cela signifie qu'il existe une variabilité intra-source importante pour certains éléments chimiques, ce qui n'est pas sans contraintes dans ce type de projet. Les taux de strontium (Sr) en sont un bon exemple puisque les coefficients sont tous au-dessus de 90%, sauf pour les formations ne comprenant qu'un ou deux échantillons. La figure 10 nous montre très bien que cet élément ne permet pas de faire ressortir une formation géologique en particulier.

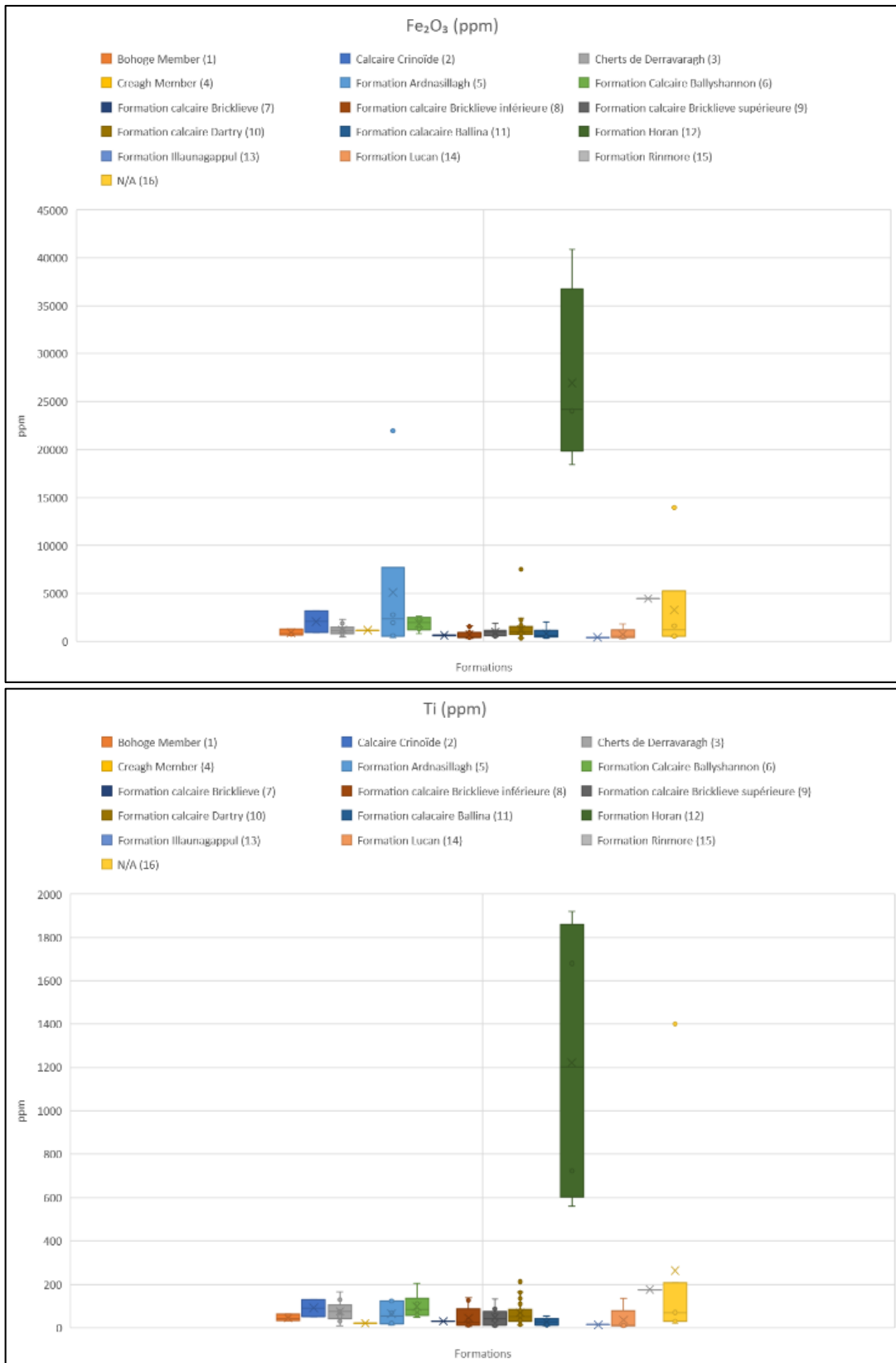


Figure 9 : Diagramme de boîte à moustaches pour l'oxyde de fer (Fe₂O₃), le titane (Ti) et le zirconium (Zr).

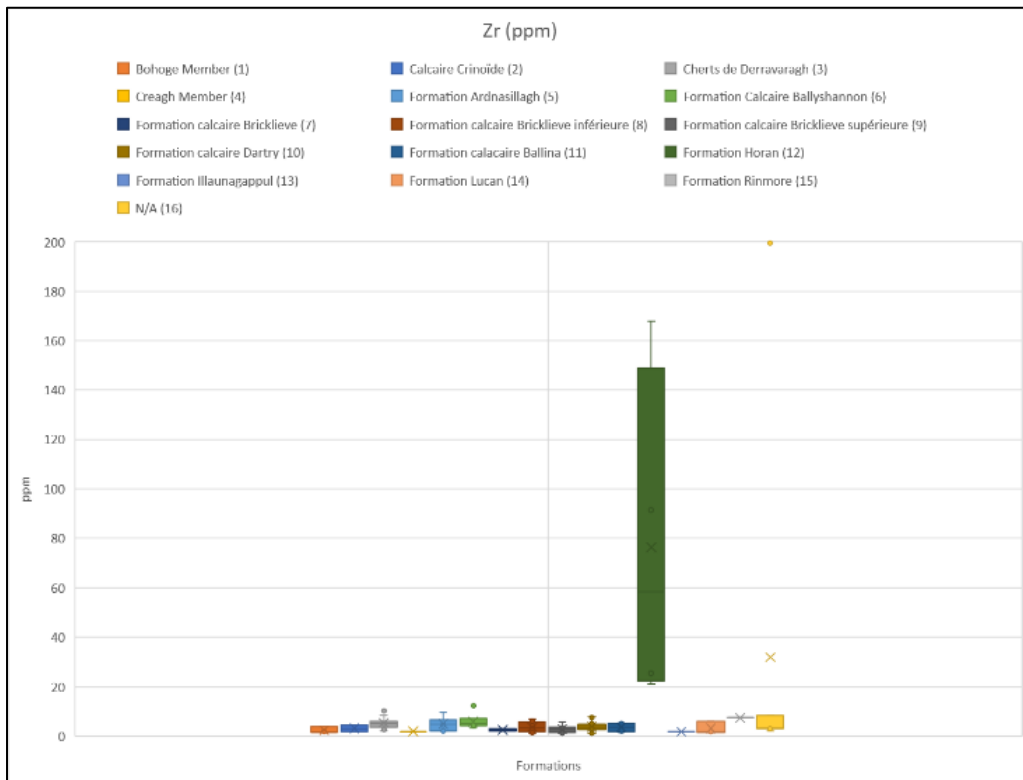


Figure 9 (suite) : Diagramme de boîte à moustaches pour l'oxyde de fer (Fe_2O_3), le titane (Ti) et le zirconium (Zr).

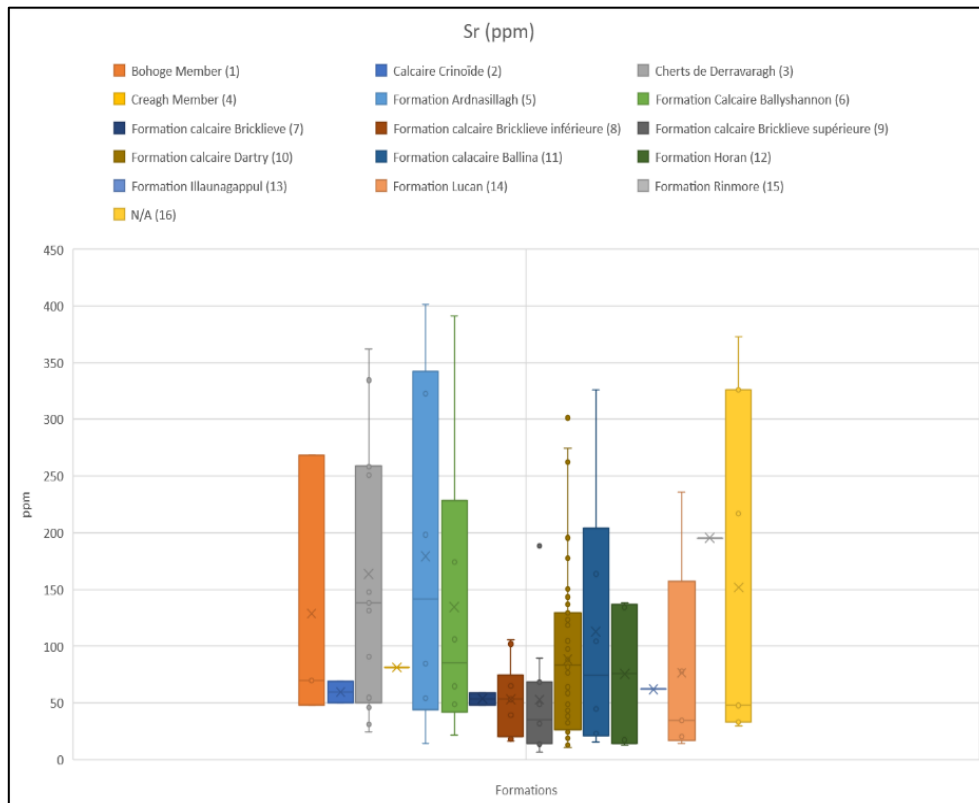


Figure 10 : Diagramme de boîte à moustaches pour le strontium (Sr).

Bien que le zinc (Zn) ne fût pas retenu pour l'analyse statistique discriminante, cet élément semble bien présent pour deux sources : la Formation Horan et le chert de Derravaragh. En effet pour cette dernière, sur 13 échantillons, 11 présentent du zinc. Bien que la concentration soit basse (une moyenne de 15,93 ppm) pour ces cherts, il n'en reste pas moins que cet élément est bien représenté. Pour la Formation Horan, les 4 échantillons présentent du zinc pour une moyenne de 24,33 ppm. Nous tenions tout de même à souligner cela puisqu'il ne semble pas que sa présence dans les résultats soit dû à une anomalie. Sur les autres unités rocheuses il faut prendre la présence du zinc avec précaution car il est mesuré sur trop peu d'échantillons pour être représentatif.

Par la suite, nous avons effectué des Test-T de Student afin de comparer les unités rocheuses entre elles. Pour rappel, ce que nous cherchons, c'est à valider l'hypothèse alternative H_1 qui stipule que les deux groupes comparés sont distincts et que les différences sont statistiquement significatives. Par la même occasion, cela nous permet de trouver les éléments chimiques parmi ceux retenus qui sont les plus discriminants. De plus, comme mentionné plus tôt, les Test-T ne permettent pas de tout comparer en même temps, seuls deux groupes indépendants peuvent être considérés à la fois. Notons aussi que le Test-T est basé sur la moyenne des deux échantillons tout en prenant compte l'écart-type de ces derniers. En conséquence, les résultats obtenus sont plus fiables puisque l'étendue élémentaire des échantillons est prise en compte.

Il est important de noter que les Test-T ne donnent des résultats intéressants et significatifs que s'ils sont faits sur des groupes avec un échantillonnage assez grand. Plus l'échantillonnage pour chaque source est faible, plus cela fausse les résultats puisque le nombre d'échantillons influence sur la valeur de comparaison appelée valeur critique de la distribution t . Nous avons donc rencontré un problème puisque bons nombres des échantillonnages par unités rocheuses présents dans notre étude sont trop petits. Nous considérons donc que le Test-T donne de bons résultats à partir de 10 échantillons par groupe même si, dans notre cas, nous examinerons aussi ceux à partir de 5 sans quoi nous n'aurions eu que très peu de comparaisons possibles. Prudence sera tout de même de mise pour ces derniers. En conséquence, seulement les cherts de Derravaragh, la Formation calcaire de Bricklieve inférieure et supérieure ainsi que la formation calcaire Dartry répondent aux critères de supériorité à 10 échantillons. Sur la base de ces mêmes critères, nous n'examinerons pas les unités suivantes : Bohoge Member (N=3), le Calcaire Crinoïde (N=2),

Creagh Member (N=1), la Formation calcaire Bricklieve (N=2), la Formation Horan (N=4), la formation Illaunagappul (N=1) et la Formation Rinmore (N=1).

Les résultats de ces tests paramétriques étant conséquents, ils seront visibles en [annexe C](#). Les formations ne présentant pas de valeurs ont été enlevées pour plus de lisibilité. Les données obtenues à partir des Test-T prennent la forme d'un tableau croisé appelé matrice. Seules les unités rocheuses possédant au minimum deux échantillons ont pu faire l'objet de ce test paramétrique. Les éléments chimiques répondant à l'hypothèse H_1 ont été surlignés en vert. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence les éléments les plus statistiquement significatifs et pouvant potentiellement discriminer deux sources.

Le chlore semble l'élément le plus discriminant pour la Formation Ballina. En effet, l'hypothèse H_1 est validée sur 6 des 7 formations retenus (≥ 2 échantillons) : les cherts de Derravaragh, la Formation calcaire de Ballyshannon, la Formation calcaire de Bricklieve inférieure et supérieure, la Formation calcaire Dartry et la Formation Lucan. Pour celles-ci, le Test-T est significatif, c'est-à-dire que statistiquement parlant le chlore est significativement discriminant. Pour le reste, nous n'avons pas trouvé d'autres éléments chimiques pour lesquels H_1 est validée de manière aussi constante.

Même si nous ne souhaitons pas considérer la Formation Horan car elle semble être très différente au niveau chimique et probablement géologique, soulignons cependant que l'oxyde de fer, le manganèse, le titane, le zirconium, et le zinc permettent de la distinguer avec plusieurs autres formations. Ceci corrobore ce que nous avons pu voir sur les diagrammes de boîte à moustaches.

Pour finir, c'est une analyse par composante principale (ACP) qui fut réalisée. Pour rappel, cette analyse permet de réduire le nombre des variables dans un jeu de données et d'examiner les relations sous-jacentes à travers des représentations graphiques simples. Notons dès maintenant que l'analyse par composante principale est un outil statistique exploratoire et non une méthode hypothético-déductive, les conclusions obtenus doivent donc être considérées avec nuance. Cet aspect exploratoire de l'ACP a ses avantages puisque cela permet de l'exécuter à plusieurs reprises et ainsi modifier les paramètres en éliminant ou ajoutant des observations ou des variables.

Nous n'allons pas rentrer dans les détails des paramétrages de l'ACP sur Excel XLSTAT, mais soulignons néanmoins que le choix des axes (appelé aussi composants, dimensions ou facteurs) se fait en fonction du pourcentage de variabilité car celui-ci doit être le plus élevé possible, idéalement au-dessus de 70% pour une bonne interprétation des graphiques. Une fois les paramètres choisis, XLSTAT va nous donner bon nombre de résultats sous forme de tableaux et de graphiques. Le premier intéressant est la matrice de corrélations où les données avec des corrélations significatives sont affichées en gras, c'est-à-dire que celles-ci sont élevées.

Tableau 8 : Matrice de corrélation produite par l'analyse par composante principale.

Matrice de corrélation (Pearson (n)) :										
Variables	SO ₃ (ppm)	K ₂ O (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Cl (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Sn (ppm)
SO ₃ (ppm)	1	0,053	0,129	0,094	0,136	0,099	0,160	0,240	0,042	0,221
K ₂ O (ppm)	0,053	1	0,534	-0,116	0,794	0,382	0,122	-0,030	0,942	0,078
Fe ₂ O ₃ (ppm)	0,129	0,534	1	-0,233	0,848	0,828	0,215	0,084	0,638	0,177
Cl (ppm)	0,094	-0,116	-0,233	1	-0,224	-0,189	0,172	-0,239	-0,150	-0,145
Ti (ppm)	0,136	0,794	0,848	-0,224	1	0,725	0,181	0,027	0,903	0,169
Mn (ppm)	0,099	0,382	0,828	-0,189	0,725	1	0,228	0,135	0,497	0,298
Zn (ppm)	0,160	0,122	0,215	0,172	0,181	0,228	1	-0,017	0,113	0,054
Sr (ppm)	0,240	-0,030	0,084	-0,239	0,027	0,135	-0,017	1	-0,026	0,609
Zr (ppm)	0,042	0,942	0,638	-0,150	0,903	0,497	0,113	-0,026	1	0,100
Sn (ppm)	0,221	0,078	0,177	-0,145	0,169	0,298	0,054	0,609	0,100	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0,05

Sur cette matrice du tableau 8, plus les valeurs sont hautes plus il y a corrélation entre les variables, dans le cas présent il s'agit des éléments chimiques. Par exemple, pour le Fe₂O₃ et le Ti beaucoup de leurs valeurs sont élevées. À l'inverse, pour le Sr et le SO₃, certaines sont très proches de 0. Cela signifie que dans le cas de l'oxyde de fer et du titane, la valeur indique qu'ils sont corrélés. En d'autres termes, statistiquement, il existe un lien entre ces deux éléments chimiques. Dans notre cas, on recherche des variables avec le moins de corrélation possible puisqu'elles seront alors discriminantes tel que c'est le cas pour Sr et SO₃.

L'ACP nous fournit ensuite un tableau avec la mesure de précision de l'échantillonnage de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO). Cet indice KMO varie entre 0 et 1. Si la valeur est trop faible, on dit alors que l'échantillon est inadéquat. Si celui-ci se situe entre 0.5 et 0.7, l'échantillon sera de qualité moyenne, entre 0.7 et 0.8, il sera de très bonne qualité et enfin entre 0.8 et 0.9, l'échantillonnage sera excellent. Le tableau 9 nous montre le KMO pour notre jeu de données. Nous pouvons voir

que le KMO dit global (en bas) est à 0.688, soit d'une qualité moyenne mais néanmoins suffisante pour l'analyse par composante principale. Notons que pour le trioxyde de soufre, le KMO est en dessous de 0.6, ce qui signifie que par la suite cette variable pourrait être enlevée afin d'obtenir une ACP plus précise.

Mesure de précision de l'échantillonnage de Kaiser-Meyer-Olkin :	
SO ₃ (ppm)	0,399
K ₂ O (ppm)	0,708
Fe ₂ O ₃ (ppm)	0,773
Cl (ppm)	0,595
Ti (ppm)	0,698
Mn (ppm)	0,835
Zn (ppm)	0,704
Sr (ppm)	0,537
Zr (ppm)	0,624
Sn (ppm)	0,596
KMO	0,688

Tableau 9 : Mesure de précision de l'échantillonnage de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO).

Tableau 10 : Valeurs propres des différents facteurs.

Valeurs propres :										
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Valeur propre	4,041	1,783	1,291	0,898	0,730	0,652	0,363	0,143	0,080	0,020
Variabilité (%)	40,409	17,829	12,908	8,984	7,299	6,521	3,628	1,430	0,796	0,197
% cumulé	40,409	58,239	71,147	80,131	87,429	93,950	97,578	99,007	99,803	100,000

À partir de cette matrice, l'analyse va déterminer des valeurs propres qui représentent la part de variabilité portée par chacune des fonctions (F1, F2, F3 etc. en haut du tableau 10). La ligne des valeurs propres sur le tableau n'est pas très parlante puisque les coefficients n'ont pas d'unités de mesure. Les deux lignes suivantes sont plus explicites car exprimées en pourcentages. C'est surtout le pourcentage cumulé qui nous intéresse. En effet, comme mentionné plus haut, nous cherchons à avoir un pourcentage de variabilité supérieur à 70% avec deux ou trois facteurs. Dans notre cas, c'est le pourcentage cumulé des trois premiers facteurs (grisé sur le tableau 10) qui sera considéré pour l'analyse par composante principale puisque celui-ci est de 71%.

Après avoir décidé du nombre de facteurs pour l'ACP, le logiciel nous fournit des graphiques appelés cercles des corrélations de l'ACP qui montrent les corrélations entre les composantes (figure 11). Ces graphiques servent à étudier les relations entre les variables. Afin d'expliquer leurs lectures nous allons nous appuyer sur le graphique A de la figure 11. L'axe horizontal représente la première dimension aussi appelé facteur 1 (F1) et l'axe vertical la deuxième

dimension ou facteur 2 (F2). Les liens entre les variables s'interprètent en termes d'angle et de longueur de vecteur : un angle aigu signifie des variables positivement liées, un angle droit montre des variables non liées et un angle obtus une corrélation négative. La longueur du vecteur quant à lui reflète la qualité de sa représentation dans le plan considéré soit dans notre cas F1/F2. La proximité des variables avec le cercle indique la qualité de sa représentation sur le plan, plus elle est proche, meilleure elle sera.

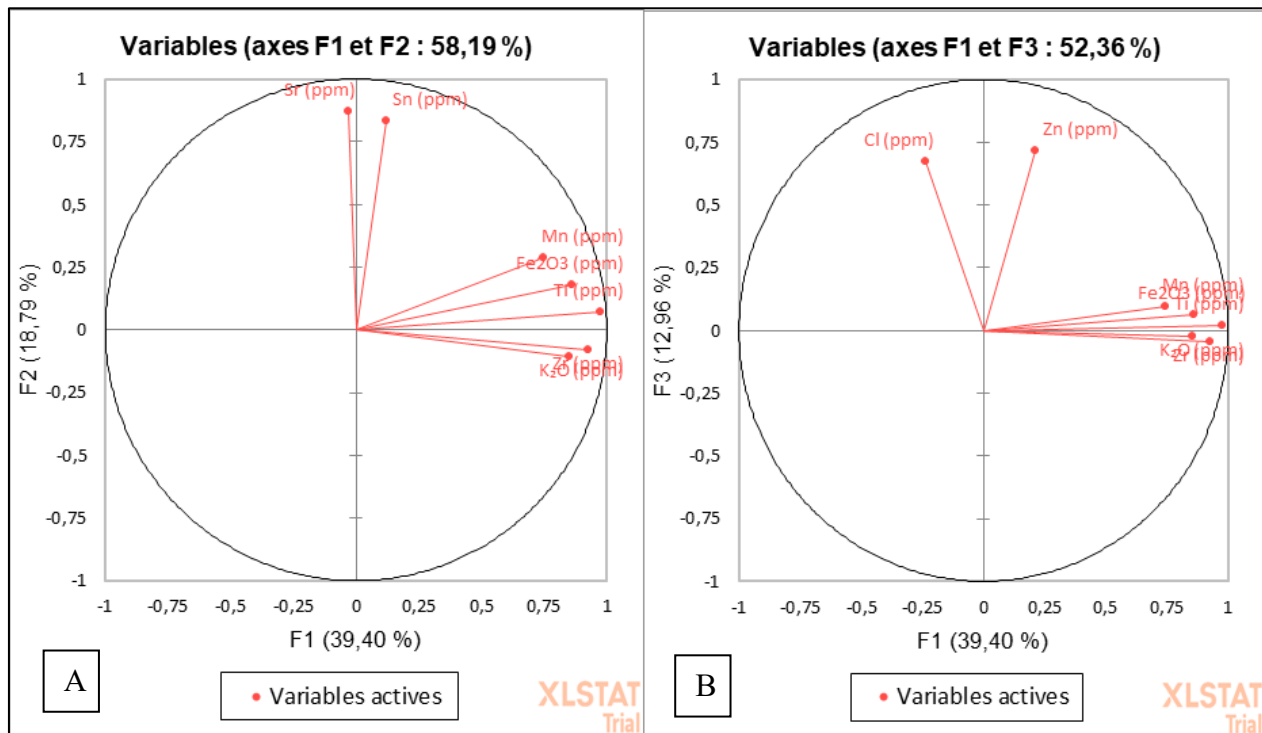


Figure 11 : Cercles de corrélations. Le graphique A représente les composantes F1 et F2. Le graphique B les composantes F1 et F3.

Nous allons interpréter les deux graphiques simultanément (figure 11 : A et B). Sur l'axe F1 des cercles de corrélation A et B, on constate que le groupe composé des variables Mn, Fe₂O₃, Ti, K₂O et Zr forment un angle aigu avec l'axe, de ce fait elles sont corrélées positivement ensemble, ceci sur le plan F1/F2 (graphique A) et sur le plan F1/F3 (graphique B). La longueur des vecteurs sont proches du cercle, ces variables sont donc bien représentées autour de cet axe. Le titane est celui qui contribue le plus fortement à la composante principale F1.

Sur l'axe F2 (du graphique A), les composants chimiques Sr et Sn forment un angle aigu avec celui-ci, elles sont positivement liées et sont très proches du cercle. De plus, ces deux variables forment quasiment un angle droit avec l'axe F1 ce qui signifie qu'elles sont non liées avec le groupe de variables de cet axe précédemment cités. En d'autres termes, cela veut dire que ces deux groupements d'éléments chimiques sont indépendants et n'ont pas d'incidences les uns sur les autres.

Sur le graphique B, les composants Cl et Zn sont positivement corrélés avec l'axe F3 puisque relativement proche. Mais l'angle avec ce dernier est un plus ouvert et la longueur des vecteurs plus courtes que pour les éléments chimiques vu précédemment. L'angle du chlore avec l'axe F1 semble indiquer une corrélation négative néanmoins ces résultats sont à considérer avec prudence. Inversement, il en est de même pour le zinc mais de manière positive. Pour résumer, les variables rattachées à l'axe F1 sont le manganèse, l'oxyde de fer, le titane et l'oxyde de potassium, celle à l'axe F2 le strontium et l'étain et pour F3, le chlore et le zinc.

Un dernier graphique produit par l'ACP est le biplot. Il permet de visualiser simultanément dans l'espace les variables comme présentées dans les cercles de corrélations et les observations, dans notre cas cela correspond à l'ensemble des échantillons des unités rocheuses. Les deux biplots correspondant aux deux cercles de corrélations précédent sont en figure 12 pour le plan F1/F2 et en figure 13 pour F1/F3.

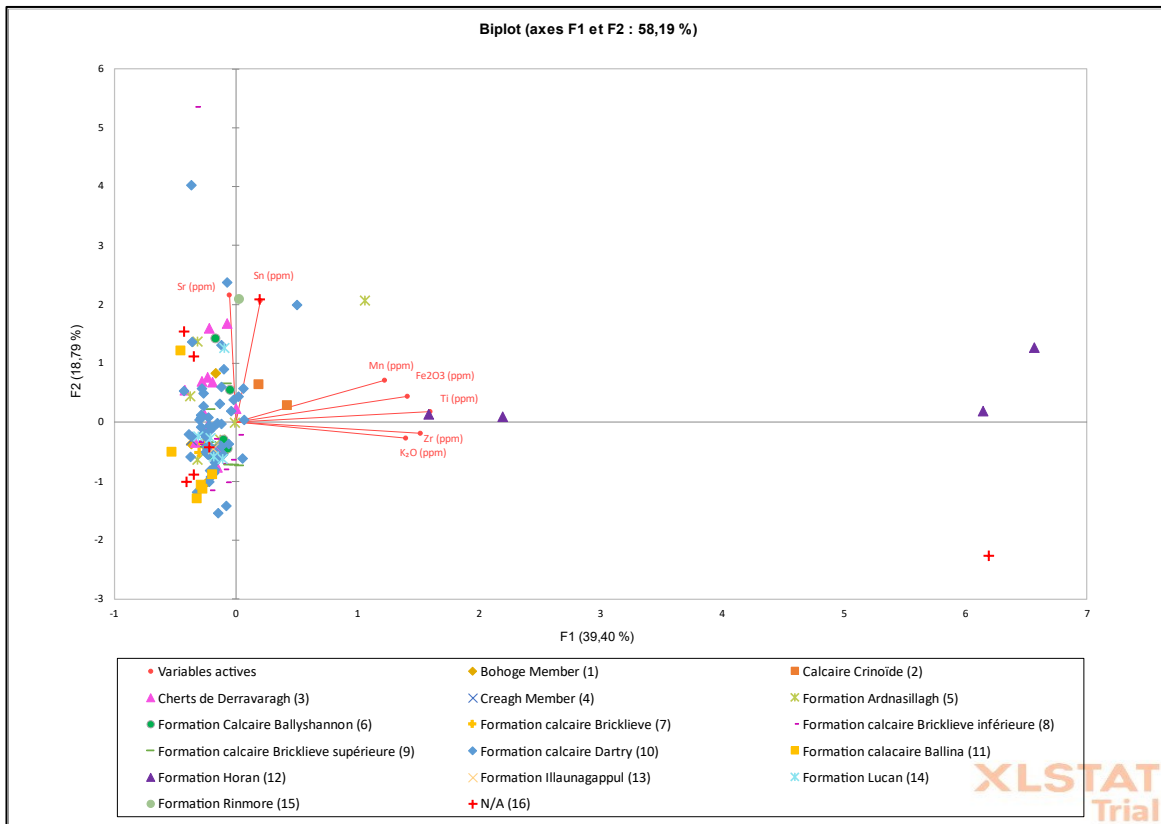


Figure 12 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2.

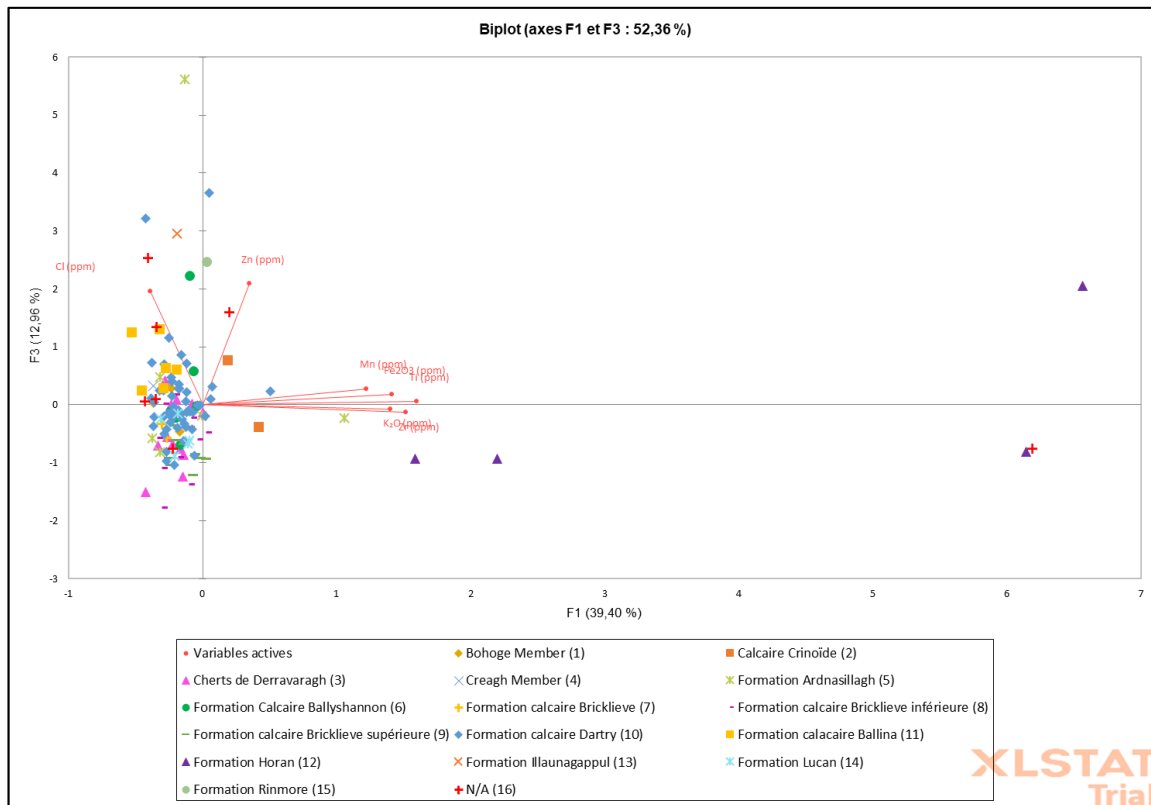


Figure 13 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F3.

Commençons par souligner que les observations sur les deux graphiques forment un nuage de points denses et difficilement lisibles signifiant donc que l'ACP n'est que très peu concluante. Sur le biplot de la figure 12, le nuage de points est majoritairement corrélé négativement avec les variables de l'axe F1 (Mn, Fe₂O₃, Ti, K₂O et Zr). Cependant, que ce soit pour le biplot F1/F2 ou F1/F3, la Formation Horan est très distinctive de la masse du nuage de points et très corrélée avec les éléments chimiques de l'axe F1. Les observations pour les cherts d'Horan semblent être négativement corrélées avec les variables du strontium et de l'étain (figure 12) ainsi que celles du chlore (figure 13).

Rappelons que les cherts ne présentant pas d'unités rocheuses ont tous été regroupés sous l'intitulé « N/A ». Cependant, ils ne viennent probablement pas de la même formation. Dans la figure 12 et 13, un échantillon (IRLL14286) de cette catégorie semble très lié avec plusieurs observations de la Formation Horan. Il se démarquait depuis le début des analyses du fait de ses concentrations en oxyde de fer (1.394%) mais aussi par sa couleur verte (voir [annexe A](#)). Nous pouvons supposer que cet échantillon catégorisé « de surface » et « N/A » appartiendrait aux cherts de cette formation. De plus, grâce aux coordonnées GPS, nous savons que cet échantillon a été collecté à proximité de chert in situ appartenant à la Formation Horan.

Pour les deux graphiques biplots, le reste du nuage de points est très proche du centre et négativement opposé au groupe de variable de la composante F1 (Mn, Fe₂O₃, Ti, K₂O et Zr). Néanmoins, cela ne signifie pas que ces échantillons ne possèdent aucune concentration de ces éléments chimiques, seulement qu'elle est moindre.

Dans le biplot de la figure 13, les relations entre la variable chlore et les échantillons de la Formation calcaire Ballina semblent corroborer ce qui a déjà été vu avec le Test-T, c'est-à-dire qu'une corrélation positive existe. Pour faciliter la lecture de cette interprétation, un troisième biplot a été fait pour mettre en évidence la relation entre Ballina et le chlore (figure 14). Mais encore une fois, cela doit être pris avec précaution puisque cette unité rocheuse ne possède que 6 échantillons ce qui est insuffisant.

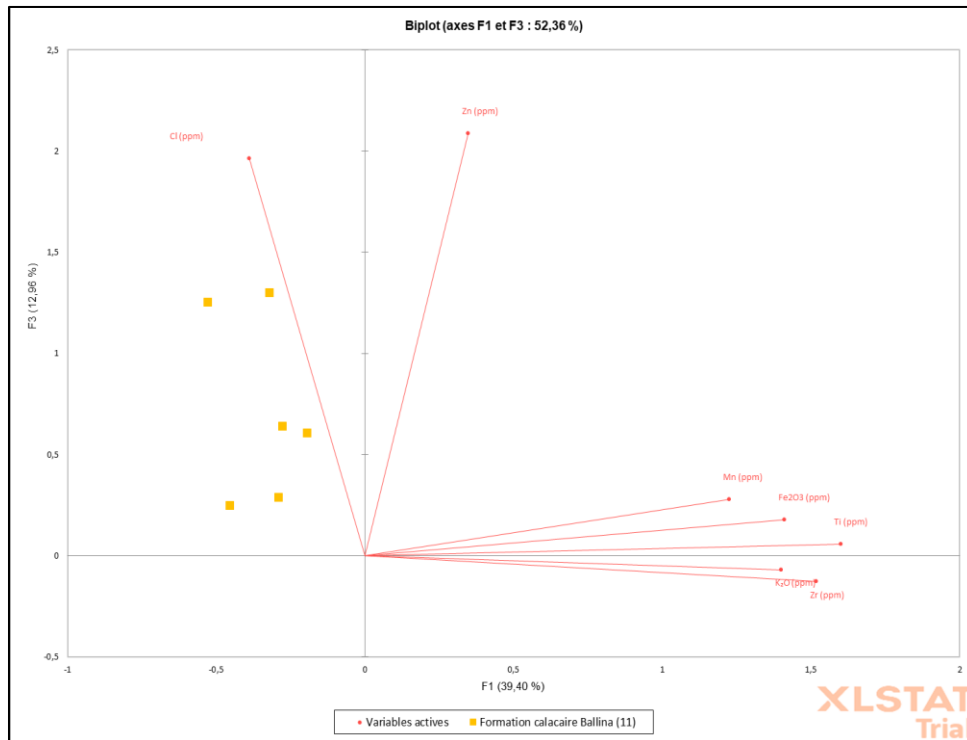


Figure 14 : Biplot des variables et des observations de la Formation calcaire Ballina pour les axes F1 et F3.

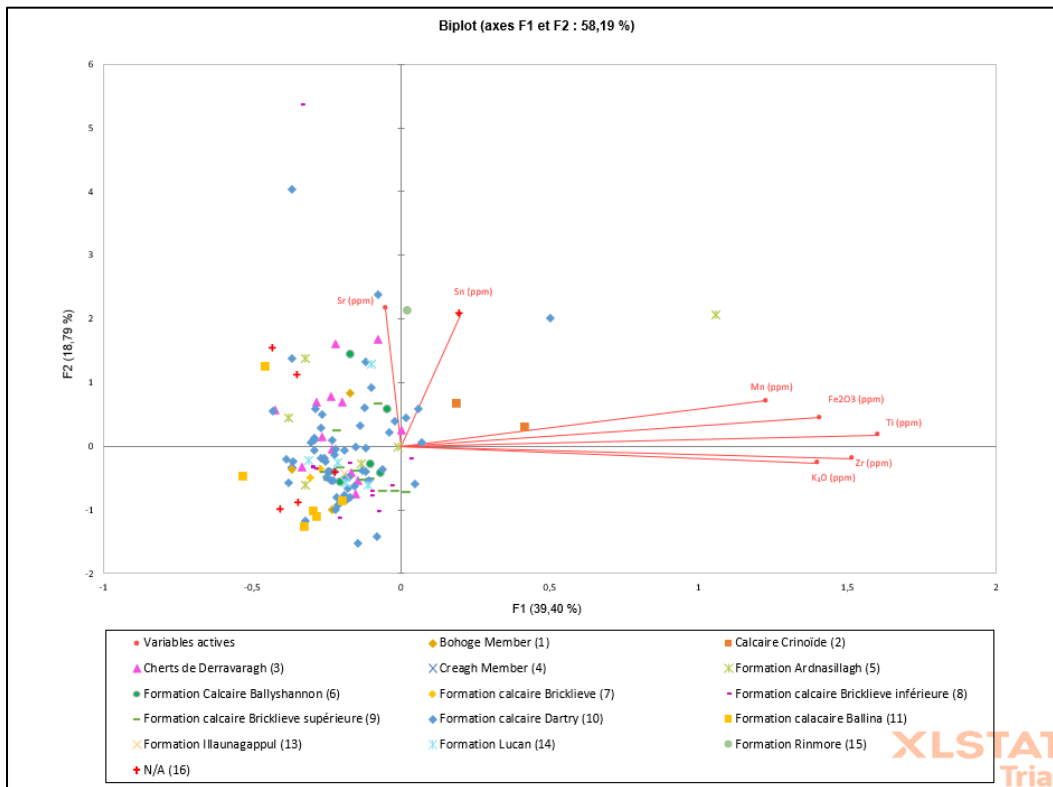


Figure 15 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 sans les échantillons de la formation Horan.

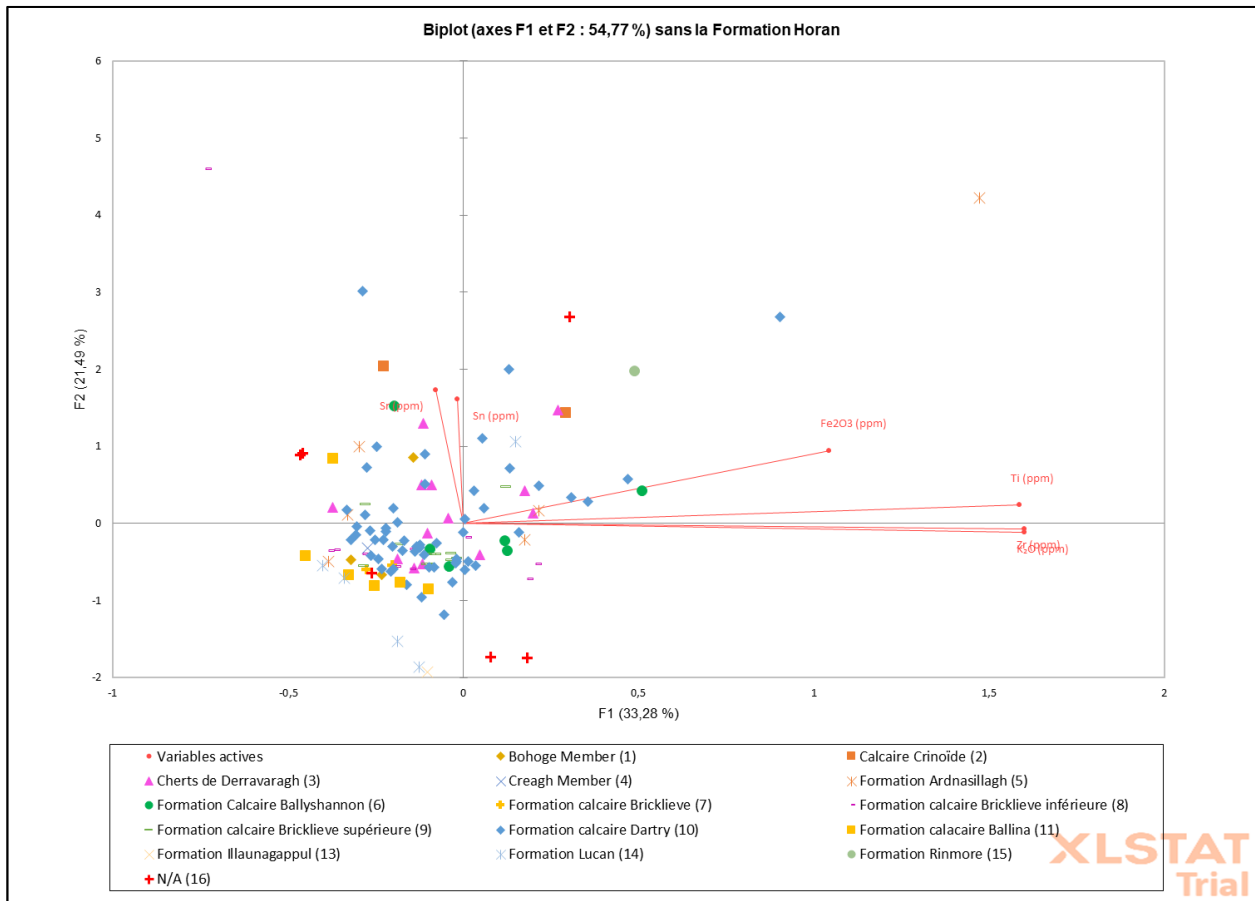


Figure 16 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 d'après une ACP sans les données des échantillons de la Formation Horan.

Les échantillons de la formation Horan étant très étendus sur le biplot de la figure 12, nous avons masqué les données de cette formation et modifié l'échelle des axes afin de voir si cela permettait de mieux démêler le nuage de points. La figure 15 nous montre que cela ne change quasiment pas la dispersion de ce dernier. Une autre approche a été de réaliser une nouvelle ACP en enlevant préalablement les données des échantillons de la formation Horan. En comparant les figures 15 et 16, nous pouvons conclure que ces nouveaux paramètres, encore une fois, ne changent pas la répartition des points.

Toujours dans l'objectif de différencier les formations, nous avons décidé de recalculer les facteurs F1, F2 et F3 d'une nouvelle ACP avec seulement les formations comprenant suffisamment d'échantillons, c'est-à-dire les Cherts de Derravaragh, la Formation calcaire de Bricklieve et de Dartry. Il en résulte que les points de la formation Dartry sur le biplot en figure 17 sont très

dispersés et ne permettent pas une différenciation nette. Notons que les Formations de Bricklieve supérieure et de Derravaragh se retrouvent au-dessus de l'axe F1 et que celui-ci est corrélé négativement avec le chlore. Cela signifie que les concentrations en chlore de ces formations sont faibles. Ces nouveaux paramètres ne sont cependant pas concluants et le biplot de la figure 17 ne nous permet pas de distinguer de manière précise des différences entre ces unités rocheuses.

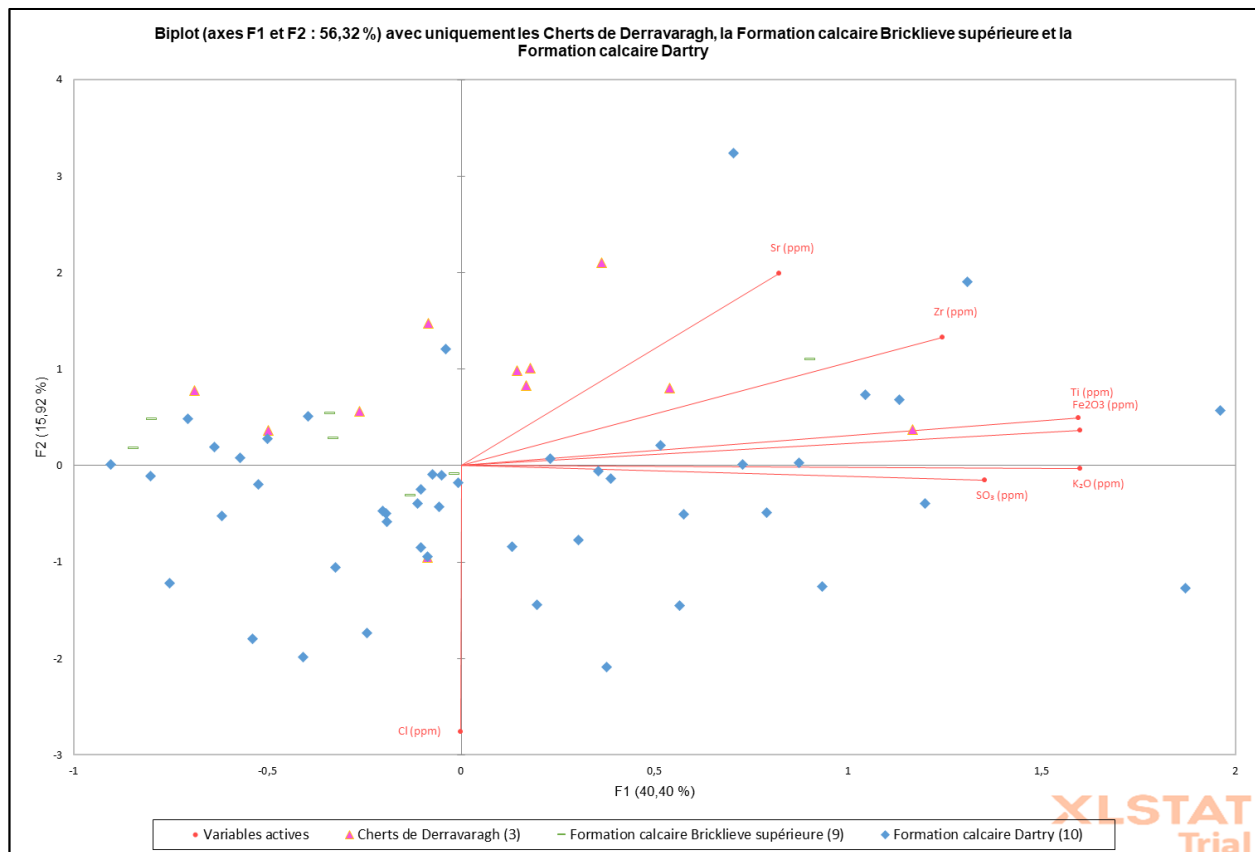


Figure 17 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 avec uniquement les Cherts de Derravaragh, la Formation calcaire Bricklieve supérieure et la Formation calcaire Dartry.

Le nuage de points étant rapproché du centre sur chacun des biplots vu précédemment, il a été jugé utile d'essayer de transformer les concentrations élémentaires en ratios de chaque élément par rapport au SiO₂. Cela pourrait aider à contrecarrer les effets de grandeur causés par les concentrations très élevées de certains éléments chimiques. De ce fait, une nouvelle ACP a été réalisée avec ces nouveaux paramètres afin de voir si les nuages de points seraient plus dispersés. Comme nous pouvons le voir sur la figure 18, cela ne modifie pas la concentration des points sur le biplot.

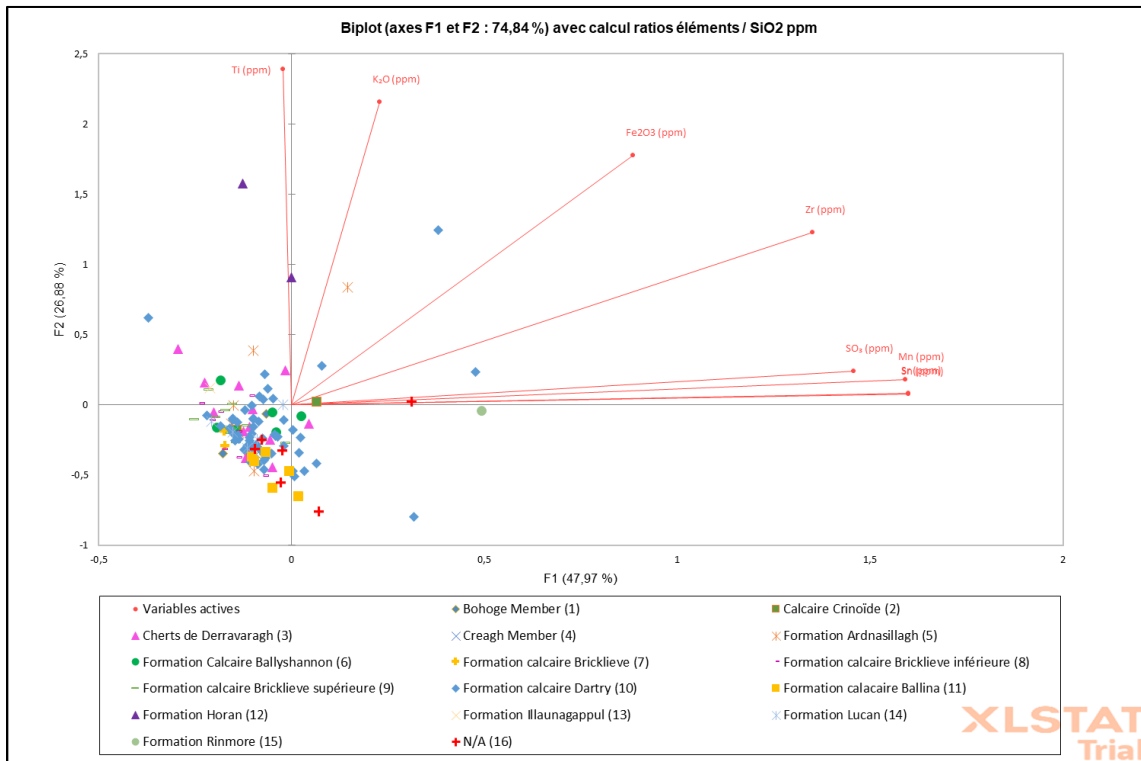


Figure 18 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 avec calcul des ratios éléments / SiO₂ ppm.

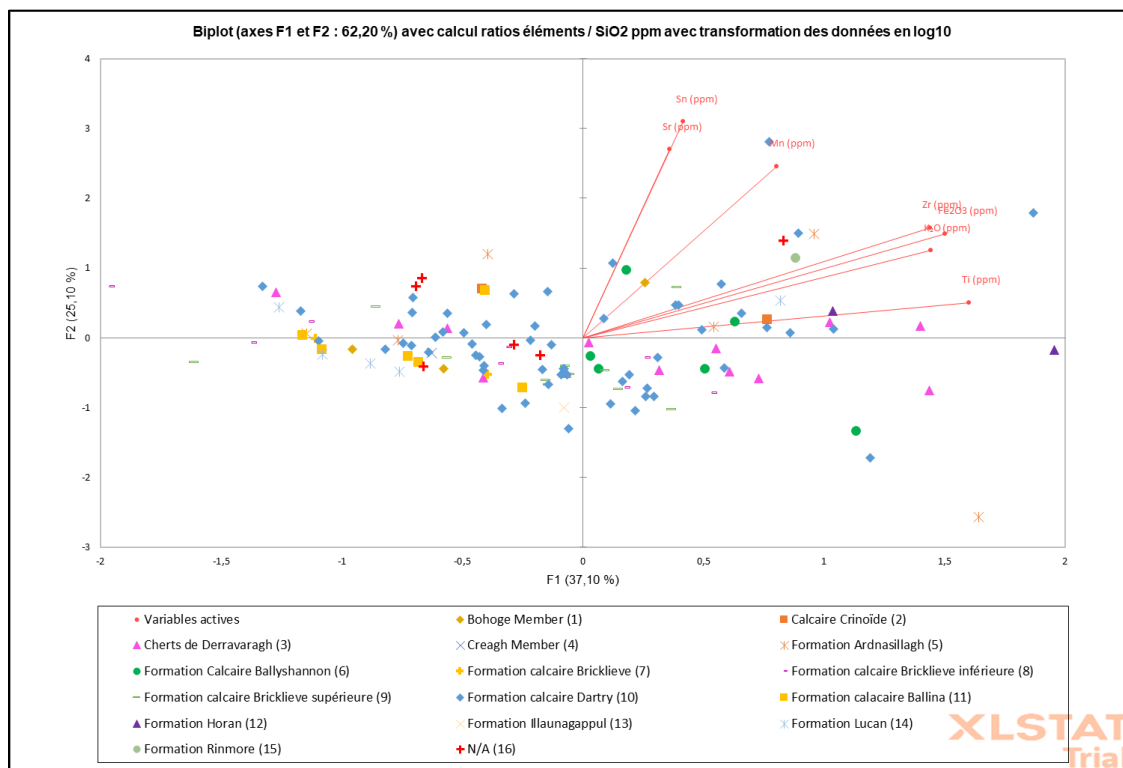


Figure 19 : Biplot des variables et des observations pour les axes F1 et F2 avec calcul ratios éléments / SiO₂ ppm avec transformation des données en log₁₀.

Une autre piste pour essayer de disperser le nuage de points et de le rendre plus lisible, a été de transformer les données en Log10 puis de faire à nouveau une ACP avec ces nouvelles valeurs. Ce logarithme décimal permet d'appréhender des données qui sont comprises entre 0 et 1, en d'autres termes, dans notre cas cela pourrait espacer les points sur les biplots. La figure 19 montre un étalement des points mais sans pour autant permettre de différencier les formations de manière claire.

Pour conclure ce chapitre, notons qu'un problème général ressort de ces analyses, celui de l'échantillonnage et nous en discuterons plus longuement dans le chapitre suivant. De plus, la Formation Horan malgré son faible échantillonnage (N=4) est la seule à être nettement distinctive, notamment par ses concentrations en oxyde de fer qui sont en pourcentage et non en partie par million, en faisant donc un élément majeur de cette unité rocheuse. Que ce soient les diagrammes de boîte à moustaches, le Test-T ou l'ACP, tous indiquent que les cherts d'Horan sont chimiquement distinctifs des autres étant donné leur concentration de Mn, Fe₂O₃, Ti, K₂O et Zr. Pour le reste des unités rocheuses, les nuages de points sont incapables de les dissocier à cause de chevauchements importants et les boîtes à moustaches ainsi que le Test-T ne semblent pas mettre en évidence des éléments chimiques permettant de discriminer les formations de manière précise et certaine. D'autre part, la Formation calcaire Ballina pourrait être distinguée du fait de ses concentrations en chlore mais cette interprétation doit être nuancée puisque cette unité présente elle aussi un problème d'échantillonnage. Finalement, l'ACP a tout de même permis de mettre en évidence qu'un des échantillons N/A appartiendrait peut-être à la Formation Horan avec un degré de certitude assez élevé.

7. DISCUSSION

Contrairement à nos attentes, ce projet de mémoire n'a pas donné les résultats escomptés mais cela ne signifie pas pour autant qu'il n'y en a pas eu. En effet, l'objectif principal était de tester le potentiel de l'appareil *PANalytical Epsilon 3* sur l'analyse de cherts irlandais d'origine calcaire tout en mettant en place un protocole d'analyse statistique, ce qui en soi a été fait mais les conclusions ne sont pas aussi probantes que souhaitées.

Soulignons tout d'abord que la préparation des échantillons semble tout à fait adaptée pour ce type de projet et que cela n'a donc probablement pas impacté les résultats obtenus. En effet, les échantillons géologiques ont été optimisés pour l'XRF. C'est-à-dire que les surfaces ont été polies afin d'éviter les effets d'irrégularités de surfaces, supprimant par la même occasion toute patine qui aurait pu être présente. Cela a permis que les spécimens soient le plus en contact possible avec la fenêtre d'analyse de l'appareil. Il est peu probable que cela ait eu un quelconque effet sur les résultats. Cependant, la présence d'inclusions ou minéraux visibles à l'œil nu sur plusieurs des échantillons a pu provoquer des concentrations élémentaires très hétérogènes et donc des échantillons pouvant apparaître comme des anomalies dans les graphiques.

Durant ce mémoire, il a été envisagé de réaliser une deuxième fois les analyses des 135 échantillons mais en mettant la chambre de l'appareil sous hélium. Malheureusement des problèmes techniques ont rendu impossible cette seconde analyse. Celle-ci aurait pu nous permettre de regarder si le fait de vider l'air durant une analyse pouvait donner un meilleur résultat. En effet, l'air absorbe assez facilement les rayons X de faible énergie, particulièrement pour les éléments en dessous du titane (Ti) dans le tableau périodique des éléments. De ce fait, lorsque l'on souhaite analyser des éléments avec un faible numéro atomique (Z), il n'est pas rare de modifier l'atmosphère de l'appareil en évacuant l'air pour le remplacer par de l'hélium ou en créant un vide qui n'absorbera pas les rayons X secondaires. Ce procédé ne s'avère pas seulement utile pour les éléments légers mais également pour les éléments allant jusqu'au nobium (Nb) (Shackley 2011a: 30). Purger la chambre de l'appareil aurait ainsi peut-être permis une meilleure sensibilité de l'analyse sur les éléments légers, et éventuellement aussi sur les éléments discriminants entre les sources. Cependant, nous ne sommes pas certains que passer l'atmosphère en l'hélium aurait été

suffisant et permis d'obtenir une meilleure concentration pour certains des éléments traces car nous pensons que le problème vient d'une limite de détection trop basse pour ces derniers.

Néanmoins, comme expliqué au début du chapitre précédent, 30 échantillons ont été analysés une deuxième fois avec les mêmes paramètres afin de regarder si les concentrations quelques peu étranges de silice venaient d'un problème durant l'analyse. Cette réanalyse a permis de montrer que les résultats du XRF sont précis et reproductibles, c'est-à-dire que cet appareil semble avoir la capacité de reproduire des données à chaque fois avec des différences assez minimes.

Au cours de ce projet, un défi s'est présenté, celui de l'échantillonnage. En effet, il s'est avéré que le nombre d'échantillons pour chacune des unités rocheuses est très disparate (tableau 2). Pour trois d'entre elles, Creagh Member, la Formation Illaunagappul et la Formation Rinmore, seul un échantillon les représente. En comparaison, la Formation Calcaire Dartry est beaucoup mieux représentée avec 56 échantillons. Ces grands écarts posent un vrai problème lors d'une analyse statistique et cela s'est bien ressenti dans ce projet. Plusieurs sources s'entendent à dire que le succès d'une recherche sur la provenance de matières lithiques, notamment des cherts qui possèdent une grande hétérogénéité chimique au sein d'une même source, dépend d'un échantillonnage approprié des affleurements géologiques. Afin de prendre en compte la variabilité chimique au sein de chacune des sources (variabilité intra-source), il est important de prendre un ensemble d'échantillons représentatifs qui se situerait entre 15 et 20 échantillons (Luedtke 1978: 422, 1979: 751; Malyk-Selivanova *et al.* 1998: 677). Un échantillonnage trop faible se traduirait par des conclusions insuffisamment justifiées et ne représenterait pas la réalité de la variabilité géochimique naturelle de certaines unités rocheuses (Zarina *et al.* 2014). Élargir le nombre d'échantillons par unités géologiques serait donc nécessaire si ce genre d'analyse était à refaire car il est compliqué d'établir une signature géochimique fiable avec seulement un ou deux spécimens pour certaines sources. Dans ce projet, seul la source de Cherts Derravaragh, la Formation calcaire de Bricklieve (inférieure et supérieure) ainsi que la Formation Calcaire Dartry semblent pouvoir fournir des résultats se rapprochant d'une réalité géochimique. Cette problématique s'est en effet fait ressentir à travers toutes les étapes de l'analyse statistique, que ce soit pour le calcul du coefficient de variation, les boîtes à moustaches, le Test-T de Student et l'ACP. Cependant, les

analyses statistiques nous montrent que même ces trois formations ne sont pour le moment pas différenciables.

Malgré ce problème d'échantillonnage, plusieurs unités rocheuses répondaient aux critères pouvant mener à des interprétations concluantes. Le second problème que les analyses statistiques ont soulevé est celui de la variabilité intra-source qui semble plus haute que celle inter-formation, ce qui est notamment le cas pour la Formation Dartry pourtant très bien représentée avec 56 échantillons. À cela s'ajoute le défi que représente les limites de détection de l'appareil XRF. En effet, beaucoup d'éléments chimiques potentiellement intéressants pour discriminer des cherts étaient trop peu détectés dans l'échantillonnage et à des quantités infimes. C'est pour ces raisons que des études utilisent parfois plusieurs méthodes archéométriques conjointement, comme le XRF avec le LA-ICP-MS (Sánchez de la Torre *et al.* 2017a; b, 2019c, 2020a; b, 2021), afin de pallier aux lacunes de chacune et obtenir des résultats de qualités suffisantes. Nous avons conscience que tout cela était une réalité des études archéométriques dès le début du projet et que cela pouvait poser des difficultés.

Nous avons tenté différents types d'approches statistiques sans que cela ne donne de résultats satisfaisants sur le plan discriminatoire. Nous avons bien entendu essayé d'examiner les capacités exploratoires de l'analyse par composante principale en modifiant les paramètres, notamment en supprimant les variables les moins significatives mais cela n'a rien donné, dans le sens où les changements n'étaient que très mineurs et n'amélioraient pas les interprétations. Par exemple, nous pensions que la présence de la Formation Horan dans l'ACP faussait les résultats à cause de ses concentrations élevées pour le groupe de variables de la composante F1 (Mn, Fe₂O₃, Ti, K₂O et Zr). Mais, en refaisant une analyse ACP sans les données de cette formation, nous n'avons pu que constater que les résultats ne changeaient pas.

Plusieurs paramétrages ont aussi été testés afin de construire des nuages de points en essayant de voir si, en évitant de mettre toutes les unités rocheuses en même temps dans le graphique, cela éliminait les chevauchements illisibles tels que sur les biplots de l'ACP. Plusieurs combinaisons élémentaires ont aussi été expérimentée avec des graphiques biplot mais aucune n'a été significative. Nous n'avons en effet pas trouvé deux éléments chimiques statistiquement

significatifs et discriminants. Nous pensons que cela est principalement dû à la limite de détection trop haute pour certains éléments traces. Si celle-ci avait été plus basse, il est possible que la résolution des analyses aurait donné de meilleurs résultats. Il est aussi probable que l'origine de ces cherts dans les roches calcaires a fait en sorte que leur chimie est, au moins grossièrement, assez similaire.

Les analyses statistiques réalisées pour ce mémoire furent un vrai défi puisque, sans formation en statistique, l'apprentissage s'est fait de manière autonome avec de nombreux faux pas. Cela en va de même pour les connaissances des processus géologiques sous-jacents. Malgré tout, ces analyses ne furent pas un échec. Les trois types d'analyses statistiques effectuées semblent toutes indiquer que la Formation Horan est chimiquement singulière et la fluorescence X apparaît avoir assez bien fonctionné pour ce type précis de cherts. L'ACP a également permis de rattacher un échantillon sans unité rocheuse (IRLL14286) à cette formation avec un degré de certitude plutôt élevé. Vraisemblablement, les cherts d'Horan non pas la même diagenèse que les autres formations puisqu'ils ne sont pas calcaires, ce qui est sûrement à l'origine de leur singularité.

Pour le moment, il est difficile de conclure que l'analyse non destructrice par fluorescence X sur les échantillons géologiques des cherts irlandais permet de produire des résultats qui sont en mesure de discriminer les différentes unités rocheuses étudiées. Les compositions chimiques des différentes formations géologiques ne se sont pas avérées suffisamment différentes, que ce soit sur les éléments majeurs, mineurs ou traces, à l'exception de la Formation Horan. C'est un constat difficile à accepter, mais il s'agit (parfois) de la réalité de ce type d'étude, et particulièrement quand peu de recherches ont été faites sur les mêmes types de roches de cette zone géographique. Ces étapes de tâtonnements et de fausses pistes sont nombreuses mais inévitables.

8. CONCLUSION

L'objectif principal de ce mémoire résidait dans l'examen de la capacité du XRF *PANalytical Epsilon 3* à discriminer des sources de cherts du Nord-Ouest irlandais. Cette technique ayant déjà fait ses preuves sur de nombreux projets analysant ce type de roche, elle semblait pouvoir répondre à nos attentes. Cependant, malgré ses nombreux avantages (rapidité, faible coût, facilité d'utilisation, etc.), dans le cadre du présent projet, son utilisation s'est avérée moins concluante que prévue. En effet, une trop forte variabilité intra-source, un échantillonnage trop faible pour certaines formations et des limites de détections trop hautes ont rendu la caractérisation difficile. L'objectif reste pourtant rempli, puisque même si cela n'a pas fonctionné comme on le souhaitait, il n'en reste pas moins que les capacités de l'appareil furent testées et des conclusions tirées sur ces dernières. Et ce, malgré un cas de figure où les problèmes d'échantillonnages ont été un handicap important dès le départ des analyses statistiques puisque le nombre d'échantillons par formations géologiques influence la qualité et la résolution des analyses discriminantes.

En conséquence, l'hypothèse de départ est partiellement rejetée puisqu'il n'a été possible de dissocier de manière assez claire qu'une seule formation, celle d'Horan. Il faut cependant rester vigilant étant donné le nombre limité d'échantillons (4 possibles, 5 si on compte IRL14286). Il serait souhaitable de pouvoir conduire un nouvel échantillonnage plus grand pour cette source et de réaliser ainsi plus d'analyses chimiques afin d'identifier encore plus précisément sa signature géochimique et de prendre en compte une possible variabilité intra-source.

Concernant la Formation Ballina, celle-ci s'est distinguée par ses concentrations en chlore. Une prochaine piste à approfondir serait de réanalyser ces échantillons avec un appareil plus performant ou ayant de meilleures limites de détection afin de regarder s'il ne s'agit pas d'un élément chimique caractéristique de cette formation et donc un élément discriminant.

Une autre piste à explorer serait de réaliser un examen plus approfondi des caractéristiques physiques des échantillons avec une analyse macro et microscopique plus poussée voir une analyse pétrographique. Cela permettrait d'ajouter un autre niveau d'analyse à la caractérisation de ces cherts, particulièrement en ce qui concerne les échantillons IRL14134, IRL14136, IRL14324

et IRL14286 qui sont très singuliers étant donnés leurs apparences. Cela ne ferait qu'enrichir ce type d'étude avec de nouvelles données et de nouvelles pistes.

Pour conclure, ce mémoire ne constitue qu'une étude préliminaire. Bien que les limitations de ce projet soient évidentes, les résultats n'en restent pas moins présents même si peu concluants en soi. Si l'échantillonnage avait été plus conséquent, les résultats seraient plus probants en ce qui concerne la méthodologie (XRF et statistique). Ces cherts sont également trop faiblement documentés à l'heure actuelle dans la littérature. Beaucoup reste à faire pour les comprendre et les caractériser. Si à l'avenir ces mêmes échantillons venaient à être réanalysés, nous conseillons d'augmenter l'échantillonnage pour certaines des unités rocheuses afin d'en avoir entre 15 et 20 pour chacune. Au vu de la variabilité intra-source importante, il serait peut-être intéressant de subdiviser les unités rocheuses en sous-groupes correspondant aux différents affleurements de la formation afin de détecter plus rigoureusement cette variabilité. En d'autres termes, cela permettrait de visualiser plus précisément dans l'espace cette variation. Par exemple, pour la Formation Dartry où la variabilité intérieure est grande, subdiviser les échantillons selon les affleurements permettrait de comprendre si des sous-groupes n'existeraient pas au sein de la formation.

Nous conseillons aussi dans la mesure du possible, de faire les analyses sans et avec l'hélium afin de voir si la résolution de la caractérisation peut être affinée ou non. Auquel cas, ce type d'XRF *tabletop* n'est peut-être pas adéquat pour l'analyse de ces cherts irlandais et un appareil stationnaire de laboratoire avec de meilleures limites de détections serait possiblement plus à même de caractériser leurs signatures géochimiques de manière fiable. Si nous extrapolons un peu, il se peut même que la fluorescence X ne soit simplement pas la bonne méthode archéométrique pour ce cas de figure. Enfin, une meilleure connaissance des processus géologiques en lien avec les compositions chimiques des cherts pourrait aussi s'avérer utile afin de mieux interpréter les différences et ressemblances chimiques observées.

Bibliographie

- AFFOLTER, J., L. EMMENEGGER, A. HAFNER, C. HEITZ, M. HINZ, R. STAPPER & H. WEHREN. 2022. From flint provenance to mobility studies: New raw material determinations from Late Neolithic wetland sites at Lake Biel and Lake Constance. *Quaternary International* 615 (Rockview: Archaeometric Analysis of Silicites to Reconstruct Prehistoric Raw Material Sourcing): 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2021.05.027>.
- ALBERTINI, V.R., B. PACI & A. GENEROSI. 2018. Energy-Dispersive, X-Ray Fluorescence Analysis, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*: 1–17. American Cancer Society. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470027318.a6806.pub3>.
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6806.pub3>.
- BARBER, M., D. FIELD & P. TOPPING. 1999. The role of flint mines in Neolithic society, in *The Neolithic Flint Mines of England*: 53–71. Liverpool University Press. <https://www.jstor.org/stable/j.ctvxbphd4.12>. <https://doi.org/10.2307/j.ctvxbphd4.12>.
- BARNARD, H. & W. WENDRICH. 2008. *The Archaeology of Mobility: Old World and New World Nomadism*. Los Angeles: Cotsen Institute of Archaeology at U C L A.
- BEAUDRY, M.C. & T.G. PARNO. 2013. *Archaeologies of mobility and movement*. 1 online resource (xii, 265 pages) : illustrations (some color), maps (some color) vols (Contributions To Global Historical Archaeology v. 35). New York: Springer. <http://site.ebrary.com/id/10657108>.
- BLATT, H. 1980. *Origin of sedimentary rocks*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall. http://archive.org/details/originofsediment0000blat_a015_2.
- BOGGS, J., Sam (ed.). 2009. Evaporites, cherts, iron-rich sedimentary rocks, and phosphorites, in *Petrology of Sedimentary Rocks*, 2nd ed.: 461–526. Cambridge: Cambridge University Press. <https://www.cambridge.org/core/books/petrology-of-sedimentary-rocks/evaporites-cherts-ironrich-sedimentary-rocks-and-phosphorites/B3D79F812C333BDA8ED8001656D7B6A4>.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511626487.013>.
- BRADLEY, R. (ed.). 2019. The Offshore Islands, in *The Prehistory of Britain and Ireland*, 2nd ed.: 1–29 (Cambridge World Archaeology). Cambridge: Cambridge University Press. <https://www.cambridge.org/core/books/prehistory-of-britain-and-ireland/offshore->

islands/B480D1A92437BED344B0CCA12EFEA75B.

<https://doi.org/10.1017/9781108419925.001>.

- BRADLEY, S.A. 2017. Archaeological and geochemical investigation of flint sources in Britain and Ireland. Doctoral, University of Central Lancashire. <http://www.uclan.ac.uk/research/index.php>.
- BURKE, A. 2019a. ANT 2266 Approche interdisciplinaire en archéologie - Séance 3, La fluorescence des rayons X (XRF). September 19, Université de Montréal, Montréal.
- . 2019b. ANT 2266 Approche interdisciplinaire en archéologie - Séance 4, Activation Neutronique (NAA). September 26, Université de Montréal, Montréal.
- BURKE, A.L. 2018. Chert, Silex, and Obsidian Sourcing, in *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*: 1–5. John Wiley & Sons, Ltd. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119188230.saseas0088>. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0088>.
- CHATZIMPALOGLOU, P., C. FRENCH, M. PEDLEY & S. STODDART. 2020. Connecting chert sources of Sicily with Neolithic chert artefacts of Malta. *Journal of Archaeological Science: Reports* 29: 102111. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.102111>.
- CODÈRE, Y. 1996. *Des pierres et des hommes: premières mise en valeur des collections de la Réserve nationale du ministère de la Culture et de Communications du Québec*. (ed.) Centre de référence lithique du Québec. Québec. <https://numerique.banq.qc.ca/patrimoine/details/52327/2008403>.
- CRAIG, N., R.J. SPEAKMAN, R.S. POPELKA-FILCOFF, M.D. GLASCOCK, J.D. ROBERTSON, M.S. SHACKLEY & M.S. ALDENDERFER. 2007. Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Perú. *Journal of Archaeological Science* 34: 2012–24. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.01.015>.
- CRANDELL, O. 2005. Macroscopic Analysis and Characterisation of Chert from Transylvania for Provenance Purposes. *Sargetia* 33: 137–53.
- DAVIS, M.K., T.L. JACKSON, M.S. SHACKLEY, T. TEAGUE & J.H. HAMPEL. 1998. Factors Affecting the Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis of Archaeological Obsidian, in M.S. Shackley (ed.) *Archaeological Obsidian Studies: Method and Theory*: 159–80 (Advances in Archaeological and Museum Science). Boston, MA: Springer US.

- https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9276-8_7. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9276-8_7.
- . 2011. Factors Affecting the Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) Analysis of Archaeological Obsidian, in M.S. Shackley (ed.) *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*: 45–63. New York, NY: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_3. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_3.
- DELAGE, C. 2003. *Siliceous Rocks and Prehistory: Bibliography on Geo-Archaeological Approaches to Chert Sourcing and Prehistoric Exploitation (C. DELAGE, 2003)*. <https://doi.org/10.30861/9781841713427>.
- DRISCOLL, K. 2009. ‘They wrought almost any material that came in their way’: Mesolithic Flint Alternatives in the West of Ireland. *Internet Archaeology* 26. <https://doi.org/10.11141/ia.26.11>.
- . 2010. Understanding quartz technology in early prehistoric Ireland.
- . 2015. The Irish lithic landscapes lithotheque. presented at the International Symposium on Knappable Materials (10e: 2015), Universitat de Barcelona. <https://www.ub.edu/ubtv/video/the-irish-lithic-landscapes-lithotheque-killian-driscoll>.
- . s.d. Irish lithic landscapes: the macroscopic, petrographic, and geochemical characterisation of chert from archaeological and geological contexts. *Irish lithic landscapes*. <https://www.lithicsireland.ie/>.
- DRISCOLL, K. & G. WARREN. 2007. Dealing with the ‘quartz problem’ in Irish lithic research. *Lithics: The Journal of the Lithic Studies Society* 28: 4–14.
- DRISCOLL, K., A.L. BURKE & G.M. WARREN. 2016. Introducing LIR (Lithotheque Ireland), a reference collection of flaked stone tool raw materials from Ireland. *Journal of Lithic Studies* 3: 231–51. <https://doi.org/10.2218/jls.v3i2.1444>.
- DUNGWORTH, D. 1997. Roman Copper Alloys: Analysis of Artefacts from Northern Britain. *Journal of Archaeological Science* 24: 901–10. <https://doi.org/10.1006/jasc.1996.0169>.
- FIERS, G., É. HALBRUCKER, T. DE KOCK, B. LAFORCE, H. VANDENDRIESSCHE, L. MESSIAEN, L. VINCZE, P. CROMBÉ & V. CNUUDE. 2019. Preliminary characterization of flint raw material used on prehistoric sites in NW Belgium. *Geoarchaeology* 34: 400–412. <https://doi.org/10.1002/gea.21719>.

- FINESTONE, E.M., D.R. BRAUN, T.W. PLUMMER, S. BARTILOL & N. KIPRONO. 2020. Building ED-XRF datasets for sourcing rhyolite and quartzite artifacts: A case study on the Homa Peninsula, Kenya. *Journal of Archaeological Science: Reports* 33: 102510. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102510>.
- FOUCAULT, A. 2000. *Dictionnaire de géologie*. Paris: Dunod. <http://archive.org/details/dictionnairedege0000fouc>.
- GAUTHIER, G. & A.L. BURKE. 2011. The effects of surface weathering on the geochemical analysis of archaeological lithic samples using non-destructive polarized energy dispersive XRF. *Geoarchaeology* 26: 269–91. <https://doi.org/10.1002/gea.20346>.
- GAUTHIER, G., A.L. BURKE & M. LECLERC. 2012. Assessing XRF for the geochemical characterization of radiolarian chert artifacts from northeastern North America. *Journal of Archaeological Science* 39: 2436–51. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.02.019>.
- GEOLOGICAL SURVEY IRELAND. n.d. Geology of Ireland. <https://www.gsi.ie/en-ie/geoscience-topics/geology/Pages/Geology-of-Ireland.aspx>.
- GLASCOCK, M.D. 2011. Comparison and Contrast Between XRF and NAA: Used for Characterization Of Obsidian Sources in Central Mexico, in M.S. Shackley (ed.) *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*: 161–92. New York, NY: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_8. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_8.
- GLASCOCK, M.D., G.E. BRASWELL & R.H. COBEAN. 1998. A Systematic Approach to Obsidian Source Characterization, in M.S. Shackley (ed.) *Archaeological Obsidian Studies: Method and Theory*: 15–65 (Advances in Archaeological and Museum Science). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9276-8_2. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9276-8_2.
- GROSJEAN, F., J.-Y. DOMMERGUES & G. MACAGNO. 2011. *La statistique en clair* (En clair). Paris: Ellipses.
- HALL, E.T. 1960. X-Ray Fluorescent Analysis Applied to Archaeology. *Archaeometry* 3: 29–35. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1960.tb00514.x>.
- HATCH, J.W. & P.E. MILLER. 1985. Procurement, Tool Production, and Sourcing Research at the Vera Cruz Jasper Quarry in Pennsylvania. *Journal of Field Archaeology* 12. [Maney Publishing, Trustees of Boston University]: 219–30. <https://doi.org/10.2307/530293>.

- HERMES, O.D. & D. RITCHIE. 1997. Nondestructive trace element analysis of archaeological felsite by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. *Geoarchaeology* 12: 31–40. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6548\(199701\)12:1<31::AID-GEA2>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6548(199701)12:1<31::AID-GEA2>3.0.CO;2-A).
- HESS, S.C. 1996. Chert provenance analysis at the Mack Canyon Site, Sherman County, Oregon: An evaluative study. *Geoarchaeology* 11: 51–81. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6548\(199601\)11:1<51::AID-GEA3>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6548(199601)11:1<51::AID-GEA3>3.0.CO;2-9).
- HUGHES, R., A. HÖGBERG & D. OLAUSSON. 2010. Sourcing flint from Sweden and Denmark. A pilot study employing non-destructive energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Nordic Archaeological Science* 17: 15–25.
- HUGHES, R., V. BALTRŪNAS & D. KULBICKAS. 2012. Comparison of two analytical methods for the chemical characterization of flint from Lithuania and Belarus. *Geologija* 53. <https://doi.org/10.6001/geologija.v53i2.1850>.
- JONES, G.T., D.G. BAILEY & C. BECK. 1997. Source Provenance of Andesite Artefacts Using Non-Destructive XRF Analysis. *Journal of Archaeological Science* 24: 929–43. <https://doi.org/10.1006/jasc.1996.0172>.
- KIMBALL, M.J. 2006. Common pools and private tools? Mobility and economy during Ireland's Later Mesolithic. *Journal of Anthropological Archaeology* 25 (Mesolithic Mobility, Exchange, and Interaction): 239–47. <https://doi.org/10.1016/j.jaa.2005.09.004>.
- KNOWLES, W.J. 1889. Report on the Prehistoric Remains from the Sand-Hills of the Coast of Ireland. *Proceedings of the Royal Irish Academy (1889-1901)* 1. Royal Irish Academy: 173–87.
- . 1898. Irish Flint Scrapers. *The Journal of the Royal Society of Antiquaries of Ireland* 8. Royal Society of Antiquaries of Ireland: 367–91.
- KRAUSKOPF, K.B. 1959. The Geochemistry of Silica in Sedimentary Environments, in H.A. Ireland (ed.) *Silica in Sediments*, 7: 4–19. SEPM Society for Sedimentary Geology. <https://doi.org/10.2110/pec.59.01.0004>.
- KWIATKOWSKI, S. 2005. Origin of chert nodules from the Polish Muschlkalk, Middle Triassic. *Kwiatkowski, S. (2005). ORIGIN OF CHERT NODULES FROM THE POLISH MUSCHELKALK, MIDDLE TRIASSIC. Annales Societatis Geologorum Poloniae, 75, 287-308.* 75: 287–308.

- LECLERC, M. 2010. La caractérisation chimique de cherts du Bas-Saint-Laurent et de la Gaspésie : vers le développement d'une méthode d'analyse non destructrice. Montréal: Université de Montréal. <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/4248>.
- LECLERC, M.-M. 2013. Chert Nastapoka : caractérisation chimique et exploitation au Paléoesquimau, baie d'Hudson, Nunavik. <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/9815>.
- LEMOINE, J.-B. & C.T. HALPERIN. 2021. Comparing INAA and pXRF analytical methods for ceramics: A case study with Classic Maya wares. *Journal of Archaeological Science: Reports* 36: 102819. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102819>.
- LIRITZIS, I. & N. ZACHARIAS. 2011. Portable XRF of Archaeological Artifacts: Current Research, Potentials and Limitations, in M.S. Shackley (ed.) *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*: 109–42. New York, NY: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_6. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_6.
- LITTLE, A. 2009. The Island and the Hill.: Extracting scales of sociability from a Mesolithic chert quarry, in N. Finlay, S. McCartan, N. Milner & C. Wickham-Jones (ed.) *From Bann Flakes to Bushmills*, 1: 133–42 (Papers in Honour of Professor Peter Woodman). Oxbow Books. <https://www.jstor.org/stable/j.ctt1cd0p7p.27>.
- LUEDTKE, B.E. 1978. Chert Sources and Trace-Element Analysis. *American Antiquity* 43. Society for American Archaeology: 413–23. <https://doi.org/10.2307/279398>.
- . 1979. The Identification of Sources of Chert Artifacts. *American Antiquity* 44. Cambridge University Press: 744–57. <https://doi.org/10.2307/279116>.
- . 1992. *An Archaeologist's Guide to Chert and Flint*. <https://escholarship.org/uc/item/7j8387sj>.
- LUNDBLAD, S.P., P.R. MILLS, A. DRAKE-RAUE & S.K. KIKILOI. 2011. Non-destructive EDXRF Analyses of Archaeological Basalts, in M.S. Shackley (ed.) *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*: 65–79. New York, NY: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_4. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_4.
- MACALISTER, R.A.S. 1949. *The archaeology of Ireland*. 2nd ed. rev. and rewritten. London: Methuen.
- MALIVA, R.G. & R. SIEVER. 1989. Nodular Chert Formation in Carbonate Rocks. *The Journal of Geology* 97. The University of Chicago Press: 421–33.

- MALYK-SELIVANOVA, N., G.M. ASHLEY, R. GAL, M.D. GLASCOCK & H. NEFF. 1998. Geological–Geochemical approach to “sourcing” of prehistoric chert artifacts, northwestern Alaska. *Geoarchaeology* 13: 673–708. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-6548\(199810\)13:7<673::AID-GEA2>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-6548(199810)13:7<673::AID-GEA2>3.0.CO;2-3).
- MANGER, W.L. & ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA. 2013. Carboniferous Period. *Britannica Academic*. <https://academic.eb.com/levels/collegiate/article/Carboniferous-Period/117446>.
- MEHTA, J.M., G. MCCALL, T. MARKS & J. ENLOE. 2017. Geochemical source evaluation of archaeological chert from the Carson mounds site in northwestern Mississippi using portable X-ray fluorescence (pXRF). *Journal of Archaeological Science: Reports* 11: 381–89. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.12.014>.
- MILLS, P., S. LUNDBLAD, J. FIELD, A. CARPENTER, W. MCELROY & P. ROSSI. 2010. Geochemical sourcing of basalt artifacts from Kaua‘i, Hawaiian Islands. *Journal of Archaeological Science* 37: 3385–93. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.08.005>.
- MILNE, B.S. 2008. Colonization, Structured Landscapes and Seasonal Mobility : An Examination of Early Paleo-Eskimo Land-Use Patterns in the Eastern Canadian Arctic, in H. Barnard & W. Wendrich (ed.) *The Archaeology of Mobility: Old World and New World Nomadism*: 174–99. Los Angeles: Cotsen Institute of Archaeology Press at UCLA. <https://doi.org/10.2307/j.ctvdjrq8t>.
- MINTMIER, M.A., P.R. MILLS & S.P. LUNDBLAD. 2012. Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence analysis of Haleakalā basalt adze quarry materials, Maui, Hawai‘i. *Journal of Archaeological Science* 39: 615–23. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.10.019>.
- MUNSELL. 2009. *Munsell Geological Rock-Color Chart*.
- NAZAROFF, A.J., K.M. PRUFER & B.L. DRAKE. 2010. Assessing the applicability of portable X-ray fluorescence spectrometry for obsidian provenance research in the Maya lowlands. *Journal of Archaeological Science* 37: 885–95. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.11.019>.
- Omnian, Malvern Panalytical. 2023. Accessed December 25. <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/category/software/x-ray-fluorescence-software/omnian>.
- PARKES, M. & A. LITTLE. 2009. Mesolithic Chert Extraction at Lough Derravaragh, County Westmeath. *Journal of the Mining Heritage Trust of Ireland* 9: 27–30.

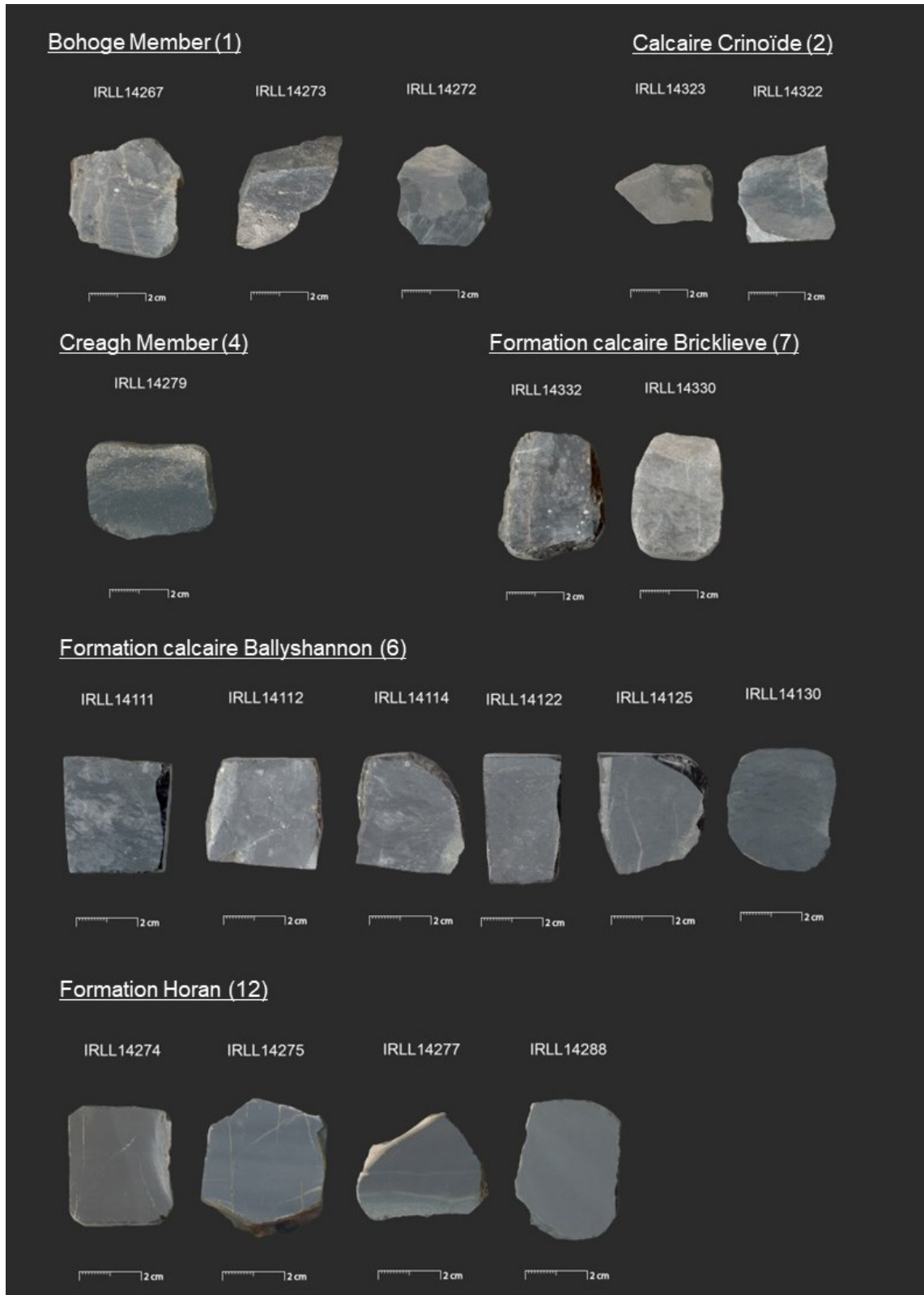
- PETTIJOHN, F.J. 1949. *Sedimentary Rocks Ed. 2nd.*
<http://archive.org/details/in.ernet.dli.2015.126515>.
- PIOFFET, H. 2015. Sociétés et Identités du Premier Néolithique de Grande-Bretagne et d'Irlande dans leur contexte ouest européen: caractérisation et analyses comparatives des productions céramiques entre Manche, Mer d'Irlande et Mer du Nord. Ph.D., Durham University. <http://etheses.dur.ac.uk/11011/>.
- POLLARD, A.M., P.J. BRAY & C. GOSDEN. 2014. Is there something missing in scientific provenance studies of prehistoric artefacts? *Antiquity* 88. Cambridge University Press: 625–31. <https://doi.org/10.1017/S0003598X00101255>.
- POLLOCK, S.G. 1987. Chert formation in an Ordovician volcanic arc. *Journal of Sedimentary Research* 57: 75–87. <https://doi.org/10.1306/212F8AA8-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- POLLOCK, S.G., N.D. HAMILTON & R. BONNICHSEN. 1999. Chert from the Munsungun Lake Formation (Maine) in Palaeoamerican Archaeological Sites in Northeastern North America: Recognition of its Occurrence and Distribution. *Journal of Archaeological Science* 26: 269–93. <https://doi.org/10.1006/jasc.1998.0335>.
- PRESTON, P.R. & T. KADOR. 2018. Approaches to Interpreting Mesolithic Mobility and Settlement in Britain and Ireland. *Journal of World Prehistory* 31: 321–45. <https://doi.org/10.1007/s10963-018-9118-y>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., F.-X. LE BOURDONNEC, B. GRATUZE, R. DOMINGO, L.M. GARCÍA-SIMÓN, L. MONTES, C. MAZO & P. UTRILLA. 2017a. Applying ED-XRF and LA-ICP-MS to geochemically characterize chert. The case of the Central-Eastern Pre-Pyrenean lacustrine cherts and their presence in the Magdalenian of NE Iberia. *Journal of Archaeological Science: Reports* 13: 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.03.037>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., F.-X. LE BOURDONNEC, S. DUBERNET, B. GRATUZE, X. MANGADO & J.M. FULLOLA. 2017b. The geochemical characterization of two long distance chert tracers by ED-XRF and LA-ICP-MS. Implications for Magdalenian human mobility in the Pyrenees (SW Europe). *STAR: Science & Technology of Archaeological Research* 3. Routledge: 405–17. <https://doi.org/10.1080/20548923.2017.1370842>.

- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., L.M. GARCÍA-SIMÓN, F.-X. LE BOURDONNEC & R. DOMINGO. 2019a. Geochemical fingerprinting of Monegros cherts: Redefining the origin of a prehistoric tracer. *Archaeometry* 61: 1233–45. <https://doi.org/10.1111/arcm.12494>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., F.-X. LE BOURDONNEC & B. GRATUZE. 2019b. Reconsidering prehistoric chert catchment sources: new data from the Central Pyrenees (Western Europe). *Archaeological and Anthropological Sciences* 11: 947–57. <https://doi.org/10.1007/s12520-017-0581-7>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., X. MANGADO, M. LANGLAIS, F.X. LE BOURDONNEC, B. GRATUZE & J.M. FULLOLA. 2019c. Crossing the Pyrenees during the Late Glacial Maximum. The use of geochemistry to trace past human mobility. *Journal of Anthropological Archaeology* 56: 101105. <https://doi.org/10.1016/j.jaa.2019.101105>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., P. UTRILLA, R. DOMINGO, L. JIMÉNEZ, F.-X. LE BOURDONNEC & B. GRATUZE. 2020a. Lithic raw material procurement at the Chaves cave (Huesca, Spain): A geochemical approach to defining Palaeolithic human mobility. *Geoarchaeology* 35: 856–70. <https://doi.org/10.1002/gea.21808>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., D. SACCHI, F.-X. LE BOURDONNEC & B. GRATUZE. 2020b. Tracing Palaeolithic human routes through the geochemical characterisation of chert tools from Caune de Belvis (Aude, France). *Archaeological and Anthropological Sciences* 12: 135. <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01107-0>.
- SÁNCHEZ DE LA TORRE, M., P. UTRILLA, L. MONTES, R. DOMINGO, F.-X. LE BOURDONNEC & B. GRATUZE. 2021. Characterizing the lithic raw materials from Fuente del Trucho (Asque-Colungo, Huesca): New data about Palaeolithic human mobility in north-east Iberia. *Archaeometry* 63: 247–65. <https://doi.org/10.1111/arcm.12612>.
- SHACKLEY, M.S. 2011a. An Introduction to X-Ray Fluorescence (XRF) Analysis in Archaeology, in M.S. Shackley (ed.) *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*: 7–44. New York, NY: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_2. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_2.
- (ed.). 2011b. *X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology*. New York: Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-1-4419-6886-9>.
- . 2014. X-Ray Fluorescence (XRF): Applications in Archaeology, in C. Smith (ed.) *Encyclopedia of Global Archaeology*: 7933–38. New York, NY: Springer.

- https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0465-2_1305. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0465-2_1305.
- . 2018. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), in *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*: 1–5. John Wiley & Sons, Ltd. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119188230.saseas0620>. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0620>.
- SHEPHERD, W. 1972. *Flint: its origin, properties and uses*. London, Faber. <http://archive.org/details/flintitsoriginpr0000shep>.
- SIEVEKING, G.D.G., P. BUSH, J. FERGUSON, P.T. CRADDOCK, M.J. HUGHES & M.R. COWELL. 1972. Prehistoric Flint Mines and Their Identification as Sources of Raw Material. *Archaeometry* 14: 151–76. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1972.tb00061.x>.
- SPIELBAUER, R.H. 1976. Chert resources and Aboriginal Chert Utilization in western Union County, Illinois. *ProQuest Dissertations and Theses*. Ph.D., Ann Arbor: Southern Illinois University at Carbondale. <https://www.proquest.com/dissertations-theses/chert-resources-aboriginal-utilization-western/docview/302765304/se-2?accountid=12543>.
- STEVENSON, C.M., M.C. KLIMKIEWICZ & B.E. SCHEETZ. 1990. X-ray Fluorescence Analysis of Jaspers from the Woodward Site (36CH374), the Kasowski Site (36CH161), and Selected Eastern United States Jasper Quarries. *Journal of Middle Atlantic Archaeology* 6: 43–54.
- STRAUSS, A.E. & D.P. MURRAY. 1988. A Model for the Prehistoric Distribution of Poor to Moderate Grade Raw Materials from their Source in Southeastern New England: The Attleboro Red Felsite Example. *Archaeology of Eastern North America* 16. Eastern States Archeological Federation: 43–54.
- TANASI, D., R.H. TYKOT, F. PIRONE & E. MCKENDRY. 2017. Provenance Study of Prehistoric Ceramics from Sicily: A Comparative Study between pXRF and XRF. *Open Archaeology* 3. De Gruyter Open Access: 222–34. <https://doi.org/10.1515/opar-2017-0013>.
- THIRION-MERLE, V. 2014. Spectrométrie de fluorescence X, in P. Dillmann *Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes*, Editions des archives contemporaines: 291–98 (Collection ‘Sciences Archéologiques’). Paris. <https://doi.org/10.17184/eac.4103>.

- VEGA, E. 2014. Les appareils de fluorescence X portable, in *Circulation des matériaux et des objets dans les sociétés anciennes*, Editions des archives contemporaines: 299–308 (Collection ‘Sciences Archéologiques’). Paris. <https://doi.org/10.17184/eac.4104>.
- WHEELER, P. 2011. Ideology and context within the European flint-mining tradition, in A. Saville (ed.) *Flint and Stone in the Neolithic Period*, 11: 304–16. Oxbow Books. <https://www.jstor.org/stable/j.ctvh1dtj7.21>. <https://doi.org/10.2307/j.ctvh1dtj7.21>.
- WILSON, L. 2007. Understanding Prehistoric Lithic Raw Material Selection: Application of a Gravity Model. *Journal of Archaeological Method and Theory* 14: 388–411. <https://doi.org/10.1007/s10816-007-9042-4>.
- ZARINA, L., J. KOSTJUKOVŠ, V. SEGLIŅŠ & J. BURLAKOVŠ. 2014. Flint X-ray fluorescence analysis for geoarchaeological application., in *Sofia: Surveying Geology & Mining Ecology Management (SGEM)*, 1: 79–86.

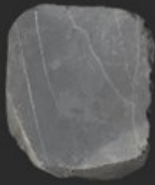
Annexe A – Photographies des échantillons



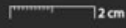
(© Killian Driscoll)

Chert de Derravaragh (3)

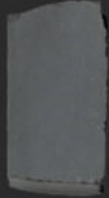
IRLL14161



IRLL14165



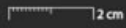
IRLL14167



IRLL14173



IRLL14174



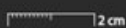
IRLL14291



IRLL14293



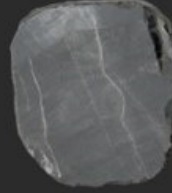
IRLL14294



IRLL14296



IRLL14298



IRLL14299



IRLL14170



IRLL14171



Formation Ardnasillagh (5)

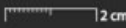
IRLL14182



IRLL14185



IRLL14283



IRLL14313



IRLL14314



IRLL14315



(© Killian Driscoll)

Formation Calcaire Dartry (10)



(© Killian Driscoll)

Formation Calcaire Dartry (10) - suite

IRLL14155

IRLL14158

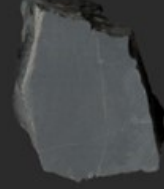
IRLL14187

IRLL14188

IRLL14191

IRLL14195

IRLL14201



2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

IRLL14203

IRLL14204

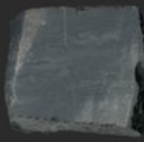
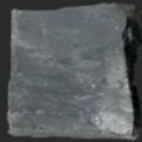
IRLL14208

IRLL14212

IRLL14213

IRLL14217

IRLL14219



2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

IRLL14226

IRLL14243

IRLL14244

IRLL14324

IRLL14029

IRLL14119



2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

Formation Calcaire Ballina supérieure (11)

IRLL14308

IRLL14340

IRLL14341

IRLL14343

IRLL14344

IRLL14351



2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

2 cm

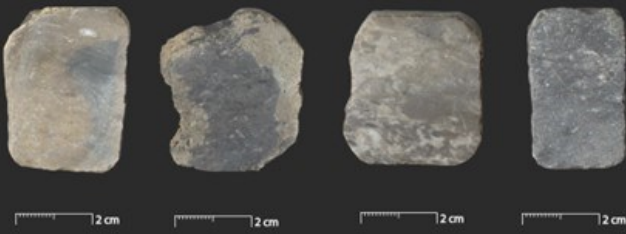
(© Killian Driscoll)

Formation Calcaire de Bricklieve inférieure (8)

IRLL14071 IRL14077 IRL14080 IRL14083 IRL14094 IRL14097 IRL14306



IRLL14354 IRL14355 IRL14356 IRL14081

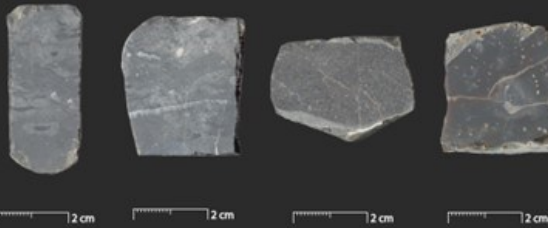


Formation Calcaire de Bricklieve supérieure (9)

IRLL14232 IRL14234 IRL14246 IRL14251 IRL14254 IRL14255 IRL14261



IRLL14263 IRL14264 IRL14357 IRL14238



(© Killian Driscoll)

Formation Illaunagappul (13)

IRLL14285



Formation Rinmore (15)

IRLL14318

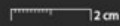


Formation Lucan (14)

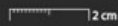
IRLL14300



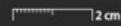
IRLL14301



IRLL14302



IRLL14303



IRLL14304

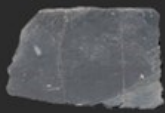


N/A (16)

IRLL14286



IRLL14316



IRLL14319



IRLL14325



IRLL14345



IRLL14350



IRLL14348



Annexe B – Description macroscopique des échantillons

N° échantillon	Unité rocheuse	Code	Couleur*	Grain	Inclusions	Commentaires
IRLL14267	Bohoge Member	1	Gris clair (N7)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions ; veines (gris moyen foncé)
IRLL14272	Bohoge Member	1	Gros moyen clair (N6) et gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Fissures ; bicolor (gris moyen clair et moyen foncé)
IRLL14273	Bohoge Member	1	Gris moyen foncé (N4) et gris clair (N7)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions
IRLL14322	Calcaire crinoïde	2	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Petites inclusions ; fissures ; tacheté (gris moyen bleuté)
IRLL14323	Calcaire crinoïde	2	Gris olive clair (5Y 6/1)	Fin	Oui	Petites inclusions blanches ; tacheté (gris brunâtre clair)
IRLL14161	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen (N5)	Fin	Non	Fissures ; veines blanches
IRLL14165	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14167	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14170	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14171	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14173	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14174	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Fissure
IRLL14291	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14293	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14294	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14296	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	
IRLL14298	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Fissures/veines
IRLL14299	Cherts de Derravaragh	3	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Légèrement tacheté (gris foncé)
IRLL14279	Creagh Member	4	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Inclusions
IRLL14182	Formation Ardnasillagh	5	Gris moyen bleuté (5B 5/1) et gris foncé (N3)	Fin	Oui	Fissures ; bicolor
IRLL14185	Formation Ardnasillagh	5	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions
IRLL14283	Formation Ardnasillagh	5	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Tâche (gris foncé) ; fissures
IRLL14313	Formation Ardnasillagh	5	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures ; tacheté (gris clair) ; quelques inclusions
IRLL14314	Formation Ardnasillagh	5	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures ; tacheté (gris clair) ; inclusions de différentes tailles
IRLL14315	Formation Ardnasillagh	5	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions

N° échantillon	Unité rocheuse	Code	Couleur*	Grain	Inclusions	Commentaires
IRLL14111	Formation calcaire Ballyshannon	6	Gris bleuté clair (5B 7/1) et gris clair (N7)	Fin	Non	Tacheté (Gris bleuté clair et gris clair)
IRLL14112	Formation calcaire Ballyshannon	6	Gris moyen clair (N6)	Fin	Oui	Inclusions ; fissures
IRLL14114	Formation calcaire Ballyshannon	6	Gris moyen clair (N6)	Fin	Oui	Inclusions ; fissures ; tacheté (gris moyen)
IRLL14122	Formation calcaire Ballyshannon	6	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Petites inclusions
IRLL14125	Formation calcaire Ballyshannon	6	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures
IRLL14130	Formation calcaire Ballyshannon	6	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Légèrement tacheté (gris foncé)
IRLL14330	Formation calcaire Bricklieve	7	Gris très clair (N8) à gris clair (N7)	Moyen	Non	Fissures ; tacheté (gris moyen) ; couleurs en strates
IRLL14332	Formation calcaire Bricklieve	7	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Inclusions ; fissures ; tacheté (gris foncé)
IRLL14071	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Quelques inclusions blanches ; tacheté (gris foncé et gris moyen clair)
IRLL14077	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris moyen (N5)	Fin	Non	Fissures
IRLL14080	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris clair (N7)	Moyen	Oui	Tacheté (gris foncé), inclusions
IRLL14081	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris moyen (N5) et gris clair (N7)	Fin	Oui	Inclusions ; fissures
IRLL14083	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris bleuté clair (5B 7/1) à Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14094	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris clair (N7) et Gris foncé moyen (N4)	Fin	Oui	Inclusions ; tacheté (gris foncé moyen et gris clair)
IRLL14097	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris moyen (N5) et gris clair (N7)	Fin	Oui	Fissures et/ou veines ; inclusions ; tacheté (gris foncé)
IRLL14306	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Inclusions ; tacheté (gris moyen)
IRLL14354	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris olive clair (5Y 6/1)	Fin	Oui	Inclusions ; fissures ; tacheté (gris moyen bleuté)
IRLL14355	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris moyen (N5) à gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Cortex ? ; Inclusions ; Tacheté (gris moyen foncé)
IRLL14356	Formation calcaire de Bricklieve (inférieure)	8	Gris olive clair (5Y 6/1) et Gris brunâtre clair (5YR 6/1)	Fin	Oui	Quelques inclusions ; tacheté (Gris olive clair et Gris brunâtre clair)

N° échantillon	Unité rocheuse	Code	Couleur*	Grain	Inclusions	Commentaires
IRLL14232	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris jaunâtre (5Y 8/1) et Gris olive clair (5Y 6/1)	Fin	Non	Fissures ; variations de la couleur en strate (de gris jaunâtre à gris olive clair)
IRLL14234	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris olive clair (5Y 6/1)	Fin	Non	Fissures ; tacheté (gris brunâtre clair et gris olive clair)
IRLL14238	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris brunâtre (5YR 4/1)	Fin	Oui	Fissures, inclusions
IRLL14246	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14251	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris moyen foncé (N4) à Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Inclusions ; tacheté
IRLL14254	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris moyen clair (N6)	Moyen	Oui	Fissures ; tacheté (gris moyen foncé) ; grain fin à moyen sur une partie de l'échantillon.
IRLL14255	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	
IRLL14261	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris clair (N7) à gris moyen clair (N6)	Fin	Non	Fissures ; veines ; tacheté (gris moyen foncé)
IRLL14263	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris clair (N7) à gris moyen clair (N6)	Fin	Oui	Quelques inclusions ; tacheté (gris moyen foncé)
IRLL14264	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris moyen clair (N6)	Fin	Oui	Quelques inclusions ; fissures ; veines ; tacheté (gris clair)
IRLL14357	Formation calcaire de Bricklieve (supérieure)	9	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions
IRLL14002	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Fines veines blanches
IRLL14003	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Non	Quelques veines ; fissures ; tacheté
IRLL14006	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen clair (N6)	Fin	Non	Fissures
IRLL14007	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Légèrement tacheté (gris foncé) ; fissures
IRLL14008	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé) ;
IRLL14009	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Fines veines ou fissures blanches ; légèrement tacheté (gris foncé)
IRLL14010	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Petites inclusions blanches de tailles et formes variables.
IRLL14013	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Moyen	Oui	Petites inclusions blanches de tailles et formes variables ; tacheté (gris foncé)
IRLL14018	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Tacheté (gris moyen à clair et gris foncé) ; fissures
IRLL14019	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Tacheté (gris foncé) ; quelques inclusions
IRLL14020	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Tacheté (gris foncé) ; quelques inclusions
IRLL14021	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Légèrement tacheté (gris foncé) ; quelques inclusions
IRLL14022	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures ; légèrement tacheté (gris foncé)
IRLL14023	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Quelques inclusions blanches
IRLL14024	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures ; quelques inclusions ; légèrement tacheté (gris foncé)

N° échantillon	Unité rocheuse	Code	Couleur*	Grain	Inclusions	Commentaires
IRLL14025	Formation calcaire Dartry	10	Gris foncé (N3)	Fin	Oui	Quelques inclusions
IRLL14026	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé) ; petite fissure
IRLL14027	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	
IRLL14029	Formation calcaire Dartry	10	Gris foncé moyen (N4)	Fin	Non	
IRLL14031	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1) à gris foncé (N3)	Fin	Oui	Fissures, ; petites inclusions blanches
IRLL14033	Formation calcaire Dartry	10	Gris clair (N7)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé) ; fissures et/ou veines
IRLL14034	Formation calcaire Dartry	10	Gris foncé (N3)	Fin	Non	Fissures
IRLL14035	Formation calcaire Dartry	10	Gris foncé (N3)	Fin	Oui	Fissures ; possible petites inclusions
IRLL14037	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1) à gris foncé (N3)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé) ; fissures
IRLL14038	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Légèrement tacheté (gris moyen) ; quelques inclusions
IRLL14039	Formation calcaire Dartry	10	Gris foncé (N4)	Fin	Oui	Fissures ; possible petites inclusions ; légèrement tacheté (gris moyen clair)
IRLL14040	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Légèrement tacheté (gris foncé à gris moyen)
IRLL14041	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Petites inclusions ; fissures ; tacheté (gris moyen clair)
IRLL14042	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Petites inclusions blanches ; fissures ; tacheté (gris foncé)
IRLL14043	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Petites inclusions ; tacheté (gris clair et gris foncé)
IRLL14044	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Fissures ; petites inclusions
IRLL14051	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Non	
IRLL14119	Formation calcaire Dartry	10	Gris clair (N7)	Fin	Non	Tacheté (allant du gris très clair au gris moyen)
IRLL14132	Formation calcaire Dartry	10	Gris bleuté clair (5B 7/1)	Fin	Oui	Petites inclusions (gris très claire) ; veines (gris foncé)
IRLL14134	Formation calcaire Dartry	10	Gris brunâtre clair (5Y 6/1)	Fin	Oui	Beaucoup d'inclusions de différentes tailles et formes (radiolaires ?) ; tacheté (gris clair) ; cortex ?
IRLL14136	Formation calcaire Dartry	10	Gris jaunâtre (5Y 8/1) à gris très clair (N8)	Fin	Oui	Inclusions sur la totalité de l'échantillon (forme tubulaire, couleur gris brunâtre clair à blanc)

N° échantillon	Unité rocheuse	Code	Couleur*	Grain	Inclusions	Commentaires
IRLL14145	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Non	Tacheté (gris moyen foncé et gris moyen clair)
IRLL14155	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures ; petites veines blanches
IRLL14158	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14187	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5) à gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Petites cavités ; tacheté gris moyen foncé et gris clair ; petites inclusions
IRLL14188	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Inclusions, tacheté (gris clair)
IRLL14191	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions ; tacheté (gris clair)
IRLL14195	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5) à gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions ; veines ; tacheté de gris moyen foncé à gris clair.
IRLL14201	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14203	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14204	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé)
IRLL14208	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	tacheté (gris foncé et gris clair) ; veine
IRLL14212	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Légèrement tacheté (gris clair)
IRLL14213	Formation calcaire Dartry	10	Gris bleuté clair (5B 7/1)	Fin	Oui	Tacheté (gris foncé) ; inclusions
IRLL14217	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	
IRLL14219	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissure
IRLL14226	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Quelques inclusions ; tacheté (gris foncé)
IRLL14243	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen clair (N6)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé) ; possibles inclusions
IRLL14244	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Quelques inclusions ; tacheté (gris foncé)
IRLL14324	Formation calcaire Dartry	10	Gris jaunâtre (5Y 8/1)	Grossier	Oui	Inclusions sur la totalité de l'échantillon (formes et couleurs diverses)
IRLL14327	Formation calcaire Dartry	10	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions ; tacheté (gris foncé)
IRLL14308	Formation calcaire de Ballina (supérieure)	11	Gris très clair (N8)	Fin	Oui	Fissures ; léger rubans en strate
IRLL14340	Formation calcaire de Ballina (supérieure)	11	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14341	Formation calcaire de Ballina (supérieure)	11	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14343	Formation calcaire de Ballina (supérieure)	11	Gris moyen clair (N6) à gris moyen (N5)	Fin	Oui	Inclusions ; légèrement tacheté (gris moyen foncé)
IRLL14344	Formation calcaire de Ballina (supérieure)	11	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14351	Formation calcaire de Ballina (supérieure)	11	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Inclusions
IRLL14274	Formation Horan	12	Gris moyen foncé	Fin	Non	Fissures
IRLL14275	Formation Horan	12	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14277	Formation Horan	12	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Cortex ? ; veines (gris clair)
IRLL14288	Formation Horan	12	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	
IRLL14285	Formation Illaunagappul	13	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	

N° échantillon	Unité rocheuse	Code	Couleur*	Grain	Inclusions	Commentaires
IRLL14300	Formation Lucan	14	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Oui	Petites inclusions
IRLL14301	Formation Lucan	14	Gris moyen foncé (N4)	Fin	Non	Fissures ; bandes (gris foncé)
IRLL14302	Formation Lucan	14	Gris moyen clair (N6)	Fin	Oui	Fissures ; inclusion
IRLL14303	Formation Lucan	14	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Tacheté (gris foncé)
IRLL14304	Formation Lucan	14	Gris moyen (N5)	Fin	Oui	Fissures
IRLL14318	Formation Rinmore	15	Gris foncé moyen (N4)	Fin	Oui	Légèrement tacheté (gris foncé) ; quelques inclusions
IRLL14286	N/A	16	Gris verdâtre (5G 6/1)	Fin	Non	Couleur très singulière ; fissure ; tacheté (Gris verdâtre foncé)
IRLL14316	N/A	16	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Fissures ; inclusions
IRLL14319	N/A	16	Gris foncé moyen (N4)	Fin	Oui	Petites inclusions
IRLL14325	N/A	16	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	Fissures
IRLL14345	N/A	16	Gris foncé moyen (N4)	Fin	Oui	Fissures ; petites inclusions
IRLL14348	N/A	16	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Oui	Petites inclusions
IRLL14350	N/A	16	Gris moyen bleuté (5B 5/1)	Fin	Non	
<i>* d'après la charte de couleur des roches de Munsell (2009)</i>						

Annexe C – Concentrations élémentaires des échantillons

(pour les éléments chimiques retenus lors de l'analyse statistique)

N° échantillon	Unités rocheuses	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (ppm)	K ₂ O (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Cl (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Sn (ppm)
IRLL14002	10	1,016	97,655	0,714	1210	479,5	811,4	402,5	47,9		26,2	4,7	20,9
IRLL14003	10		78,041	7,639	5050	448,9	1910	989,7	36,4	58,5	61	2,4	26,9
IRLL14006	10	0,953	97,932	0,09652	1770	334,3	1160	403,4	51,1		25,1		21
IRLL14007	10	0,934	40,759	29,591	4130	2310	7530	43,6	231,1	123,2	274,8	7,7	25,6
IRLL14008	10	1,16	89,428	3,538	1900	1500	1630	305,9	123,6	10,6	44,4	3,5	23,4
IRLL14009	10	1,156	96,11	0,691	1060	917,4	1000	631,2	111,5		21,7	3,6	22,1
IRLL14010	10		94,58	0,888	2240	548,8	1700	605,1	68,8	8	24,2		
IRLL14013	10	0,888	98,242	0,07518	242,3	215,2	533,1	275	29,6		11		13,7
IRLL14018	10	0,997	96,489	1,247	1250	519,9	853,4	289	77,2	5,3	81,7	3,2	13,5
IRLL14019	10	0,918	73,323	15,119	2310	746,4	2060	148,5	115,4	40,6	195,6	5,3	27,4
IRLL14020	10	0,962	82,123	7,981	2670	1020	1770	211,1	164,8	23,1	120,1	4,8	23,9
IRLL14021	10	0,985	81,471	10,641	1740	747,7	1410	144,5	109,3	23,8	137,8	4	
IRLL14022	10		95,215	0,986	1070	619,4	812,3	474,3	74,2		35,8	3,6	20,6
IRLL14023	10	1,088	81,625	8,124	2560	1180	2050	155,2	165	27,8	123,3	5,1	
IRLL14024	10	1,077	80,649	10,811	2430	890,4	1650	131,3	134,9	29,3	139,5	5,1	25,7
IRLL14025	10	1,108	82,106	8,085	2990	1230	2430	138,5	212,4	28,6	118,5	6,7	22,7
IRLL14026	10	0,936	53,526	32,119	2830	797,9	2380	98,2	163,4	57	301,4	6,6	31,8
IRLL14027	10	0,932	95,04	1,476	1090	375,4	1240	320,9	62,1	16,3	58,6	2,5	16,5
IRLL14029	10	1,001	95,344	1,738	1540	539,8	1260	234,6	91,2	11,3	83,4	2,9	14,3
IRLL14031	10	0,9	95,391	1,258	1750	389,9	1200	213,2	77,1	6,1	38,2	2,7	15,8
IRLL14033	10	0,881	97,854	1,038		223,9	539,8	208,7	19,9		76,8	2,3	20,2
IRLL14034	10	0,849	91,602	3,304	1700	311,5	661,9	534,6	43	10,3	107,4	3	17,6
IRLL14035	10	0,901	84,702	5,972	3410	523,5	1160	316,5	63,7	25,9	150,7	4,4	21,8
IRLL14037	10		93,526	1,807	1180	274,5	724,4	382,3	21,5	10,2	147,4	1,9	19,2
IRLL14038	10	0,67	73,715	16,868	2720	206,4	1270	182,4	47,4	17,2	262,2	3,9	25
IRLL14039	10		95,41	1,684	694,6	238,3	416,8	232,3	26,3		84,9	1,9	20,9
IRLL14040	10	0,959	96,009	1,374	744,5	371,6	776,3	383,1	37		98,2	2,6	
IRLL14041	10	1,002	95,937	1,487	566,1	460	817,7	334,8	46,2		131,3	3,2	
IRLL14042	10	0,943	97,167	0,618	1600	326,9	843,4	391	40,1	6,1	137,1	2,5	9,8
IRLL14043	10	0,93	96,693	1,222	662,6	309,1	746,6	319,9	47,1		143,4	2,4	17,4
IRLL14044	10	0,947	93,595	2,985	2340	420,2	991	344,9	49,2		129,6	3	20,2
IRLL14051	10	0,574	27,831	51,811	2530	670,7	2010	99,7	79,9	42,3	537,8	7,4	38,6

N° échantillon	Unités rocheuses	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (ppm)	K ₂ O (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Cl (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Sn (ppm)
IRLL14071	8	0,952	98,264	0,476	122,2	371	916,9	114,9	45,3	23,4	57,1	2,5	
IRLL14077	8	0,399	1,105	80,049	427,3	139,2	600			151,1	750,9	6,8	46,3
IRLL14080	8	0,821	98,031	0,487	118,1		379,8		10,6		18,3		20,7
IRLL14081	8	0,829	98,216	0,656	56,5		363,6	201	23,2		21,3		19
IRLL14083	8	0,8	98,201	0,454			435,1	110,4			16,1		21,8
IRLL14094	8	0,799	94,862	2,297	208,1	145,5	416,7	275,1	10,6		65	1,1	
IRLL14097	8	0,826	97,557	0,496	161,7	122,2	423,4	435,1	13,5		39,1	1,5	23,5
IRLL14111	6	0,941	91,725	3,846	1030	615,9	1320	310,6	58,3	11,2	106	3,4	18,6
IRLL14112	6	0,618	67,375	22,113	1230	284,6	2390	114,7	47,9	75,8	391	4,3	
IRLL14114	6	1,012	94,507	2,995	410,2	749,3	784,6	341,6	85,1	9,2	64,7	4,9	20,3
IRLL14119	10	0,803	92,407	4,818			512,7	357	16,9		97,4	1,7	21,4
IRLL14122	6	0,977	94,99	1,541	2040	529,3	2630	480,3	80,8	11,5	48,9	5	21,6
IRLL14125	6	1,185	88,307	3,72	3200	1570	2430	311,3	205,6	6,1	174	12,4	21,9
IRLL14130	6	1,005	92,71	0,412	1640	1080	1500	460,8	112,2		21,9	5,5	
IRLL14132	10	0,919	98,708	0,308		357,6	727,3	304,9	43,7		26,3		21
IRLL14134	10	0,999	98,187	0,121		527,6	1260	462,7	42,1	9,6	24,1		
IRLL14136	10	0,719	92,436	4,937			357	154,5	13,9	11,1	43,1		22,8
IRLL14145	10	0,839	94,509	2,563	1220	294,6	914	435,8	62	8,1	88,7	3	21,5
IRLL14155	16	0,781	76,238	9,336	1320	692,6	1690	282,2	95,9	63,2	64	5	24,6
IRLL14158	16	1,243	87,946	4,308	2140	1460	2250	310,1	177	54,9	83,8	5,2	
IRLL14161	3	0,771	90,807	3,576	322,8	150,8	499,3	153,2	29	7,9	258,4	2,6	
IRLL14165	3	0,934	89,745	5,583	2480	467,3	1130	224,3	76,9	10	250,6	5,2	20,2
IRLL14167	3	0,827	87,182	6,644	1210	380,7	1290	119	75,6	10,8	259	3,6	21,8
IRLL14170	3	0,827	95,771	1,186	2040	180,7	1270	158,9	34,9	9	46	5,1	21,4
IRLL14171	3	0,851	91,175	3,399	2240	380,5	882,3	174,7	79,9	9	147,9	6,1	19,1
IRLL14173	3	1,076	92,348	2,202	3970	791,2	1470	155,3	130,8	8,4	138,3	6	
IRLL14174	3	0,911	91,797	1,464	1120	470,1	1050	176,6	65,5	5,9	90,7	10,2	18,2
IRLL14182	5		92,871	3,498	380,7	313,4	366,2	584,5	11,3		54,2	2,1	21,4
IRLL14185	5		96,058	0,183	5030	701,3	2760	782	69,1	1,9	14	5,1	20,6
IRLL14187	10	0,853	98,471	0,215	415	182,2	823,9	78,9	25,7		13		21,5
IRLL14188	10	0,852	96,547	0,439	434,4	213,4	875,2	231	22,6		48,5	1,1	15,7
IRLL14191	10	0,847	90,631	0,09825	272,3	292,4	830,7	211,3	34	3,8	21,5		12,1
IRLL14195	10	0,833	91,765	4,727	272,9	323,9	611,5	295,1	29,4		177,4	3,1	22,9
IRLL14201	10		86,552	0,545	1130	633,8	969,5	433,8	48		41,9	2,9	
IRLL14203	10		94,05	1,213	1600	615,6	1100	412,6	78,3	7	22,1	4,9	20,7

N° échantillon	Unités rocheuses	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (ppm)	K ₂ O (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Cl (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Sn (ppm)
IRLL14204	10	0,927	91,238	4,116	2290	657,4	1550	259,8	85,8	8,2	145,9	4,3	19,2
IRLL14208	10		96,41	0,608	3310	725,3	1330	373,7	72,6	4,5	59,4	5,5	
IRLL14212	10		95,805	1,281	422,4	227	342,7	369,9	16,9		32,6		21,9
IRLL14213	10		95,887	0,914	736	533,6	645	326,8	50,4		26,2		20,9
IRLL14217	10		95,561	0,667	673,2	370,6	574,2	497,7	26,9		19,1		19,7
IRLL14219	10		96,211	0,521	618,9	364,2	654,1	476,6	27,5		14,3		
IRLL14226	10	0,823	87,202	5,094	1280	380,2	1090	402,9	58,2	20,5	100,5	3,5	23,7
IRLL14232	9	0,774	96,825	0,178		163,8	816,5	205,6			14,5		17,5
IRLL14234	9	0,901	69,839	19,083	8,3	1390	1910	168,4	133	28,2	188,3	5,8	26,1
IRLL14238	9	0,804	98,544	0,03414	684,4		1090	30,7	13,6		7		17,7
IRLL14243	10	0,912	94,888	2,251	455,8	442	1590	361,8	63,6	13,5	104,7	2,7	
IRLL14244	10	0,678	64,56	14,819	689,9	546,2	1130	285,2	81,4	111,9	98,8	4,7	25,9
IRLL14246	9	0,999	98,127	0,224	317,1	612,9	1170	349,6	69,2		33,6	2,8	21,3
IRLL14251	9	1,055	98,093	0,425	471,8	678,1	1040	330,2	87		31,7	3,5	21,2
IRLL14254	9	0,666	85,849	9,831			546,6	161,3	8,5	42,7	89,1	1,2	23
IRLL14255	9	0,739	96,318	0,592	278,4		493,8	86,9	15,8		13,4		18,8
IRLL14261	9	0,888	97,006	1,13	668,9	439,7	639,7	124,1	32,8		68,6	2,3	18,8
IRLL14263	9	0,942	95,981	1,592	857,3	545,2	974,1	137,3	57,6	5,6	48,8	3,3	20,6
IRLL14264	9	0,916	93,746	0,69	848,5	557,3	1150	161,6	50	3,3	49,3	2,6	18,8
IRLL14267	1	0,814	93,6	3,946	39,5	276,5	774,2	476,3	31,8	7,2	70	1,9	23,5
IRLL14272	1	0,841	66,07	22,253		801,3	1300	160	62,3	57,3	268,2	3,9	
IRLL14273	1		94,463	1,578	706,3	273,2	691,8	475,3	41,5		47,8	1,5	16,6
IRLL14274	12	2,989	92,226	0,321		238,2	18450	129,6	561,2	175,7	12,7	21,1	22,6
IRLL14275	12	3,973	89,753	0,183	287,6	377,3	24410	76,4	722,8	209,4	17,2	25,4	23
IRLL14277	12	8,924	76,691	1,435	2440	17490	40870	4,4	1680	617	134,3	91,4	25,6
IRLL14279	4		87,355	4,012	1370	237,5	1170	420,4	20,8	6,1	81,3	1,9	20,9
IRLL14283	5	0,658	67,936	23,931	56,5	335,5	1980	212,5	37,6	23,7	322,6	4,5	27,5
IRLL14285	13		96,819	0,219	1190	279	432,7	585,4	13,7		62	1,8	
IRLL14286	16	12,919	77,218			43480	13940		1400	53,2	32,9	199,5	21,8
IRLL14288	12	11,199	70,849	3,455	1400	17590	24030	5	1920	352,5	138,2	167,8	25,6
IRLL14291	3	0,992	84,162	9,552	731,3	951,2	1900	68,6	129,9	16,5	131,6	5	22,4
IRLL14293	3	0,784	94,042	2,828	220,4		663,3	125,4	9,2	6,3	24,4		21,1
IRLL14294	3	0,999	97,727	0,552	473,5	434,9	688,6	205	52,6		31,2	4	17,9

N° échantillon	Unités rocheuses	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	SO ₃ (ppm)	K ₂ O (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Cl (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Sn (ppm)
IRLL14296	3	0,894	77,935	10,406	3520	1140	2330	78,8	164,8	32,9	334,5	8,4	23
IRLL14298	3	0,815	79,056	0,996	994,8	517,5	926,5	327,5	46,4	7	54,5	2,1	
IRLL14299	3	0,755	75,324	15,077	1660	513,7	1480	37,8	82,6	33,3	362,1	5,9	23,8
IRLL14300	14	0,817	96,395	0,953	22	242,4	527,9	202,4	10,7		13,9		20,9
IRLL14301	14	0,64	81,141	13,254	4,3		516,9	143,9	7	24,5	78,1	1,5	
IRLL14302	14	0,721	90,629	6,483		156,1	542,6	198,2	19	7,2	34,7	1,7	
IRLL14303	14	0,805	96,59	1,78	200,7	181,6	262,1	370,7	10,4		20,5		22
IRLL14304	14	1,046	83,184	9,594	2990	999,9	1840	53,1	134,5	43,7	236,1	6,1	23,5
IRLL14306	8		97,263	0,209	772,9	461,5	478,7	447,5	36		101,9	4,6	12,9
IRLL14308	11		94,397	1,523	90,7	149,1	529	661,2			22,8	5	
IRLL14313	5	0,785	93,54	2,547	1110	174,7	590,4	152,5	20,1	5,7	198,3	2,1	
IRLL14314	5	0,935	87,173	7,212	898,2	802,2	3010	284,8	124,7	34,8	84,7	5,7	23
IRLL14315	5	0,8	72,916	12,412	1160	746,1	21940	223,3	123,8	197,4	401,6	9,7	25,2
IRLL14316	16		97,102	0,262	1320	343,6	463	778	33,5		29,5	2,1	19,9
IRLL14318	15		66,285	19,765	7580	980,4	4470	420,1	175,4	92,6	195,5	7,4	27
IRLL14319	16	0,901	63,716	22,86	5400	1080	2420	365,6	207,8	159,4	216,9	8,4	28,7
IRLL14322	2	1,051	85,903	7,939	4400	663	3190	166,3	130,2	123,2	69,4	4,4	21,3
IRLL14323	2	0,689	80,59	8,865	234,3	273,5	963,9	210,6	52,2	278,2	50,1	1,8	23,9
IRLL14324	10	0,819	95,492	1,875		198,4	529,8	186,3	11,9		24,7		23,6
IRLL14325	16	0,995	94,64	1,206	821,2	523,6	1610	285	83	6,3	36,3	3,4	
IRLL14327	10	0,709	85,981	9,228	364,6		652,3	125,9	23,3	10	87,9	1,2	27,7
IRLL14330	7	0,775	91,489	4,009	7,7	206,1	649,4	343,2	28,8	12,8	59,1	2,2	
IRLL14332	7	0,872	94,181	2,802	464,8	364,1	608,6	199,4	31	4,7	48,4	3	
IRLL14340	11		93,248	1,838	2130	146,8	2060	681,9	28,2	8	44,9	5,3	13,8
IRLL14341	11		96,503	0,693	776,5	260,4	611,7	747,1	32,1		15,6		19
IRLL14343	11		95,066	1,32	1300	232,8	554,8	788,7	13,5	11,1	163,7	1,6	18,7
IRLL14344	11	0,778	81,909	11,533	1370	369,6	866,9	442,2	52,8	18,4	326,2	3,6	25,6
IRLL14345	16		96,131	0,231	1400	612,5	767,5	1210	70,2		47,8	4	
IRLL14348	16	0,708	86,829	7,923	1670		468,7	344,6	20,8	49,2	325,9	3,4	23,1
IRLL14350	16	0,7	82,654	10,485	1720	251,5	566,7	332,3	30,7		372,8	3	24,9
IRLL14351	11	0,924	96,718	1,044	840,8	294,3	312,9	476,1	9,2		104,2	2,2	13,7
IRLL14354	8	1,134	95,052	1,635	945,8	888,2	1560	276,8	125,8	12,2	53,2	4,2	15
IRLL14355	8	0,676	89,898	6,854	2,9		428,8	106,2	5,3	7,8	105,9	2	19,6
IRLL14356	8	0,944	90,268	2,133	17,7	978,1	1620	251,6	139,3	14,8	53,8	6,1	20,1
IRLL14357	16	0,7	95,251	2,681	2,3		147,3	127	5,4	6,2	34,9	1,1	21,9

Annexe D – Résultats des Test-T de Student

HO : Moy _{var1} = Moy _{var2} - H1 : Moy _{var1} <> Moy _{var2}		Boisage Member			Calcaire Crinoïde			Cherts de Derravaragh			Formation Ardnaslough			Formation calcaire Ballyshannon			Formation calcaire Bricklieve			Formation calcaire Bricklieve Inférieure			Formation calcaire Bricklieve Supérieure			Formation calcaire Darty			Formation calcaire Ballina			Formation Horan			Formation Lucan		
		t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1			
Calcaire Crinoïde	Al ₂ O ₃	-0,2342	4,303	HO																																	
	CaO	0,10153	3,182	HO																																	
	SO ₃	-0,9217	4,303	HO																																	
	K ₂ O	-0,0666	3,182	HO																																	
	Fe ₂ O ₃	-1,3347	3,182	HO																																	
	Cl	1,33006	3,182	HO																																	
	Ti	-1,4695	3,182	HO																																	
	Mn	-2,0682	4,303	HO																																	
	Sr	0,75955	3,182	HO																																	
	Zr	-0,4892	3,182	HO																																	
	Sn	-0,6917	4,303	HO																																	
	Cherts de Derravaragh	Al ₂ O ₃	-0,7244	2,16	HO	-0,1078	2,16	HO																													
CaO		1,15461	2,145	HO	1,09051	2,16	HO																														
SO ₃		-1,4202	2,16	HO	0,65879	2,16	HO																														
K ₂ O		-0,4268	2,16	HO	-0,2841	2,179	HO																														
Fe ₂ O ₃		-0,8768	2,145	HO	1,75398	2,16	HO																														
Cl		3,45696	2,145	H1	0,62239	2,16	HO																														
Ti		-1,1274	2,145	HO	0,46298	2,16	HO																														
Mn		1,81282	2,179	HO	7,44699	2,179	H1																														
Sr		-0,4663	2,145	HO	-1,2183	2,16	HO																														
Zr		-2,0922	2,16	HO	-1,3097	2,179	HO																														
Sn		-0,4427	2,228	HO	1,1098	2,228	HO																														
Formation Ardnaslough		Al ₂ O ₃	0,38661	2,776	HO	0,54063	2,776	HO	1,46531	2,131	HO																										
	CaO	0,1422	2,365	HO	0,01603	2,447	HO	-1,1469	2,11	HO																											
	SO ₃	-0,7845	2,447	HO	0,52589	2,447	HO	0,25274	2,11	HO																											
	K ₂ O	-0,3139	2,365	HO	-0,1999	2,447	HO	0,13554	2,12	HO																											
	Fe ₂ O ₃	-0,8418	2,365	HO	-0,4871	2,447	HO	-1,748	2,11	HO																											
	Cl	-0,0165	2,365	HO	-0,9839	2,447	HO	-2,954	2,11	H1																											
	Ti	-0,627	2,365	HO	0,64028	2,447	HO	0,47295	2,11	HO																											
	Mn	-0,3258	2,571	HO	2,00546	2,571	HO	-1,7247	2,131	HO																											
	Sr	-0,4858	2,365	HO	-1,0245	2,447	HO	-0,2412	2,11	HO																											
	Zr	-1,3907	2,365	HO	-0,8089	2,447	HO	0,39284	2,12	HO																											
	Sn	-1,2491	2,571	HO	-0,4226	2,571	HO	-2,1133	2,16	HO																											
	Formation calcaire Ballyshannon	Al ₂ O ₃	-0,9286	2,447	HO	-0,5304	2,447	HO	-1,19	2,11	HO	-1,5424	2,306	HO																							
CaO		0,5394	2,365	HO	0,43465	2,447	HO	-0,3129	2,11	HO	0,51787	2,228	HO																								
SO ₃		-1,6595	2,447	HO	0,59657	2,447	HO	0,04018	2,11	HO	-0,1821	2,228	HO																								
K ₂ O		-1,1954	2,365	HO	-0,9532	2,447	HO	-1,5492	2,12	HO	-1,3519	2,228	HO																								
Fe ₂ O ₃		-1,9909	2,365	HO	0,30699	2,447	HO	-2,2056	2,11	H1	0,9578	2,228	HO																								
Cl		0,32492	2,365	HO	-1,5008	2,447	HO	-3,8841	2,11	H1	0,3167	2,228	HO																								
Ti		-1,5328	2,365	HO	-0,1534	2,447	HO	-0,9632	2,11	HO	-1,0895	2,228	HO																								
Mn		0,36646	2,571	HO	3,81398	2,571	H1	-1,0404	2,131	HO	0,76764	2,306	HO																								
Sr		-0,0615	2,365	HO	-0,7336	2,447	HO	0,48379	2,11	HO	0,52905	2,228	HO																								
Zr		-1,7365	2,365	HO	-1,1251	2,447	HO	-0,4315	2,12	HO	-0,5977	2,228	HO																								
Sn		-0,2297	2,776	HO	1,44905	2,776	HO	0,25905	2,179	HO	1,86318	2,365	HO																								
Formation calcaire Bricklieve		Al ₂ O ₃	0,07945	4,303	HO	0,24815	4,303	HO	0,76587	2,16	HO	-0,3222	2,776	HO	0,94562	2,447	HO																				
	CaO	0,69306	3,182	HO	6,56876	4,303	H1	0,4571	2,16	HO	0,74772	2,447	HO	0,39067	2,447	HO																					
	SO ₃	0,33806	4,303	HO	0,9931	4,303	HO	1,58194	2,16	HO	0,8882	2,447	HO	1,86839	2,447	HO																					
	K ₂ O	0,70589	3,182	HO	0,87147	4,303	HO	1,14226	2,179	HO	1,11749	2,447	HO	1,51518	2,447	HO																					
	Fe ₂ O ₃	1,18916	3,182	HO	1,30067	4,303	HO	1,5169	2,16	HO	0,72243	2,447	HO	2,18513	2,447	HO																					
	Cl	0,67929	3,182	HO	-1,1012	4,303	HO	-1,9968	2,16	HO	0,535	2,447	HO	0,62																							

HO : Moy _{act} = Moy _{act} - H1 : Moy _{act} <> Moy _{act}		Bohage Member			Calcaire Crinoïde			Cherts de Deraravagh			Formation Adnasilagh			Formation calcaire Ballyhannon			Formation calcaire Bricklieve			Formation calcaire Bricklieve Intérieure			Formation calcaire Bricklieve Supérieure			Formation calcaire Dartry			Formation calcaire Ballina			Formation Horan			Formation Lucan				
		t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1	t _{cal}	t _{théo}	HO/H1					
Formation calcaire Bricklieve Supérieure	Al ₂ O ₃	-0.4593	2.228	HO	0.01471	2.228	HO	0.24686	2.08	HO	-1.0487	2.179	HO	1.15431	2.145	HO	-0.4962	2.228	HO	-0.7034	2.101	HO																	
	CaO	1.202	2.201	HO	1.09317	2.228	HO	0.67691	2.08	HO	1.31377	2.145	HO	0.66455	2.145	HO	0.006	2.228	HO	0.68673	2.093	HO																	
	SO ₂	-0.5563	2.306	HO	2.11083	2.306	HO	2.53533	2.093	H1	1.43329	2.179	HO	3.00421	2.179	H1	-1.1678	2.306	HO	-1.5528	2.12	HO																	
	K ₂ O	-0.712	2.306	HO	-0.5446	2.365	HO	-0.6164	2.11	HO	-0.6218	2.201	HO	0.7719	2.201	HO	-1.2165	2.365	HO	-0.932	2.179	HO																	
	Fe ₂ O ₃	-0.2339	2.201	HO	2.23565	2.228	H1	1.0839	2.08	HO	1.60341	2.145	HO	3.00738	2.145	H1	-1.1751	2.228	HO	-1.5004	2.093	HO																	
	Cl	2.49502	2.201	H1	0.17577	2.228	HO	-0.5891	2.08	HO	2.25061	2.145	H1	2.78692	2.145	H1	1.24303	2.228	HO	1.34554	2.11	HO																	
	Ti	-0.2738	2.228	HO	1.8341	2.262	HO	1.25057	2.086	HO	0.53139	2.16	HO	1.84732	2.16	HO	-0.7373	2.262	HO	-0.2957	2.12	HO																	
	Mn	0.58236	2.776	HO	3.64966	2.776	H1	-0.968	2.145	HO	0.77251	2.365	HO	0.16324	2.365	HO	-0.7793	2.776	HO	0.68072	2.365	HO																	
	Sr	1.59037	2.201	HO	0.13457	2.228	HO	2.73331	2.08	H1	2.34981	2.145	H1	1.68074	2.145	HO	-0.0172	2.228	HO	0.89751	2.093	HO																	
	Sn	-0.6669	2.306	HO	0.02398	2.365	HO	2.37114	2.11	H1	1.48947	2.201	HO	2.10217	2.201	HO	-0.4419	2.365	HO	0.55291	2.16	HO																	
Formation calcaire Dartry	Al ₂ O ₃	-0.9189	2.019	HO	-0.4216	2.019	HO	-0.787	2.007	HO	-1.7722	2.017	HO	0.80816	2.015	HO	-0.9605	2.019	HO	-1.8685	2.011	HO	-0.9413	2.011	HO														
	CaO	0.68933	2.007	HO	0.44821	2.007	HO	-0.2155	2.007	HO	0.17968	2.007	HO	0.08145	2.007	HO	-0.3106	2.007	HO	0.77483	2.007	HO	-0.6797	2.007	HO														
	SO ₂	-1.5552	2.013	HO	0.87234	2.013	HO	0.07849	2.007	HO	-0.2889	2.011	HO	0.01053	2.011	HO	-1.7321	2.013	HO	-3.72	2.007	H1	-2.7376	2.007	H1														
	K ₂ O	-0.4438	2.011	HO	-0.2991	2.011	HO	-0.1546	2.007	HO	-0.2343	2.007	HO	1.52706	2.007	HO	-0.9761	2.011	HO	-0.697	2.007	HO	0.50429	2.007	HO														
	Fe ₂ O ₃	-0.4876	2.007	HO	1.16647	2.007	HO	-0.0445	2.007	HO	3.44445	2.007	H1	1.47096	2.007	HO	-0.8025	2.007	HO	-1.6467	2.007	HO	-0.6957	2.007	HO														
	Cl	0.57353	2.007	HO	-1.0808	2.007	HO	-3.4341	2.007	H1	0.78778	2.007	HO	0.31617	2.007	HO	-0.3699	2.007	HO	-1.1854	2.007	HO	-2.5909	2.007	H1														
	Ti	-0.7483	2.007	HO	0.6875	2.007	HO	0.56837	2.007	HO	-0.108	2.007	HO	1.46691	2.007	HO	-1.0469	2.007	HO	1.1892	2.007	HO	-0.851	2.007	HO														
	Mn	0.3637	2.042	HO	7.1151	2.042	H1	-1.3794	2.019	HO	1.51554	2.042	HO	-0.1401	2.042	HO	-0.7836	2.042	HO	1.05823	2.042	HO	-0.3229	2.042	HO														
	Sr	0.5757	2.007	HO	-0.5766	2.007	HO	2.23953	2.007	H1	1.93958	2.007	HO	0.90418	2.007	HO	-0.6692	2.007	HO	0.48424	2.007	HO	-1.4347	2.007	HO														
	Zr	-1.3382	2.019	HO	-0.5149	2.042	HO	2.86932	2.011	H1	1.51615	2.016	HO	2.74643	2.016	H1	-0.9616	2.042	HO	-0.1461	2.015	HO	-0.9724	2.015	HO														
Sn	-0.346	2.017	HO	0.34417	2.017	HO	-0.2671	2.011	HO	0.93788	2.015	HO	-0.2821	2.015	HO				0.34482	2.011	HO	-0.567	2.011	HO															
Formation calcaire Ballina	Al ₂ O ₃	-0.3166	4.303	HO	0.09735	4.303	HO	0.3818	2.16	HO	-0.5885	2.776	HO	0.73759	2.447	HO	-0.3138	4.303	HO	-0.2307	2.228	HO	0.18822	2.228	HO	0.65034	2.019	HO											
	CaO	1.26361	2.365	HO	1.72292	2.447	HO	0.87902	2.11	HO	1.33643	2.228	HO	0.74493	2.228	HO	0.13151	2.447	HO	0.5762	2.131	HO	0.13337	2.145	HO	0.64145	2.007	HO											
	SO ₂	-1.328	2.447	HO	1.11283	2.447	HO	1.00534	2.11	HO	0.44828	2.228	HO	1.05002	2.228	HO	-1.6204	2.447	HO	-3.1787	2.145	H1	-2.1037	2.179	HO	1.09524	2.011	HO											
	K ₂ O	1.65345	2.365	HO	2.01777	2.447	HO	2.33587	2.12	H1	2.34929	2.228	H1	2.96057	2.228	H1	0.57824	2.447	HO	1.33398	2.201	HO	2.43919	2.201	H1	1.96444	2.007	HO											
	Fe ₂ O ₃	0.25014	2.365	HO	1.77932	2.447	HO	1.38111	2.11	HO	1.25836	2.228	HO	2.55776	2.228	H1	-0.411	2.447	HO	-0.4822	2.131	HO	0.62102	2.145	HO	0.91278	2.007	HO											
	Cl	-2.3951	2.365	H1	-4.1654	2.447	H1	-9.7386	2.11	H1	-2.1991	2.228	HO	-3.7419	2.228	H1	-3.2439	2.447	H1	-5.4315	2.16	H1	-7.6019	2.145	H1	-4.5681	2.007	H1											
	Ti	1.47725	2.447	HO	2.63032	2.571	H1	2.31446	2.12	H1	1.56749	2.262	HO	2.66345	2.262	HO	0.21188	2.571	HO	0.76661	2.179	HO	1.28472	2.179	HO	1.77189	2.007	HO											
	Mn	1.03454	3.182	HO	3.25032	3.182	H1	0.09817	2.16	HO	0.8214	2.447	HO	0.57418	2.447	HO	-0.7507	3.182	HO	0.8013	2.447	HO	0.65006	2.571	HO	0.73409	2.042	HO											
	Sr	0.18673	2.365	HO	-0.6003	2.447	HO	0.82788	2.228	HO	0.82788	2.228	HO	0.29154	2.228	HO	-0.6687	2.447	HO	0.03908	2.131	HO	-1.3658	2.145	HO	-0.3903	2.007	HO											
	Zr	-0.9886	2.447	HO	-0.3124	2.571	HO	1.59563	2.131	HO	0.92633	2.262	HO	1.47392	2.262	HO	-0.7536	2.571	HO	0.05319	2.201	HO	-0.5292	2.228	HO	0.20537	2.017	HO											
Sn	0.46294	2.571	HO	1.19484	2.571	HO	1.5675	2.16	HO	2.13328	2.306	HO	0.95272	2.365	HO				0.84438	0	H1	1.15761	2.16	HO	1.31436	2.015	HO												
Formation Horan	Al ₂ O ₃	-2.0157	2.776	HO	-1.9998	2.776	HO	-5.8528	2.131	H1	-3.039	2.447	H1	-3.746	2.306	H1	-2.0169	2.776	HO	-5.1007	2.179	H1	-5.0683	2.179	H1	-10.837	2.017	H1	-2.0075	2.776	HO								
	CaO	1.42827	2.571	HO	0.63044	2.776	H1	1.54105	2.131	HO	1.53917	2.306	HO	1.05698	2.306	HO	1.7246	2.776	HO	0.60472	2.179	HO	0.62763	2.179	HO	0.88106	2.007	HO	0.73811	2.306	HO								
	SO ₂	-1.1941	3.182	HO	0.53864	3.182	HO	0.31668	2.145	HO	0.0548	2.365	HO	0.30634	2.365	HO	-1.3895	3.182	HO	-3.0344	2.201	H1	-2.2156	2.262	HO	0.32507	2.013	HO	-0.5036	2.365	HO								
	K ₂ O	-1.4391	2.571	HO	-1.133	2.776	HO	-3.1511	2.145	H1	-2.1376	2.306	HO	-2.0608	2.306	HO	-1.1577	2.776	HO	-2.3523	2.262	H1	-6.7323	2.007	H1	-2.2074	2.3												

