

Détection et quantification du fluor par méthodes croisées LIBS et PIXE-PIGE : une étude de cas en archéologie

Yannick Lefrais¹, Eliza Orellana-Gonzalez^{2, 1, 3}, Stéphan Dubernet¹, Henri Duday², Dominique Castex², Rémy Chapoulie¹

¹ Université Bordeaux Montaigne, CNRS, UMR 6034 Archéosciences Bordeaux, France

² Université de Bordeaux, CNRS, MC, UMR 5199 PACEA, France

³ Ecole française de Rome, Italie

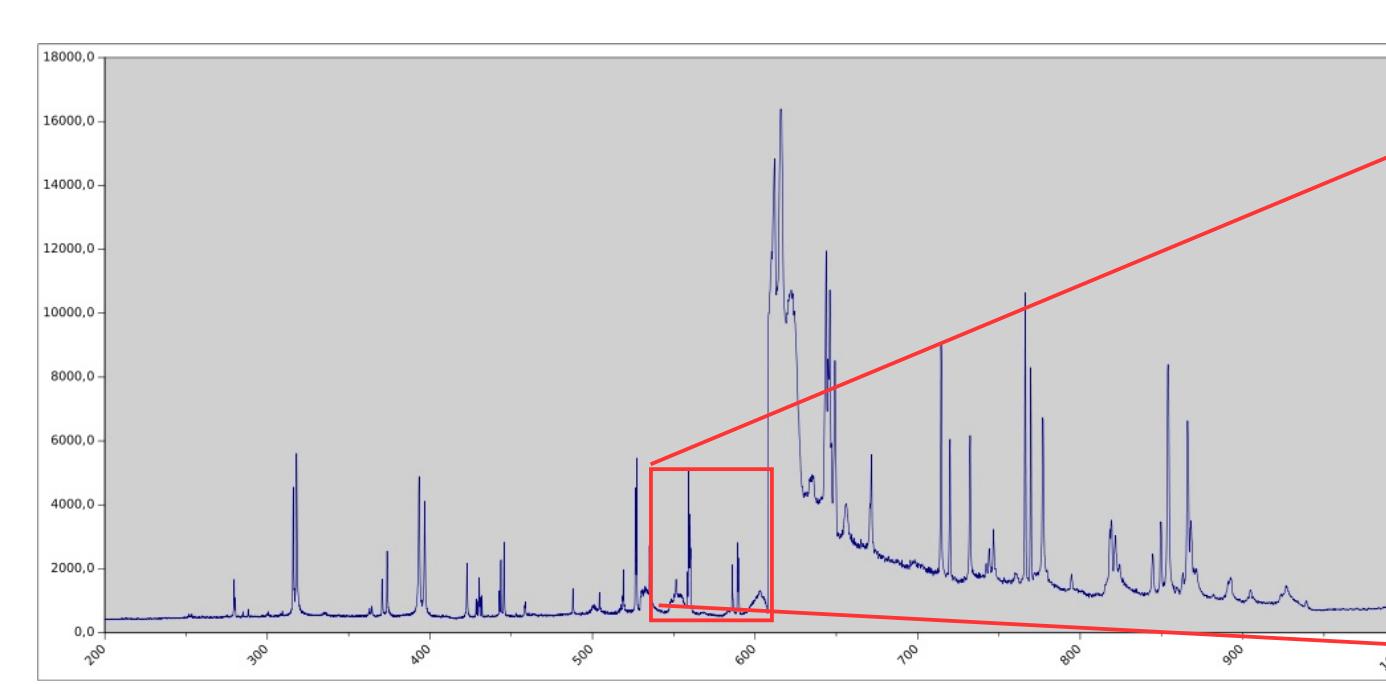
Identification des éléments par LIBS



Caractéristiques techniques :
Laser Nd:YAG
Énergie 30 mJ
Taille du spot 500 µm

Spectromètre :
Plage spectrale de 200 nm à 1013 nm
Résolution spectrale de 0,2 nm

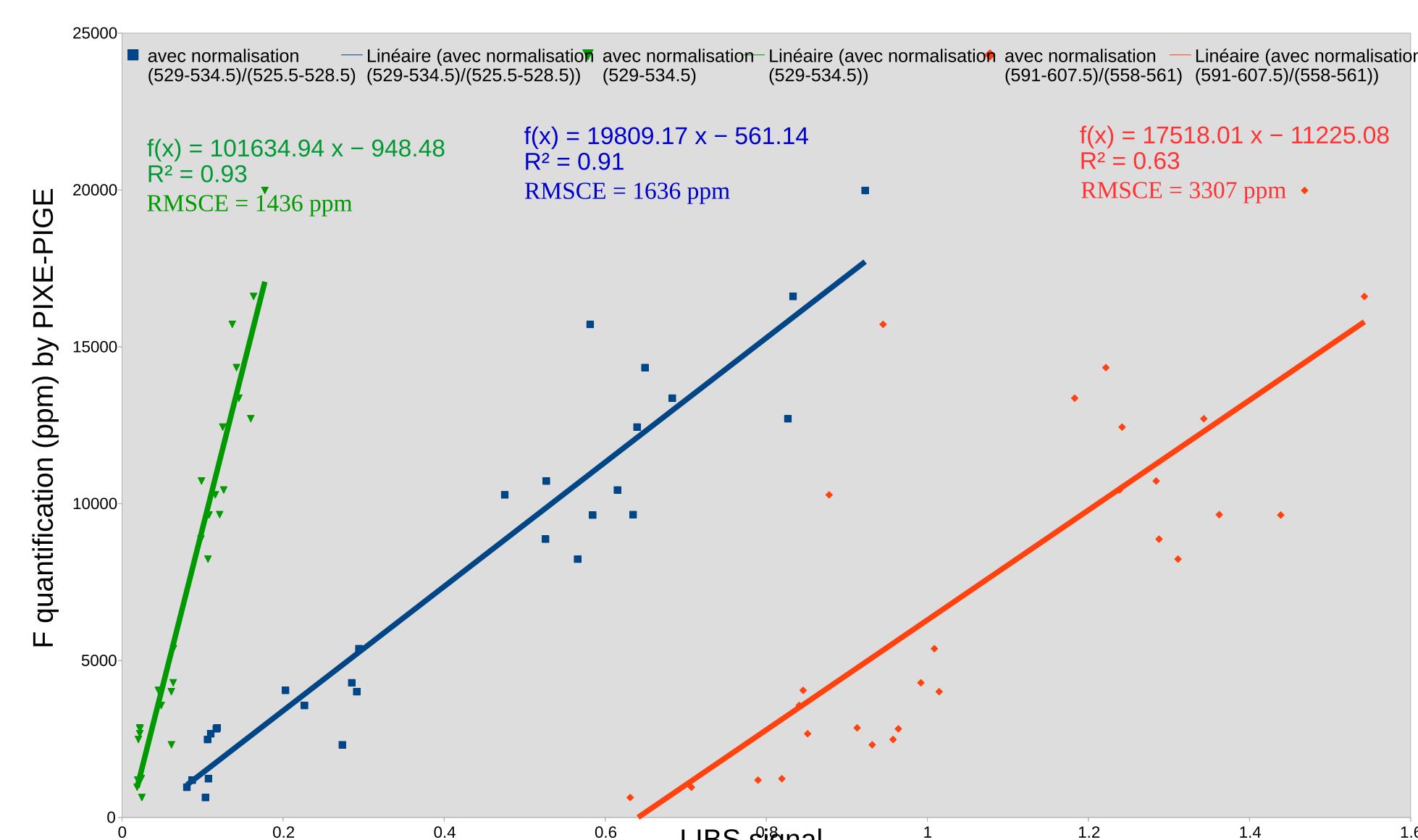
Pré-pulsations pour le nettoyage : 10
Nombre de tirs par point : 50
Nombre de points d'analyse par échantillon : 8
Même protocole pour les échantillons bruts, les pastilles et les coupes épaisses



Composition d'un os humain frais (adulte) :
65 % d'Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) + autres minéraux mineurs
25 % d'eau
10 % de protéines dont 90 % collagène (éléments C,H,O et N)

Éléments détectés dans le spectre LIBS d'un échantillon d'os archéologique : Ca, Mg, Na, CaF
Ligne principale de F à 685.6 nm non détectée par notre appareil.
=> Utilisation des bandes moléculaires de CaF.

Influence de la standardisation ? Quelle bande CaF ?



C. Alvarez et al. / Spectrochimica Acta Part B 100 (2014) 123–128

	Sans standardisation	Avec standardisation
[529-534,5]	$R^2 = 0,30$ RMSEC = 4546 ppm	$R^2 = 0,93$ RMSEC = 1436 ppm
[529-534,5] / [525,5-528,5]	$R^2 = 0,85$ RMSEC = 4974 ppm	$R^2 = 0,91$ RMSEC = 1636 ppm
[591-607,5] / [558-561]		$R^2 = 0,63$ RMSEC = 3307 ppm

RMSEC : racine-carrée de l'erreur d'étalonnage

Études dans la gamme spectrale [525-562] nm : Mesures de la bande CaF I avec standardisation

=> Standardisation (départ de 0, surface totale = 1)
=> Mesure simple de la bande CaF I ou du rapport CaF I/Ca.

Études dans la gamme spectrale [558-608] nm : Mesures de la bande CaF II avec standardisation
=> Mauvais résultats avec la bande CaF II, même avec standardisation

=> Utilisation de la bande CaF I

Quantification du fluor et conclusions méthodologiques

Construction du modèle linéaire de calibration du fluor à l'aide de concentration mesurées par PIXE-PIGE.

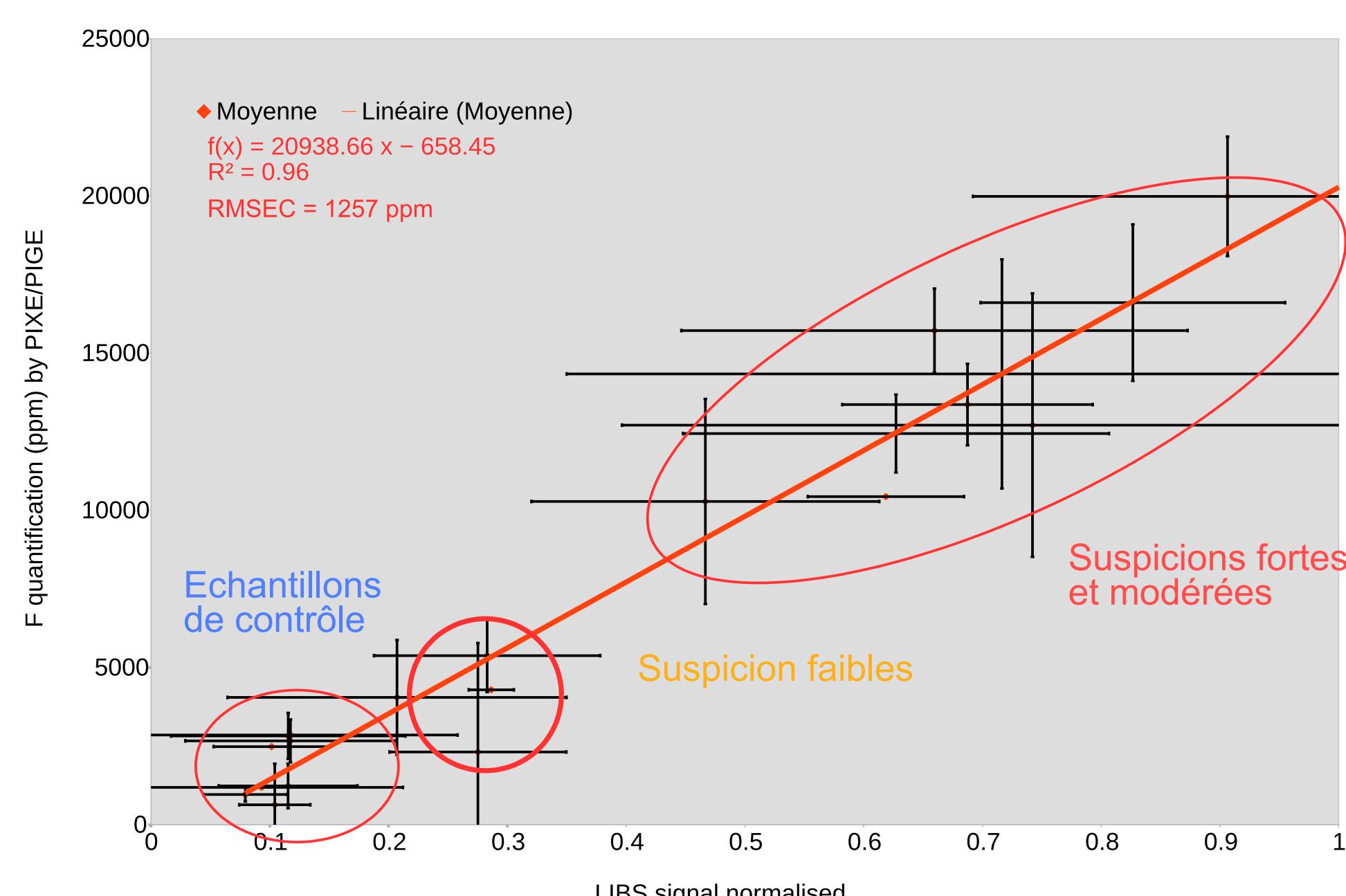
Jeu de données d'étalonnage : 21 échantillons

Jeu de données de validation (en cours) : 35 échantillons

Utilisation de mesures normalisées du rapport CaF I/Ca.

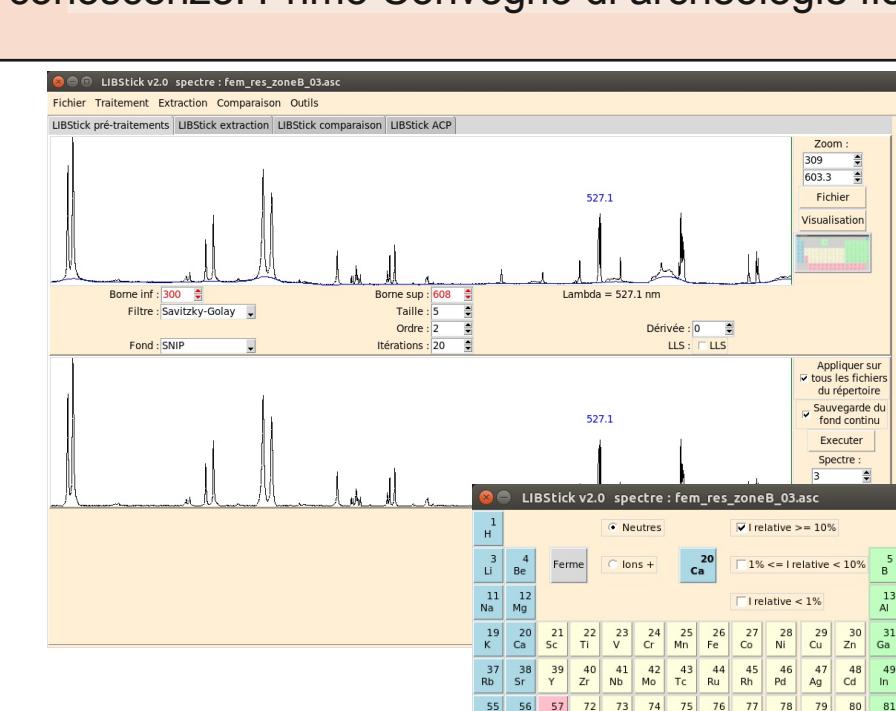
Ecart-types importants (4 quantifications par échantillon) en raison de l'hétérogénéité des échantillons.

Fluorose lorsque >3500 ppm pour les os non brûlés (Petrone et al. 2013, Wasler et al. 2020).



Orellana-González et al., Diagnosis of fluorosis in Roman Cumae population (Italy, 2nd century BC - 1st century AD) using a multidisciplinary archaeometric and paleopathological approach applied to cremated human remains. Poster Colloque annuel de la Société d'Anthropologie de Paris 1846e réunion scientifique, Jan 2021, Paris, France. (hal-03532518)

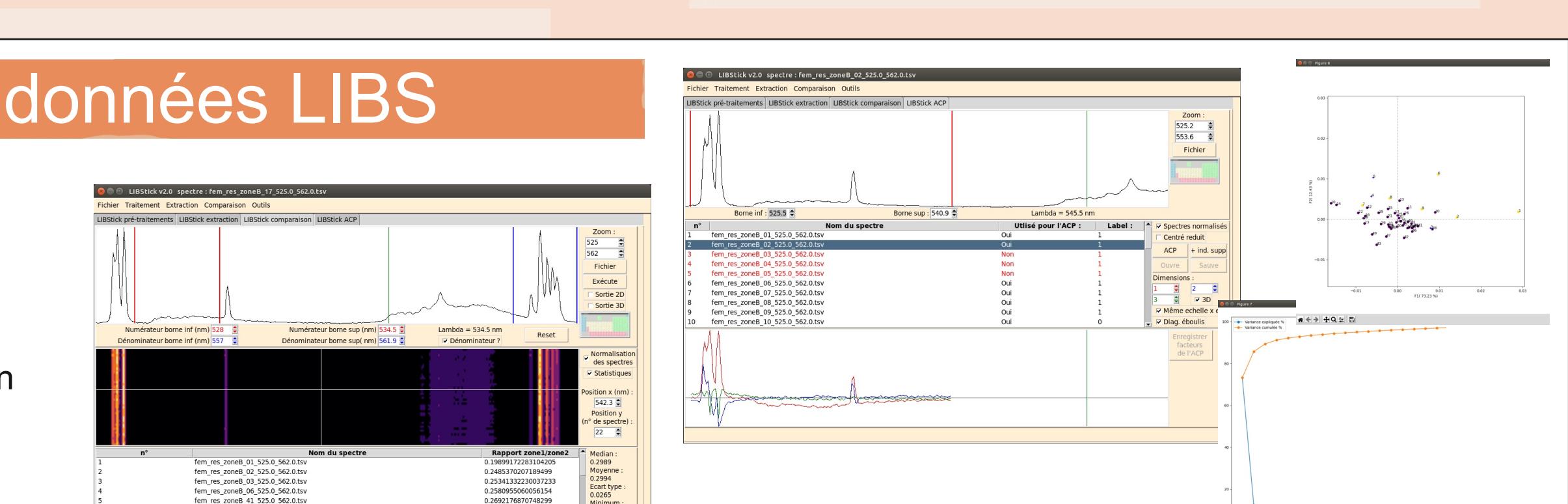
Orellana-González et al., La fluorose a Cumae tra l'età Repubblicana e l'età Augustea (II secolo a.C. - I secolo d.C.). Poster Toccare Terra: approfondimenti conoscitive. Primo Convegno di archeologia fredda, Dec 2021, Bala, Italy. (hal-03531935)



LIBStick : logiciel maison pour le traitement des données LIBS

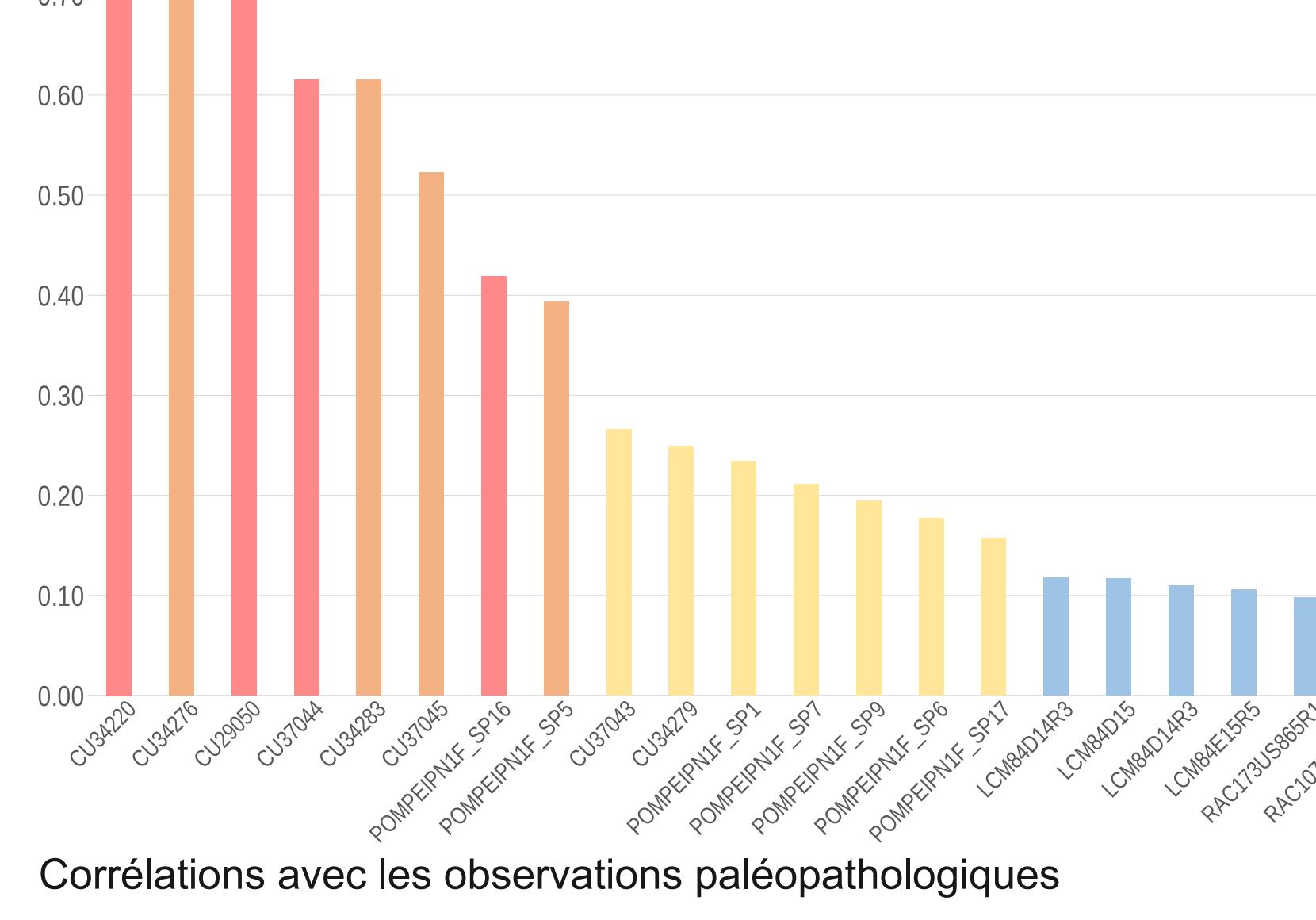


- Python
- Source ouverte (<https://github.com/crp2a/LIBStick>)
- Traitement par lots
- Traitements (lissage, fond continu, normalisation...)
- Extraction contrôlée des spectres moyens
- Mesures (simple ou ratio) du signal LIBS et classification
- Etudes statistiques par PCA
- Classification périodique (données NIST)



Premiers résultats de l'application archéologique

Rapport des intensités des gammes spectrales [529-534,5] / [525,5-528,5] nm



Corrélations avec les observations paléopathologiques

■ Forte ■ Modérée ■ Faible ■ Echantillons de contrôle

La LIBS permet de quantifier le fluor et de distinguer sans aucun doute les individus parmi les trois groupes suivants :

- ✓ Suspicion de fluorose modérée ou forte
- ✓ Suspicion de fluorose faible
- ✓ Ensemble de contrôle (pas de pathologie de fluorose)

=> Résultat déjà très satisfaisant à confirmer à l'aide des échantillons de contrôle (en cours)

=> La distinction entre les classes modérée et forte nécessite de travailler sur :

- ✓ La réduction des écart-types pour les deux techniques LIBS et PIXE-PIGE (Corps plus important)
- ✓ Prélèvement à la surface de l'échantillon (hétérogénéité).

=> Vers d'autres applications archéologiques ?

Wasler, et al. « Hidden Dangers? Investigating the Impact of Volcanic Eruptions and Skeletal Fluorosis in Medieval Iceland ». Archaeological and Anthropological Sciences 12, no 3 (mars 2020): 77. <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01026-0>.

Petrone et al. « Ancient and Recent Evidence of Endemic Fluorosis in the Naples Area ». Journal of Geochemical Exploration 131 (août 2013): 14-27. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.012>.

Radiographie de colonnes vertébrales pathologiques (droite) vs normale (gauche) (D'après Littleton, 1999)

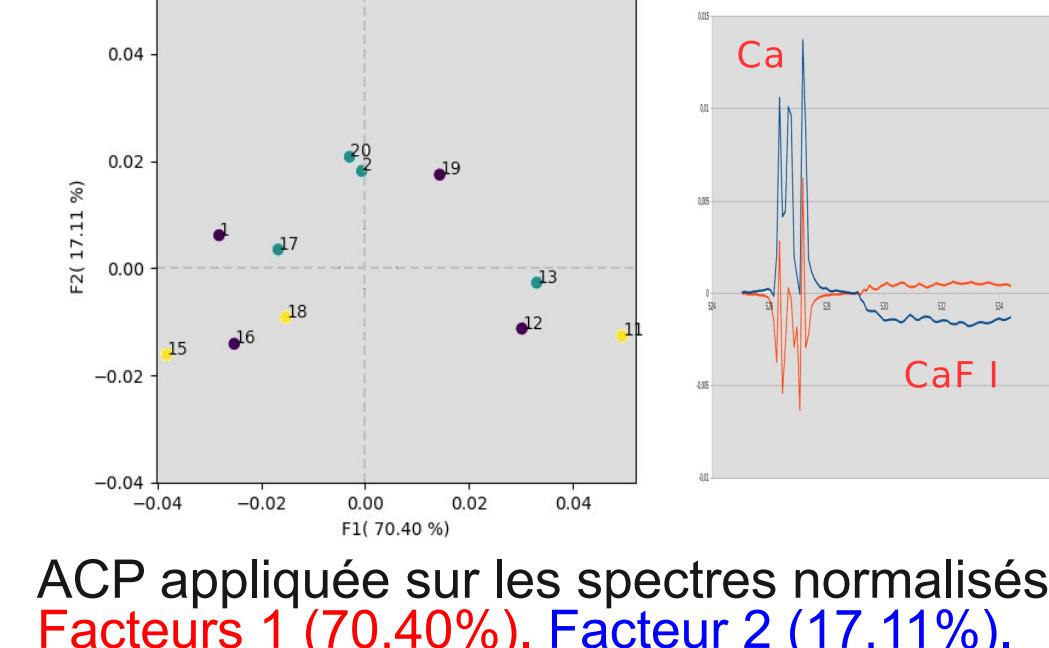
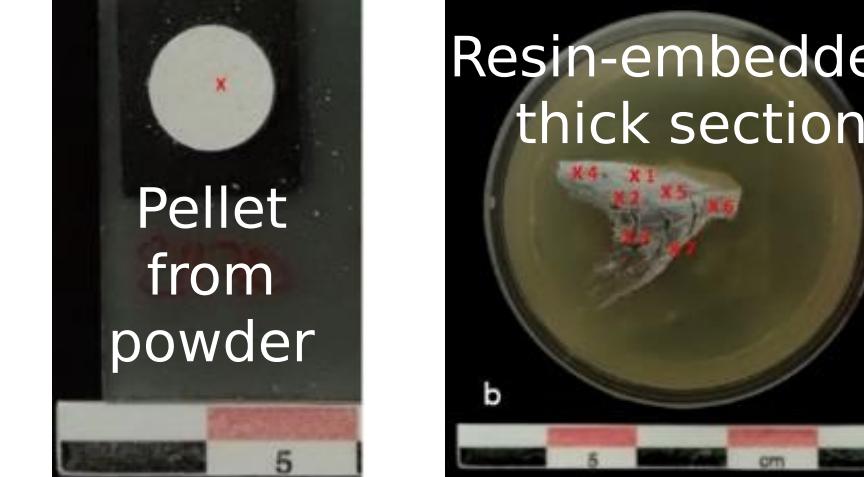
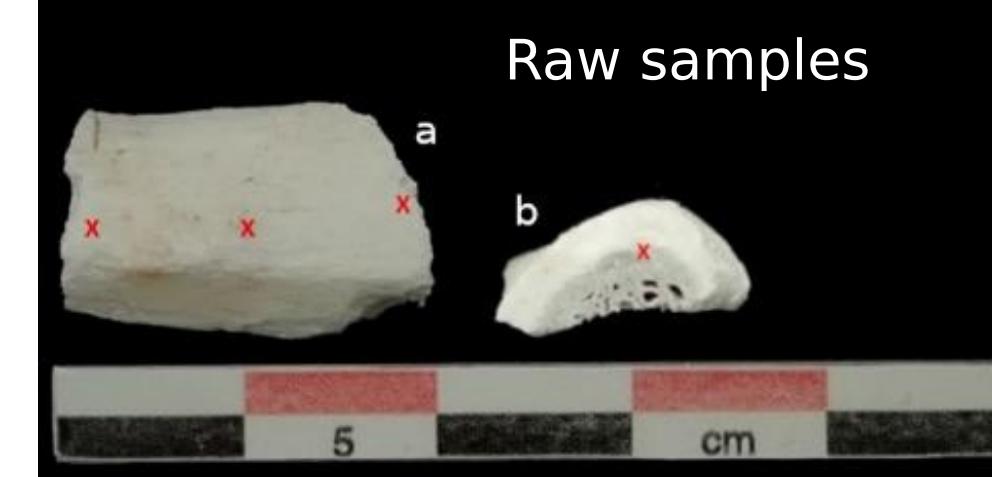
Contexte historique



Carte des Champs Phlégréens et du Vésuve (d'après Breislak, 1801)

Ensemble funéraire 34009 (© Archives CJB, CNRS-EFR)

Influence de la préparation des échantillons

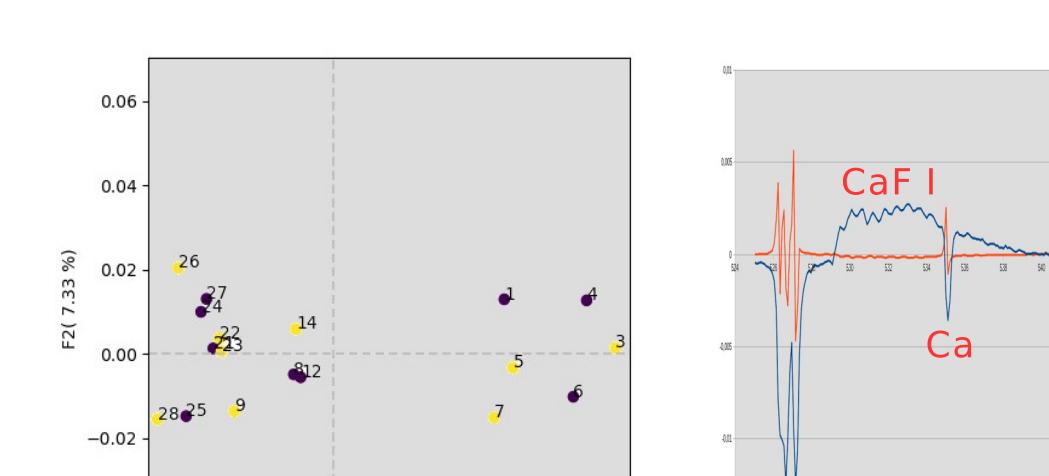


Echantillons bruts en violet, sections épaisses en bleu (enrobés de résine, coupés et polis), broyés et pastillés en jaune. Echantillon 1 (1,2), échantillon 2 (11,12,13), échantillon 3 (15,16,17), échantillon 4 (18,19,20).

Après normalisation : Pas d'influence significative du mode de préparation.

=> Nous pouvons utiliser les échantillons archéologiques bruts

Influence du type d'os



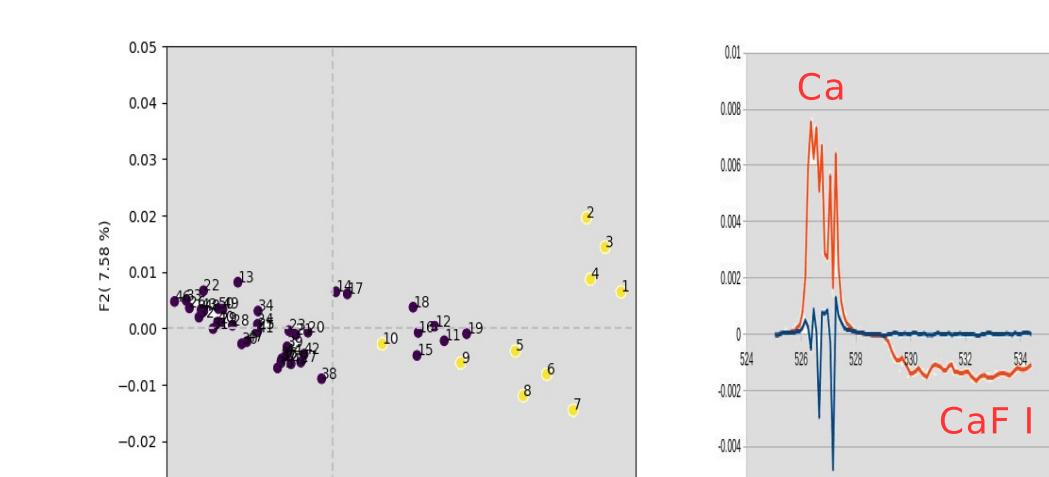
Fémurs en violet. Côtes en jaune. Echantillon 1 (1,3), échantillon 2 (4,5), échantillon 3 (6,7), échantillon 4 (8,9), échantillon 5 (12,14), échantillon 6 (21,21), échantillon 7 (23,24), échantillon 8 (25,28), échantillon 9 (27,28).

	Fémurs + côtes	Fémurs
[529-534,5] / [525,5-528,5]	$R^2 = 0,91$ RMSEC = 1636 ppm	$R^2 = 0,93$ RMSEC = 1614 ppm

Après normalisation : Pas d'influence significative du type d'os (paires de points proches en ACP)

=> Nous pouvons utiliser les fémurs et/ou les côtes des échantillons archéologiques bruts

Influence de l'état de surface et de la pollution



ACP appliquée sur les spectres normalisés. Facteur 1 (90,29%). Facteur 2 (7,58%).

Pour chaque échantillon : 8 zones de 50 tirs.

Chaque 10 premiers tirs (points jaunes sur l'ACP) ont été systématiquement supprimés du calcul du spectre moyen.

=> Suppression systématique des 10 premiers tirs pour s'affranchir de la pollution et/ou de l'état de surface

