



HAL
open science

Recueil de codes R et données pour ”Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d’un atelier ibérique (Teruel, Espagne ; IIe-Ier millénaire avant J.-C.)”

Nicolas Frerebeau, Ayed Ben Amara, Nadia Cantin

► **To cite this version:**

Nicolas Frerebeau, Ayed Ben Amara, Nadia Cantin. Recueil de codes R et données pour ”Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d’un atelier ibérique (Teruel, Espagne ; IIe-Ier millénaire avant J.-C.)”. 2019. hal-02316501v1

HAL Id: hal-02316501

<https://hal.science/hal-02316501v1>

Preprint submitted on 15 Oct 2019 (v1), last revised 24 Jun 2020 (v3)

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - ShareAlike 4.0 International License

Le cru et le cuit : processus post-dépôt et altérations différentielles des matériaux céramiques

Nicolas FREREBEAU^{1,2,*}

Ayed BEN AMARA¹

Nadia CANTIN¹

Soumis à ArchéoSciences le 26 mars 2019

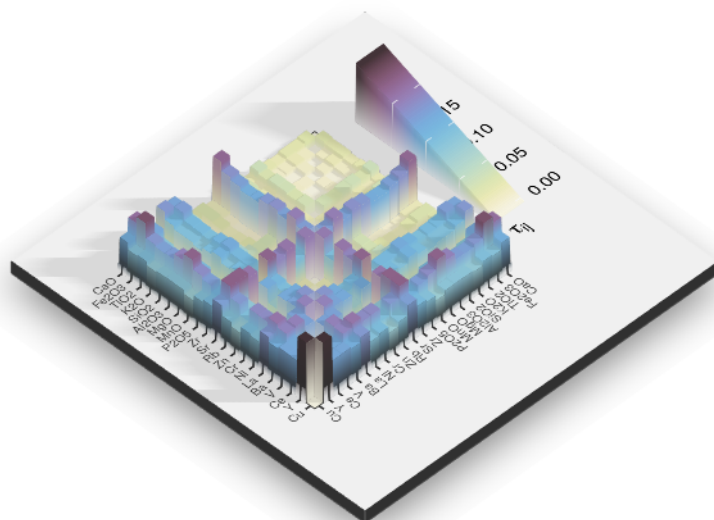
Résumé

Dans le cadre d'études de provenance des matériaux céramiques, il est courant de comparer la composition élémentaire de matières premières argileuses avec celle d'artefacts archéologiques. Les problèmes d'altération demeurent cependant peu pris en compte et la nature de l'analogie entre matières argileuses et céramiques archéologiques n'est jamais discutée. La présente étude propose ainsi une première comparaison entre des matériaux céramiques et des tessons non cuits retrouvés dans un même contexte archéologique de la fin de l'Âge du Fer. Nos résultats illustrent l'importance d'un traitement adéquat des données de compositions et l'intérêt des développements méthodologiques dans la suite des travaux de J. Aitchison (1986). Cette approche permet d'identifier les processus intervenant après l'abandon des artefacts, notamment liés aux mécanismes de pédogenèse, qui n'affectent pas argiles et céramiques de la même façon. L'existence d'une altération différentielle en fonction de la nature des matériaux invite à la prudence quant à l'application stricte du postulat de provenance lorsqu'il s'agit de comparer des matériaux archéologiques et géologiques.

¹ IRAMAT-CRP2A (UMR 5060, CNRS - Université Bordeaux Montaigne)

² Laboratoire de Mathématiques Jean Leray (UMR 6629, CNRS - Université de Nantes)

* Correspondance: Nicolas FREREBEAU <nicolas.frerebeau@u-bordeaux-montaigne.fr>



Suivi des modifications

Version	Date	Description	DOI
1.0	2019-03-26	Soumis à <i>ArchéoSciences</i>	10.5281/zenodo.2613513
1.1	2019-10-15	Corrections typographiques	10.5281/zenodo.3490469

1 Introduction

Les procédures d'attribution d'une origine¹ reposent sur l'identification de sources probables, pour lesquelles la variabilité entre deux sources est supérieure à la variabilité interne d'une même source. Ce « postulat de l'origine » (Weigand *et al.*, 1977) nécessite donc de reconnaître, pour chaque source, une signature (entendu ici comme signature chimique) qui lui est propre, correspondant à un centre de production, une localité plus ou moins étendue, un gîte de matière première, etc.

Les problèmes d'altération des matières céramiques ont été documentés à partir de la fin des années 1970 (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2001 ; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2002 ; Golitko *et al.*, 2012 ; Picon, 1976 ; Picon, 1985 ; Picon, 1991 ; Rathossi *et al.*, 2010 ; Schwedt *et al.*, 2004 ; Schwedt *et al.*, 2006 ; Secco *et al.*, 2011) mais demeurent, nous semble-t-il, relativement peu pris en compte dans les études de provenance.

D'une part, la réponse apportée repose sur une approche construite à partir d'un nombre fini de possibilités. La principale implication d'une telle procédure est d'ordre méthodologique : elle impose de raisonner par la négative, c'est-à-dire d'exclure les sources les moins probables. Dans le cas contraire, le risque est en effet de construire des faux positifs, en attribuant l'origine des produits à la source qui demeure la plus probable au sein d'une liste préalablement établie. Or, la vraie source peut ne pas être connue ou avoir disparu, car entièrement exploitée voire détruite par l'étalement urbain ou des activités agricoles plus récentes. Il apparaît ainsi bien moins dommageable d'exclure à tort une source (faux négatif) que de raisonner sur une mauvaise attribution. D'autre part, la résolution de la réponse apportée repose sur la mesure de la variabilité intra-source. Or, pour un individu donné, la variance totale associée à la teneur en chaque composé peut être décomposée comme suit (Beier & Mommsen, 1994) :

$$\text{var}_T = \text{var}_N + \text{var}_E + \text{var}_A$$

Où var_T est la variance totale, var_N est la variance naturelle, var_E est la variance introduite par l'échantillonnage et var_A est la variance analytique. La variance naturelle recouvre une réalité complexe, pour laquelle cinq hypothèses peuvent être avancées quant à la signification d'une variation de composition élémentaire (Neff *et al.*, 2003) :

1. Différentes sources de matières premières (sélection) ;
2. Différents traitements des matières premières (préparation) ;
3. Conséquences de la mise en œuvre de l'objet (utilisation) ;
4. Conséquences de processus intervenant après l'enfouissement (taphonomie) ;
5. Combinaison de deux ou plusieurs des hypothèses précédentes.

Comment, dès lors, inférer des situations passées si les objets étudiés ont été affectés par des centaines voire des milliers d'années d'une existence souterraine ?

L'objectif de la présente étude est ainsi de proposer une première comparaison entre des matériaux céramiques et des tessons non cuits retrouvés dans un même contexte archéologique de la fin de l'Âge du Fer. Aussi, nous attacherons-nous ici à explorer, d'une part, l'éventualité d'une perturbation des compositions des matières céramiques et, d'autre part, la possibilité d'altérations différentielles selon les matériaux. Pour ce faire, nous montrerons l'importance du traitement des données de compositions et l'intérêt des développements méthodologiques dans la suite des travaux de J. Aitchison (1986).

Par extension, il s'agit de discuter la nature de l'analogie entre des céramiques archéologiques et des matières premières argileuses dans la perspective d'une étude de provenance.

1. On entend ici par « origine », le lieu de fabrication, et par « provenance » celui de la découverte de l'objet (Widemann, 1984). Une telle distinction permet en effet de différencier les deux extrémités d'un vecteur de circulation, au contraire de l'anglais *provenance* qui tend à confondre les deux.

1.1 L'atelier de potiers du Mas de Moreno

L'atelier de potiers du Mas de Moreno se situe dans la province de Teruel (Aragon, Espagne), sur le territoire de la commune de Foz-Calanda. Bordé au nord par une série de petites collines, l'atelier exploite la topographie naturelle du fond de la vallée du Guadalopillo, affluent secondaire de l'Èbre. À ce jour, l'exploration du site a permis la mise au jour de près d'une dizaine de structures de cuisson.

L'activité de l'atelier est établie entre la fin de l'Ibérique moyen (vers 225-200 avant J.-C.) et celle de l'Ibérique récent (vers 40-30). D'entre tous, le four n°1 est probablement le plus ancien, bien qu'il ait également fonctionné simultanément aux fours n°3, 4 et 5, et dont l'arrêt et la destruction interviennent vers 50-40 avant J.-C (Gorgues & Benavente Serrano, 2012). L'apparition d'un four à amphores (four n°2) aux dimensions nettement supérieures à celles des structures précédentes, ainsi que de formes d'amphores de tradition romaine (Tarraconaise 1) et d'une épigraphie latine, marquent une profonde restructuration de l'atelier au milieu du I^{er} siècle. Malgré cela, l'activité de l'atelier s'interrompt au cours de la décennie suivante, conséquence probable de la réorganisation du territoire sous l'influence romaine et de l'éloignement des voies commerciales (Gorgues & Benavente Serrano, 2012).

1.2 Éléments de géologie aragonaise

La géographie physique de l'Espagne apparaît, pour une très large part de ses caractéristiques, comme la conséquence d'événements tectoniques liés à l'orogénèse alpine (Mésozoïque-Cénozoïque). Les Pyrénées et la Cordillère Bétique correspondent aux marges nord et sud de la plaque continentale Ibérique et matérialisent les deux épisodes tectoniques que sont, au nord, la subduction partielle sous la plaque Eurasiatique et, au sud, la collision avec la plaque Africaine (Casas-Sainz & de Vicente, 2009). Ces mouvements amorcés au Crétacé supérieur ont entraîné d'importantes déformations intraplaque (mise en place du système Ibérique) et ont conduit à la formation de bassins avant-pays bordant les principales chaînes de montagnes.

La mise en place et l'évolution des grands bassins sédimentaires de la péninsule sont tributaires de ces mouvements tectoniques. Les bassins internes du Duero (encadré par la Cordillère Cantabrique et le Système Central) et du Tage (entre le Système Central et les Monts de Tolède), individualisés par la poussée des Pyrénées et du Système Central, au début de l'Éocène, et dont l'ouverture sur l'Atlantique n'intervient qu'au cours du Miocène. Ils se distinguent ainsi du bassin du Guadalquivir (entre la Sierra Morena et le Système Bétique) ouvert sur l'océan dès sa mise en place (Casas-Sainz & de Vicente, 2009). Le bassin de l'Èbre, bordé au nord par les Pyrénées et au sud par le Système Ibérique, est affecté par les modifications successives de la topographie au cours du Tertiaire. Celui-ci voit en effet son régime un temps affecté par l'absence d'exutoire sur la Méditerranée (Garcia-Castellanos *et al.*, 2003 ; Gibbons & Moreno, 2002).

La cordillère ibérique constitue un massif d'extension NO-SE, bordant la dépression de l'Èbre par le sud. Ce massif est constitué de séries Mésozoïque-Cénozoïque, reposant sur un socle pré-Cambrien-Paléozoïque affleurant localement (Higuera Arnal, 1981). La couverture sédimentaire Secondaire-Tertiaire forme une avancée septentrionale de la cordillère ibérique vers la dépression de l'Èbre et constitue l'essentiel des massifs de la Sierra bas aragonaise qui nous intéressent ici.

Régulièrement immergé au Mésozoïque, le secteur oriental de la cordillère, auquel appartient le territoire de la commune de Foz-Calanda, présente une sédimentation quasi continue, alternant faciès marins et continentaux. Le cycle des transgressions-régressions depuis le Trias est matérialisé au sein du massif par l'alternance de formations calcaires et de dépôts argileux. Au Tertiaire inférieur, la mer se retire définitivement, tandis que débute une sédimentation exclusivement continentale et que s'amorce l'orogénèse alpine, conférant à la cordillère sa configuration actuelle (Higuera Arnal, 1981).

L'atelier du Mas de Moreno repose sur les dépôts fluviatiles quaternaires du fond de la vallée du Guadalopillo, couvrant les dépôts néogènes affleurant abondamment dans le secteur (IGME, 1974). Cette formation continentale alterne séries marneuses et conglomérats, et correspond à l'accumulation des produits de l'érosion postorogénique des reliefs alentours plus anciens (Higuera Arnal, 1981 ; IGME, 1974). Le synclinal du Mas de Moreno, d'extension NNO-SSE, est ainsi bordé par des massifs calcaires et dolomitiques mésozoïques.

Les dépôts argileux disponibles dans le Bas Aragon peuvent être résumés comme suit, en fonction de la stratigraphie (IGME, 1972).

Argiles quaternaires : Celles-ci constituent les terrasses alluviales.

Argiles néogènes : Ces dépôts correspondent à la phase endoréique de la vallée de l'Èbre et constituent une ressource quasi inépuisable, affleurant très largement autour de l'atelier.

Argiles crétacées (Albien) : Encore largement exploitées actuellement autour de la commune de Foz-Calanda, ces argiles associent kaolins et arènes siliceuses.

Argiles triasiques : Ces dépôts correspondent à la formation des argiles bariolées (Keuper), à laquelle sont associés d'importants dépôts d'évaporites (gypse en particulier).

À cela s'ajoutent les processus de pédogenèse affectant les épaisseurs superficielles de ces dépôts. L'aire de notre étude appartient aujourd'hui à la zone semi-aride de la vallée de l'Èbre, caractérisée par un fort contraste saisonnier², ayant conduit à la mise en place de calcisols (Jones *et al.*, 2005).

2 Méthodes

2.1 Échantillonnage

L'échantillonnage a été conduit de telle sorte que chaque prélèvement corresponde à un unique artefact. Les prélèvements ont ainsi été réalisés autant que possible sur des fragments de bords, après les éventuels remontages. De plus, une attention particulière a été portée au risque de pollution liée au traitement du matériel, ceci en écartant systématiquement les tessons ayant été recollés ou ayant subi un quelconque traitement chimique.

Au sein des productions de l'atelier, l'échantillonnage a été réalisé dans une double perspective : diachronique et synchronique. Le découpage chronologique adopté fait suite à une première synthèse archéologique de l'évolution de l'atelier, au cours de laquelle trois phases d'activité, marquées par les réorganisations successives de l'espace productif et l'apparition d'éléments de tradition romaine, se succèdent (Gorgues & Benavente Serrano, 2007 ; Gorgues & Benavente Serrano, 2012). Les unités stratigraphiques sélectionnées et leur regroupement en trois ensembles permet d'apprécier l'intégralité de la période d'activité de l'atelier. Enfin, l'échantillonnage a été conduit de telle sorte que les trois ensembles ne présentent pas de différence significative en termes d'effectifs pour chaque catégorie d'artefact.

Ensemble 1 (II^e siècle av. J.-C.) 30 prélèvements ont été réalisés dans une unité (US 12212) parmi les plus anciennes actuellement identifiées sur le site. Cette couche de dépotoir est associée à l'activité du four n° 1 et est datée postérieurement à 150 av. J.-C.

Ensemble 2 (première moitié du I^{er} siècle av. J.-C.) Deux séries de 15 prélèvements ont été réalisés dans deux couches associées au four n° 5 : la première constituait le remplissage de l'alandier, tandis que la seconde en comblait le laboratoire (US 15205 et 15227, respectivement).

Ensemble 3 (50-30 av. J.-C.) 30 prélèvements ont été réalisés dans les unités stratigraphiques 13138, 13169 et 21041. Les deux premières unités sont associées au four n° 2, dont l'activité est vraisemblablement attestée vers 50 av. J.-C. L'US 21041 correspond quant à elle au comblement détritique d'une fosse recoupant le four n° 6.

Plusieurs tessons et fragments d'artefacts en terre crue ont également été découverts au cours des fouilles de l'atelier (Frerebeau & Sacilotto, 2017). Parmi ceux-ci, 23 fragments provenant du remplissage de l'alandier (US 15205) et du laboratoire (US 15302 et US 15312) du four n° 5 ont été étudiés. Tous appartiennent à la première moitié du I^{er} siècle av. J.-C. L'essentiel de ces éléments est constitué de morceaux de panse, néanmoins, quelques fragments de pesons ainsi que des tessons façonnés de bords, de fonds et d'anses ont

2. L'oscillation thermique annuelle moyenne est de l'ordre de 20°, voire 50 à 60 °C pour les valeurs extrêmes, et les précipitations annuelles, intervenant majoritairement au printemps et à l'automne, sont comprises entre 400 et 500 mm — le déficit annuel de précipitations est de l'ordre de 200 à 400 L.m⁻² (Higuera Arnal, 1981).

été retrouvés. Ces tessons ont permis d'identifier plusieurs formes : petites coupes (dont deux présentent un décor peint), *kalathoi* et jarres de stockage.

2.2 Méthodologie

2.2.1 Fluorescence de rayons X en dispersion de longueur d'onde (WDXRF)

La composition élémentaire des échantillons a été obtenue par spectrométrie de fluorescence de rayons X en dispersion de longueur d'onde. L'ensemble des analyses WDXRF a été réalisé au Laboratoire Archéologie et Archéométrie (UMR 5138).

Après un nettoyage mécanique de la surface des échantillons, ces derniers ont été chauffés à 950 °C pendant une heure dans un four électrique — permettant de les décarbonater, de les déshydrater, d'éliminer la matière organique et de calculer la perte au feu (% massique) — avant d'être broyés dans un mortier en carbure de tungstène. Enfin, 0,8 g de poudre ainsi obtenus ont été mélangés avec 3,2 g de fondant Spectroflux 110 (Johnson Matthey ; 33,5 % de métaborate et 66,5 % de tétraborate de lithium) et portés à fusion dans des creusets en or-platine avec une machine à fusion autofluxer (Breitländer).

L'acquisition des données a été réalisée avec un spectromètre SRS 3400 (Bruker) d'une puissance de 3 kW (tension maximale appliquée de 60 kV, intensité maximale appliquée de 100 mA), équipé d'un tube à fenêtre frontale en rhodium, de quatre cristaux analyseurs (OVO-55, LiF200, LiF220, PET), de deux collimateurs (0,46° et 0,15°) et de deux détecteurs (un compteur proportionnel à flux gazeux Ar/CH₄ et un compteur à scintillation). La calibration de l'appareil a été réalisée sur 40 standards internationaux.

Vingt-et-un éléments ont ainsi été dosés et les résultats sont exprimés en pourcentages massiques : CaO, Fe₂O₃ (fer total), TiO₂, K₂O, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, P₂O₅, Zr, Sr, Rb, Zn, Cr, Ni, La, Ba, V, Ce, Y et Cu.

Les données brutes sont disponibles dans Frerebeau (2015a) et Frerebeau (2015b).

2.2.2 Microscopie électronique à balayage (SEM-EDS)

L'acquisition des images en microscopie électronique à balayage (SEM) a été réalisée avec un équipement à pression variable JSM 6460LV (JEOL) sur des cassures fraîches, après dépôt d'une couche nanométrique de carbone. Les observations ont été réalisées sous vide poussé (supérieur à 10⁻⁵ mbar), avec une tension d'accélération de 30 kV.

Des analyses élémentaires ponctuelles ont été réalisées par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (EDS ; spectromètre Oxford INCA 300) couplée à l'imagerie par microscopie électronique à balayage. Pour l'ensemble des spectres EDS le temps mort lors de l'acquisition est de l'ordre de 35 %, pour un nombre de coups moyen par spectre supérieur à 10⁶. Les compositions ont été calculées à partir de standards de la société Oxford Instruments constitués de métaux, de composés de synthèse et de minéraux naturels.

2.2.3 Environnement de calcul

L'ensemble des traitements et analyses statistiques ont été réalisés avec R version 3.6.0 (2019-04-26) (R Core Team, 2018) et des packages complémentaires suivants : *akima* 0.6.2 (Akima & Gebhardt, 2016), *compositions* 1.40.2 (van den Boogaart *et al.*, 2018), *cowplot* 1.0.0 (Wilke, 2019), *dplyr* 0.8.3 (Wickham *et al.*, 2019), *FactoMineR* 1.42 (Lê *et al.*, 2008), *ggdendro* 0.1.20 (de Vries & Ripley, 2016), *ggplot2* 3.2.1 (Wickham, 2016), *ggrepel* 0.8.1 (Slowikowski, 2018), *ggtern* 3.1.0 (Hamilton & Ferry, 2018), *khroma* 1.2.0 (Frerebeau, 2019), *magrittr* 1.5 (Bache & Wickham, 2014), *MASS* 7.3.51.4 (Venables & Ripley, 2002 (Fourth)), *robCompositions* 2.1.0 (Templ *et al.*, 2011), *tidyr* 1.0.0 (Wickham & Henry, 2019).

Le code R utilisé est intégralement disponible en ligne à l'adresse <https://github.com/nfrerebeau/archeosciences2019> et permet de reproduire l'ensemble des résultats présentés ci-après.

2.3 Transformation des données de composition

Les données quantitatives obtenues par WDXRF et exploitées dans la présente étude ont été préalablement transformées en vue de leur analyse. Cette étape est rendue nécessaire par la nature de ces données dites de composition, qui décrivent les parties d'un tout comme mutuellement exclusives et exhaustives (Aitchison, 1986 ; Pawlowsky-Glahn & Buccianti, 2011). L'approche courante lorsque l'on cherche à explorer les relations d'interdépendance dans le cas d'un jeu de données multivarié est de s'attacher à la covariance et à la corrélation entre variables. Or, dans le cas des données de composition, la covariance entre deux composés est contrainte par la somme constante et dépend des autres composés également présents dans le jeu de données. De plus, la matrice de covariance est également singulière.

Une composition x est en effet définie comme un vecteur de longueur D dont tous les composants sont des réels strictement positifs (teneurs) qui portent une information relative (1). La somme k des teneurs est constante, généralement égale à 1 ou 100, selon que l'on considère des parts d'une unité ou des pourcentages :

$$x = [x_1, x_2, \dots, x_D] \forall x_i \in \mathbb{R}^{+*}, \sum_{i=1}^D x_i = k \quad (1)$$

L'influence de la somme constante au sein de la matrice de covariance se traduit en termes de corrélation : s'agissant de compositions, le coefficient de corrélation n'est pas libre de prendre une valeur dans l'intervalle $[-1; 1]$ mais correspond à une valeur arbitraire (Aitchison, 1986). Ce problème se manifeste particulièrement lorsque les teneurs brutes de deux composés sont représentées au sein d'un diagramme de dispersion. Il n'y a en effet aucune garantie que les projections à partir du jeu de données initial ou d'une sous-composition conduisent à des observations similaires. Bien que ce type de représentation soit particulièrement courant, il est impossible de faire confiance aux tendances ainsi mises en évidence (pour une discussion du problème, voir Aitchison & J. Egozcue (2005), Cortés (2009)).

Si bien que dans le cas de données dites de composition, ces contraintes ont des implications (y compris dans le cas d'analyses univariées ; Aitchison *et al.* (2000); Filzmoser *et al.* (2009)) et la plupart des méthodes dédiées aux statistiques multivariées, dont la mise en œuvre repose sur l'exploitation des matrices de variance-covariance, sont inapplicables. Le recours à ces dernières nécessite donc une transformation préalable des données, permettant de casser la contrainte de somme constante introduite par la fermeture des données et de travailler dans un espace adapté.

Aitchison (1986) a proposé deux transformations, dites additive (*additive log-ratio*, alr) et centrée (*centered log-ratio*, clr), définies par les équations (2) et (3).

$$\text{alr}(x) = \left[\ln \frac{x_1}{x_D}, \ln \frac{x_2}{x_D}, \dots, \ln \frac{x_{D-1}}{x_D} \right] \quad (2)$$

$$\text{clr}(x) = \left[\ln \frac{x_1}{g(x)}, \ln \frac{x_2}{g(x)}, \dots, \ln \frac{x_D}{g(x)} \right] \quad (3)$$

Avec $g(x)$ la moyenne géométrique. À cela s'ajoute une transformation dite isométrique (*isometric log-ratio*, ilr) introduite par Egozcue *et al.* (2003), telle que :

$$\text{ilr}(x) = [z_1, z_2, \dots, z_{D-1}] \quad (4)$$

Avec :

$$z_i = \sqrt{\frac{i}{i+2}} \ln \left[\frac{g(x_1), \dots, g(x_i)}{x_{i+1}} \right] \quad (5)$$

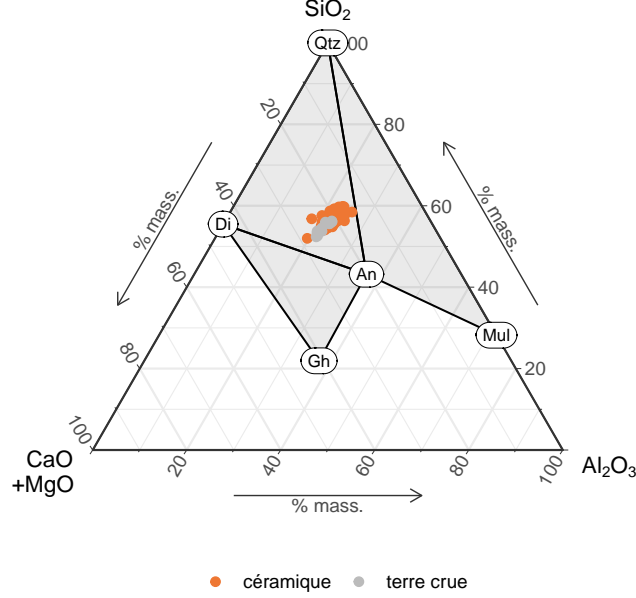


FIGURE 1 – compositions élémentaires des terres crues et des céramiques dans le système ternaire (CaO+MgO)-Al₂O₃-SiO₂. Les trois domaines illustrés correspondent à la classification proposée par @noll1991 (de bas en haut et de gauche à droite : céramiques très calcaires, céramiques calcaires, peu calcaires ; Di : diopside ; An : anorthite ; Gh : ghélénite ; Mul : mullite ; Qtz : quartz).

Les transformations alr et ilr correspondent à un changement de base : il s'agit des coordonnées de la composition transformée selon une base oblique (alr) ou orthonormale (ilr).

3 Résultats et discussion

3.1 Une première approche des données

Les matériaux étudiés, céramiques et tessons non cuits, appartiennent à la catégorie des matériaux calcaires (fig. 1 ; Noll (1991)). Dans le détail, certains teneurs présentent des distributions fortement asymétriques et des écarts importants en fonction de la nature du matériau.

Dans le cadre des données de compositions, un indicateur de la tendance centrale est donnée par la moyenne \bar{x} de la composition (6), soit le vecteur fermé des moyennes géométriques de chaque composant (Aitchison, 1989) :

$$\bar{x} = \frac{k}{\sum_{i=1}^D x_i} \left[\exp \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln x_i \right) \right] \quad (6)$$

Une mesure de la dispersion est donnée par la variance métrique v_m (7), entendue comme la moyenne des distances au centre du jeu de données (Hron & Kubáček, 2011 ; Pawlowsky-Glahn & Egozcue, 2001) :

$$v_m = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N d_A^2(x_i - \bar{x}) \quad (7)$$

où d_A est la distance d'Aitchison :

$$d_A(x, y) = \sqrt{\frac{1}{D} \sum_{i=1}^D \sum_{j>i}^D \left(\ln \frac{x_i}{x_j} - \ln \frac{y_i}{y_j} \right)^2} \quad (8)$$

La variance métrique ne renseigne cependant pas sur la codépendance entre composés. La nature particulière des données de composition interdisant le recours à la corrélation ou la covariance, la matrice de variation T (9) et la matrice de log-covariance Σ (10) peuvent être utilisées (Aitchison, 1986).

$$T = [\tau_{ij}] = \left[\text{var} \left(\ln \frac{x_i}{x_j} \right) \right] \forall i, j \in [1; D] \quad (9)$$

$$\Sigma = [\sigma_{ij}] = \left[\text{cov} \left(\ln \frac{x_i}{x_D}, \ln \frac{x_j}{x_D} \right) \right] \forall i, j \in [1; D - 1] \quad (10)$$

La matrice de variation est symétrique : $\ln(a/b) = -\ln(b/a)$ et $\text{var}(c) = \text{var}(-c)$. Une faible valeur de $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ implique ainsi une faible variance de $\ln(x_i/x_j)$, c'est-à-dire une bonne proportionnalité entre les deux composés : $x_i \propto x_j$ (van den Boogaart & Tolosana-Delgado, 2013). Pour faciliter l'interprétation de la matrice de variation, la transformation suivante peut être assimilée à un coefficient de corrélation entre les deux composés (Aitchison, 1997) : $\rho_{ij} = \exp(-\tau_{ij}^2/2)$.

Au sein de l'ensemble du corpus étudié (céramiques et terres crues), la variance totale est de 0.69 (0.64 et 0.35, pour les corpus de céramiques et de tessons non cuits, respectivement). La distribution de la part de la variance totale liée à chacune des colonnes de la matrice de variation (tab. 2 ; fig. 2A) permet de mettre en évidence trois groupes de variables regroupant (fig. 2B) :

- Le strontium et le baryum ;
- L'yttrium, le lanthane et le cérium ;
- Le cuivre (qui semble occuper une position intermédiaire) et reste des éléments.

TABLE 2 – Matrice de variation des compositions de l'ensemble du corpus (terres crues et céramiques).

	CaO	Fe2O3	TiO2	K2O	SiO2	Al2O3	MgO	MnO	P2O5	Zr	Sr	Rb	Zn	Cr	Ni	La	Ba	V	Ce	Y	Cu
CaO	0.00	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.04	0.02	0.16	0.02	0.03	0.03	0.06	0.12	0.13	0.03	0.09	0.16	0.11
Fe2O3	0.03	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.04	0.02	0.13	0.02	0.03	0.02	0.06	0.13	0.10	0.02	0.12	0.18	0.09
TiO2	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.03	0.01	0.12	0.01	0.03	0.01	0.05	0.10	0.09	0.01	0.09	0.13	0.09
K2O	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	0.02	0.03	0.02	0.11	0.01	0.02	0.02	0.05	0.10	0.09	0.02	0.08	0.12	0.08
SiO2	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.03	0.00	0.11	0.01	0.02	0.01	0.05	0.09	0.09	0.01	0.08	0.13	0.09
Al2O3	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.02	0.03	0.01	0.13	0.01	0.03	0.01	0.05	0.11	0.10	0.01	0.10	0.15	0.09
MgO	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.00	0.02	0.04	0.04	0.13	0.04	0.03	0.05	0.07	0.12	0.11	0.04	0.10	0.17	0.09
MnO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.03	0.02	0.12	0.01	0.02	0.02	0.05	0.10	0.09	0.03	0.08	0.14	0.07
P2O5	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.00	0.03	0.15	0.03	0.02	0.03	0.06	0.10	0.10	0.04	0.08	0.13	0.09
Zr	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.04	0.02	0.03	0.00	0.13	0.02	0.03	0.02	0.06	0.09	0.09	0.02	0.07	0.11	0.10
Sr	0.16	0.13	0.12	0.11	0.11	0.13	0.13	0.12	0.15	0.13	0.00	0.15	0.10	0.15	0.14	0.17	0.03	0.15	0.17	0.17	0.12
Rb	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.03	0.02	0.15	0.00	0.02	0.01	0.05	0.10	0.11	0.01	0.08	0.13	0.09
Zn	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.10	0.02	0.00	0.03	0.05	0.10	0.07	0.03	0.08	0.09	0.08
Cr	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.05	0.02	0.03	0.02	0.15	0.01	0.03	0.00	0.05	0.11	0.12	0.02	0.09	0.14	0.10
Ni	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.06	0.06	0.14	0.05	0.05	0.05	0.00	0.13	0.12	0.06	0.09	0.14	0.09
La	0.12	0.13	0.10	0.10	0.09	0.11	0.12	0.10	0.10	0.09	0.17	0.10	0.10	0.11	0.13	0.00	0.14	0.12	0.06	0.15	0.13
Ba	0.13	0.10	0.09	0.09	0.09	0.10	0.11	0.09	0.10	0.09	0.03	0.11	0.07	0.12	0.12	0.14	0.00	0.12	0.15	0.14	0.11
V	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.04	0.03	0.04	0.02	0.15	0.01	0.03	0.02	0.06	0.12	0.12	0.00	0.09	0.12	0.12
Ce	0.09	0.12	0.09	0.08	0.08	0.10	0.10	0.08	0.08	0.07	0.17	0.08	0.08	0.09	0.09	0.06	0.15	0.09	0.00	0.10	0.12
Y	0.16	0.18	0.13	0.12	0.13	0.15	0.17	0.14	0.13	0.11	0.17	0.13	0.09	0.14	0.14	0.15	0.14	0.12	0.10	0.00	0.20
Cu	0.11	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.07	0.09	0.10	0.12	0.09	0.08	0.10	0.09	0.13	0.11	0.12	0.12	0.20	0.00

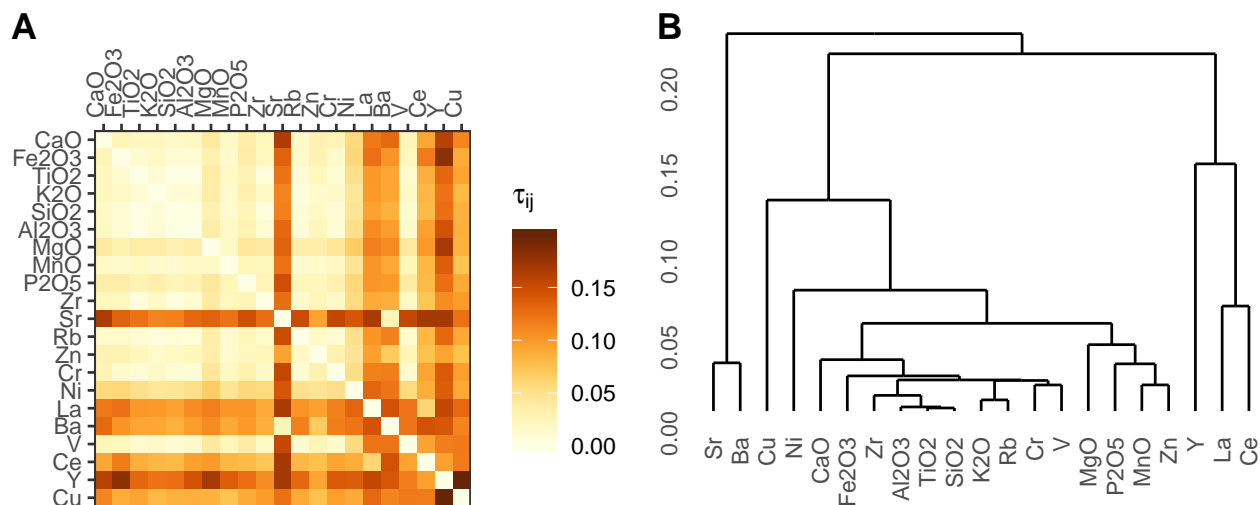


FIGURE 2 – (A) matrice de variation de l'ensemble du corpus (terres crues et céramiques) ; (B) classification des variables obtenue par la méthode d'agglomération de Ward à partir de la matrice de variation utilisée comme matrice de distance.

La matrice de variation peut être complétée de trois indicateurs supplémentaires, décrits par Buxeda i Garrigós (1999) :

- La somme τ_j de chacune des colonnes de la matrice T .
- Le rapport entre la variance métrique et la somme de chaque colonne de la matrice de variation v_m/τ_j . La variabilité imposée à Σ par le composant x_j utilisé comme dénominateur de la transformation alr est donné par $1 - v_m/\tau_j$.
- Le coefficient de corrélation r_j entre chaque colonne de la matrice de variation et le vecteur des sommes de chaque colonne la matrice τ_j . Ce dernier correspond à une mesure de la distorsion liée aux relations entre les différents composants et celui utilisé comme dénominateur de la transformation alr.

Des rapports v_t/τ_j inférieurs à 0.36 sont obtenus pour le lanthane, le cérium, l'yttrium, le strontium, le baryum et le cuivre (tab. 3). Ces derniers imposent ainsi une variabilité supérieure à 64 % lorsqu'ils sont utilisés comme diviseur de la transformation additive (cette sous-composition représente à elle seule 47 % de la variance métrique). Au contraire, le reste des variables impose une variabilité inférieure à 50 % (exception faite du nickel).

Deux analyses en composantes principales (ACP) centrées et non réduites ont été réalisées sur les données de composition transformées (clr). Dans un premier cas, seules les céramiques et terres crues provenant des mêmes unités stratigraphiques (15205, 15227 et 15312) ont été prises en compte (fig. 3A et 3B), puis l'ensemble du corpus a été analysée (fig. 3C et 3D). En première approximation — les deux premiers axes n'expliquant que 56 % et 52 % de la variance totale, respectivement — il apparaît que la dispersion des individus sur le plan principal est majoritairement le fait des éléments précédemment identifiés : le strontium, le baryum, le lanthane, le cuivre, le lanthane et le cérium (tab. 4).

Une analyse multivariée de la variance (MANOVA) des compositions transformées (ilr) en fonction de la nature du matériau permet de confirmer ces observations. Au risque $\alpha = 0.05$ (tab. 5), la fluctuation d'échantillonnage ne suffit pas à expliquer les différences observées.

Des cinq hypothèses initiales pouvant expliquer une variation de composition élémentaire, la troisième peut d'ores et déjà être écartée : le matériel du Mas de Moreno étant issu d'un contexte productif, postuler qu'il n'a pas été utilisé, sinon pas suffisamment pour être affecté, ne semble pas déraisonnable. Reste donc à explorer d'éventuels changements dans la préparation des pâtes ou de sources de matières premières (ou de mélanges de différentes sources), ainsi que la question des processus taphonomiques. Ce dernier point étant un préalable à l'étude des compositions, seul celui-ci fait l'objet des développements suivants.

TABLE 3 – Résumé de la matrice de variation des compositions de l'ensemble du corpus (terres crues et céramiques).

	τ_j	$1 - v_m/\tau_j$	r_j
CaO	1.18	0.41	0.97
Fe2O3	1.08	0.36	0.98
TiO2	0.88	0.22	0.99
K2O	0.87	0.20	0.99
SiO2	0.81	0.14	0.99
Al2O3	0.91	0.24	0.99
MgO	1.26	0.45	0.98
MnO	0.90	0.23	0.98
P2O5	1.12	0.38	0.99
Zr	0.90	0.23	0.98
Sr	2.67	0.74	0.11
Rb	0.92	0.25	0.98
Zn	0.88	0.21	0.98
Cr	1.04	0.33	0.98
Ni	1.46	0.53	0.98
La	2.28	0.70	0.65
Ba	2.10	0.67	0.18
V	1.07	0.36	0.97
Ce	1.92	0.64	0.54
Y	2.78	0.75	0.42
Cu	2.05	0.66	0.81

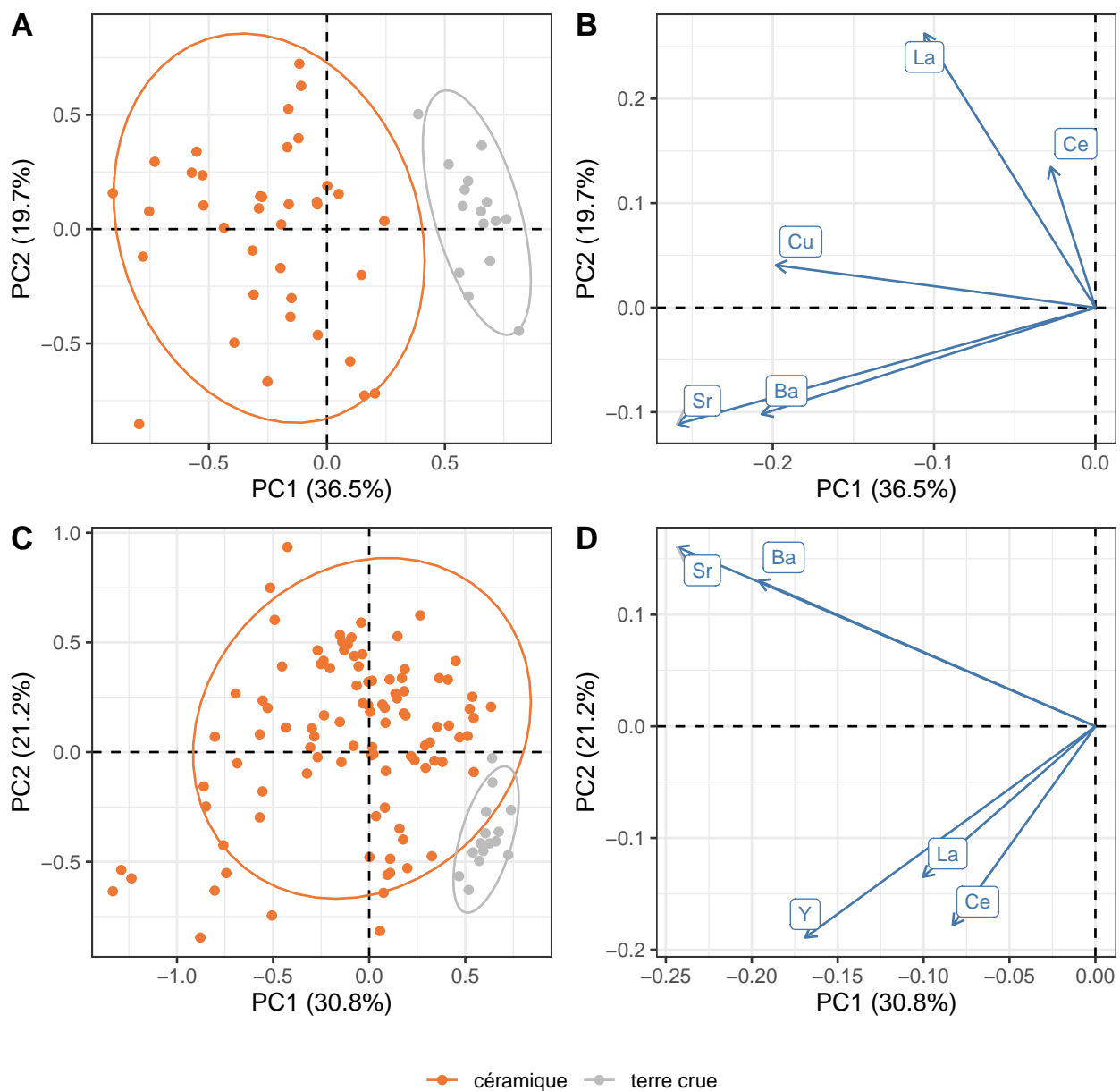


FIGURE 3 – résultats de l’ACP centrée et non réduite des compositions transformées (CLR). (A) et (B) : projection du nuage des individus et des variables, respectivement, résultant de l’ACP des terres crues et céramiques provenant des US 15205, 15227 et 15312. (C) et (D) projection du nuage des individus et des variables, respectivement, résultant de l’ACP de l’ensemble du corpus. Ellipses de confiance à 95 %. Par commodité, seules les 5 variables dont les contributions cumulées aux axes 1 et 2 sont les plus élevées sont figurées.

TABLE 4 – contributions des différentes variables à la construction des axes factoriels (ACP des compositions transformées des tessons non cuits et des céramiques des US 15205, 15227 et 15312).

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
CaO	4.64	0.42	0.04	0.50	0.16
Fe2O3	0.03	0.88	0.17	1.77	0.85
TiO2	0.95	0.76	0.12	0.10	1.66
K2O	0.33	0.95	0.04	0.39	6.70
SiO2	0.72	0.70	0.25	0.00	1.61
Al2O3	1.19	0.61	0.00	0.36	1.87
MgO	0.53	0.07	0.40	1.39	9.42
MnO	0.04	0.05	0.01	0.70	3.14
P2O5	2.33	1.48	0.39	7.41	44.82
Zr	1.36	0.09	1.70	0.07	0.37
Sr	29.82	10.22	1.53	1.26	2.85
Rb	2.70	0.03	0.02	2.73	0.68
Zn	0.10	0.17	1.63	4.40	0.04
Cr	4.35	0.28	1.59	1.08	0.43
Ni	0.44	1.03	23.61	44.58	0.84
La	4.98	56.54	9.16	0.48	5.96
Ba	19.00	8.55	12.23	1.18	6.31
V	5.77	0.59	0.46	0.26	4.73
Ce	0.34	14.89	4.03	7.94	3.83
Y	2.99	0.32	4.72	3.98	1.96
Cu	17.42	1.36	37.90	19.45	1.75

TABLE 5 – résultat de l'analyse multivariée de la variance (MANOVA) des compositions transformées (ILR) en fonction du matériau (céramiques et tessons non cuits).

	ddl	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr(>F)
matériau	1	35.1	35.10	21.8	8.6e-06
Residuals	112	181.0	1.61	NA	NA

Figure non disponible
(voir la version publiée)

FIGURE 4 – cristallisations secondaires dans les pores des matrices céramiques (microscopie électronique à balayage). (A) Cristaux de carbonates de calcium (calcite). Échantillon BDX15033, image en électrons secondaires. (B) Cristaux de sulfates de baryum (barytine). Échantillon BDX15034, image en électrons rétrodiffusés (les cristaux sont bien mis en évidence par le contraste chimique et apparaissent plus clairs).

3.2 Impact du milieu d'enfouissement

Les anomalies liées aux éléments alcalins et alcalino-terreux sont bien documentées et sont, dans la plupart des cas, associées à des processus post-dépôt de dissolution et cristallisation (voir, entre autres, sur la fixation des alcalino-terreux : Picon (1985), Picon (1991), Buxeda i Garrigós (1999), Golitko *et al.* (2012) ; sur la fixation du césium : Buxeda i Garrigós *et al.* (2001)). Au sein du matériel étudié, des cristallisations secondaires dans les pores des matrices céramiques ont pu être mises en évidence (fig. 4) : il s'agit de carbonates de calcium (calcite) et de sulfates de baryum (barytine).

La présence de cette dernière catégorie s'accorde particulièrement bien avec l'analyse de nos données élémentaires, qui permet de mettre en évidence une forte proportionnalité entre baryum et strontium. Calcium, strontium et baryum vérifient les règles de substitution de Goldschmidt : tous trois présentent des charges équivalentes, des différences de rayon ionique inférieures à 30 % et des valeurs d'électronégativité similaires. Au sein de nos résultats, ceci est illustré par la proximité de Sr et Ba sur le plan principal de l'ACP (fig. 3) et la faible valeur de l'entrée correspondante dans la matrice de variation ($\tau_{Sr\ Ba} = 0.03$; tab. 2).

La formation de cristallisations secondaires composées d'éléments alcalino-terreux peut aisément être mise en relation avec la nature du milieu d'enfouissement. Les ions du strontium et du baryum appartiennent à la catégorie des cations dits solubles (Cojan & Renard, 2006 (seconde édition)). Une fois mis en solution, ces derniers sont hydratés et forment des solutions alcalines : ces ions sont ainsi aisément mobilisés par les circulations d'eau. Lors de l'altération des roches, les hydrolysats forment une phase résiduelle, tandis que cations solubles et oxyanions sont lessivés par les circulations d'eau, avant de se combiner pour former des roches sédimentaires : carbonates, sulfates, phosphates, etc. (Cojan & Renard, 2006 (seconde édition)).

L'essentiel des sols de la vallée de l'Èbre et, en particulier du Bas-Aragon, appartiennent à la catégorie des calcisols. La mise en place de ces derniers est liée au climat semi-aride de la région, dont le fort contraste saisonnier entraîne la concentration des éléments alcalins et alcalino-terreux dans les sols ainsi que la précipitation de différents sels (fig. 5 ; Meunier (2002)). Les circulations d'eau à travers le sol et à travers la porosité des matrices céramiques sont donc à même d'entraîner un enrichissement en calcium, strontium et baryum allochtones et d'expliquer la dispersion de nos résultats. En outre, ceci s'accorde avec la présence d'importantes concrétions de calcite et de gypse à la surface d'une très grande partie des céramiques mises au jour au Mas de Moreno (fig. 6).

3.3 Un cas de perturbation différentielle

La présence de cristallisations secondaires est en grande partie contrôlée par la capillarité, qui permet la pénétration des solutions saturées dans la matrice céramique, et dépend notamment de la porosité et de la

Figure non disponible
(voir la version publiée)

FIGURE 5 – profil pédologique typique d'un calcisol à proximité du site du Mas de Moreno (Foz-Calanda, Teruel, Espagne). Au cours de l'hiver, les précipitations entraînent le lessivage des horizons supérieurs. A l'inverse, au cours de l'été, l'importante évapotranspiration entraîne la remontée de sels, qui s'accumulent dans l'horizon B. L'horizon d'accumulation, où se concentrent éléments alcalins et alcalino-terreux entraînant la précipitation de sels, est identifiable par sa teinte blanchâtre.

Figure non disponible
(voir la version publiée)

FIGURE 6 – (A) détail des concrétions formées à la surface des matériaux céramiques fabriqués au sein de l'atelier du Mas de Moreno (photographie en lumière naturelle ; BDX15032) ; (B) lame mince d'une section de l'épaisseur d'un vase, la calcite cristallisée en surface est bien identifiable par ses teintes de biréfringence élevées (photographie en lumière transmise, polarisée et analysée ; BDX15646).

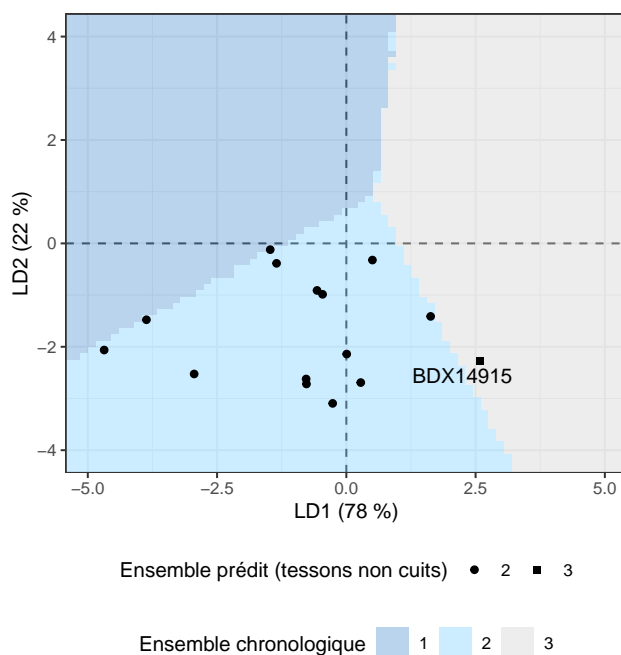


FIGURE 7 – résultats de l’analyse discriminante linéaire (LDA) des compositions de l’ensemble du corpus après transformation (ILR). Le modèle a été construit à partir du corpus des céramiques afin de prédire l’appartenance des tessons non cuits à un ensemble chronologique sur la base de leurs compositions. Une approximation des frontières de décision de la LDA est également figurée, elle a été réalisée à l’aide d’une recherche par grille.

taille des pores.

Les résultats de l’ACP suggèrent que les tessons de terre crue et de céramique forment deux ensembles distincts (fig. 3). La distinction entre les deux ensembles est surtout le fait des alcalino-terreux (strontium et baryum) et du cuivre. Alors que l’on s’attendait à voir les terres crues présenter un net enrichissement en ces éléments, du fait de leur capillarité plus importante, on constate cependant l’inverse : ce sont les terres cuites qui présentent un tel enrichissement. La différence de matière (terre crue *vs* terre cuite) semble alors la mieux à même d’expliquer l’existence de deux ensembles.

Cependant, le passage de la terre crue à la céramique au cours de la cuisson ne semble pas avoir de conséquence en termes de composition élémentaire autre qu’une perte en éléments volatils (Cogswell *et al.*, 1996 ; Schwedt & Mommsen, 2007) — éléments non exploités dans la présente étude. La différence constatée ne s’explique donc pas par cette étape de transformation.

L’observation des résultats de l’ACP pourrait, de prime abord, conduire à une autre interprétation qui serait celle d’une modification progressive de la composition élémentaire des produits du Mas de Moreno au cours du temps. Cette proximité pourrait d’autant mieux s’expliquer, que le dépôt des tessons non cuits correspond au moment charnière entre la phase de production strictement ibérique et la restructuration de l’atelier, qui accompagne l’apparition d’éléments de tradition romaine. La variation de composition traduirait alors un changement de sources de matières, au milieu du premier siècle av. J.-C. Cette possibilité peut néanmoins être raisonnablement rejetée : les résultats d’une analyse discriminante linéaire (LDA, $\lambda_{Wilks} = 0.21$; fig. 7) permettent en effet d’attribuer, comme attendu, les terres crues à l’ensemble 2 (à une exception près : BDX14915), sur la base de leurs compositions élémentaires.

Cette différence peut être mise en relation avec le comportement des minéraux argileux, qui tendent à adsorber les cations en position inter-foliaire, limitant d’autant la précipitation de sels que leur capacité d’échange cationique est élevée. À l’inverse, ces sels sont susceptibles de cristalliser au sein des pores des matrices céramiques, en particulier lorsque sont présentes des phases secondaires ou métastables, liées à la cuisson,

qui peuvent alors jouer le rôle de précurseurs. Les apports en fluides saturés dans les sols sont ainsi à même d’entraîner un enrichissement progressif en alcalino-terreux allochtones, par cristallisations successives dans les terres cuites.

Enfin, l’adsorption des ions cuivre par les minéraux argileux ou leur combinaison avec des complexes humiques constituent les principales formes d’occurrence de cet élément dans les sols (Sillanpää, 1979). Ainsi, le cuivre se trouve-t-il piégé dans les matrices céramiques au cours de la cuisson, tandis qu’il est susceptible d’être lessivé et remobilisé dans les terres crues, ce qui permettrait d’expliquer les moindres teneurs constatées au sein de celles-ci.

3.4 Le cas des terres rares

Des nodules de phosphates de terres rares légères, de quelques micromètres de diamètre, ont pu être identifiés par SEM-EDS. La monazite $(\text{Ce, La})\text{PO}_4$ est un minéral accessoire, relativement commun dans les roches ignées granitiques ou métamorphiques dérivées de sédiments argileux (Overstreet, 1967). En contexte sédimentaire, ce minéral est d’origine détritique, et est d’autant mieux préservé que les phosphates présentent une faible solubilité dans des conditions alcalines (typiquement celles des calcisols ; Tunesi *et al.* (1999) ; Chesworth (2008)). La monazite incorpore les terres rares légères, au détriment des principaux silicates et présente souvent une importante zonation chimique au sein d’un même minéral (Corrie & Kohn, 2008 ; Zhu & O’Nions, 1999). Ceci s’accorde, d’une part, avec la forte proportionnalité constatée dans nos données entre les teneurs en lanthane et en cérium (l’entrée correspondante dans la matrice de variation est parmi les plus faibles : $\tau_{\text{La Ce}} = 0.06$; tab. 2) et, d’autre part, avec la variance importante attachée à ces éléments. La dispersion liée au lanthane et au cérium est ainsi très vraisemblablement la conséquence d’une variabilité liée à l’échantillonnage et à la distribution des grains de monazite au sein des individus étudiés. En conséquence, les teneurs en terres rares apparaissent fortement affectées par la présence d’un seul minéral accessoire, dont la composition peut varier d’un grain à l’autre (Buxeda i Garrigós *et al.*, 2003).

Demeure enfin le cas de l’yttrium. Élément lithophile, ce dernier est peu mobile (fig. 4) et présent sous forme de xenotime YPO_4 ou, par le jeu des substitutions, au sein de minéraux accessoires résistant à la météorisation (zircon ou monazite par exemple). Malheureusement, ni les observations, ni les données acquises ne permettent d’expliquer plus avant la variabilité constatée.

3.5 Synthèse

L’utilisation des rapports de logarithmes pour l’analyse de données compositionnelles (LRA pour *log-ratio analysis*) issues d’objets archéologiques a été largement débattue au cours des années 2000, pour finalement aboutir à une situation de statu quo (pour une revue de cette question, voir Aitchison *et al.* (2002), Baxter (2006) et les références citées par ces auteurs). Il est ainsi avancé par certains auteurs que l’utilisation de données standardisées plutôt que de rapports de logarithmes permet d’obtenir dans certaines situations des résultats plus facilement interprétables. Ceci, en particulier lorsque l’on s’attache à des différences absolues, susceptibles d’être plus significatives en termes archéologiques que des variations relatives (Baxter & Freestone, 2006). Il nous semble cependant que cette affirmation soulève un double problème méthodologique.

D’une part, l’usage des rapports de logarithmes apparaît comme une condition sine qua non dès lors qu’ils permettent une transformation des données depuis un espace dit compositionnel vers un espace euclidien. D’autre part, si ces implications théoriques ne sont pas discutées, la spécificité de la discipline est parfois avancée pour justifier l’étude de données non transformées, en arguant que la connaissance en amont des objets étudiés permettrait seule de surmonter la contrainte de la somme constante. Le problème est alors le suivant : la connaissance en amont du matériel se limite souvent à des a priori sur les artefacts tels qu’ils furent produits et non tels qu’ils se présentent actuellement, après deux mille ans d’une existence souterraine. Il est donc indispensable de considérer l’impact d’un certain nombre de phénomènes (souvent mal connus) tels que les problèmes d’altération et de perturbation. Or, l’analyse de rapports de logarithmes est un outil qui a fait ses preuves pour identifier ces phénomènes sous-jacents, suffisamment robuste pour composer avec les perturbations liées aux matières céramiques anciennes (Aitchison, 1999 ; Buxeda i Garrigós, 1999).

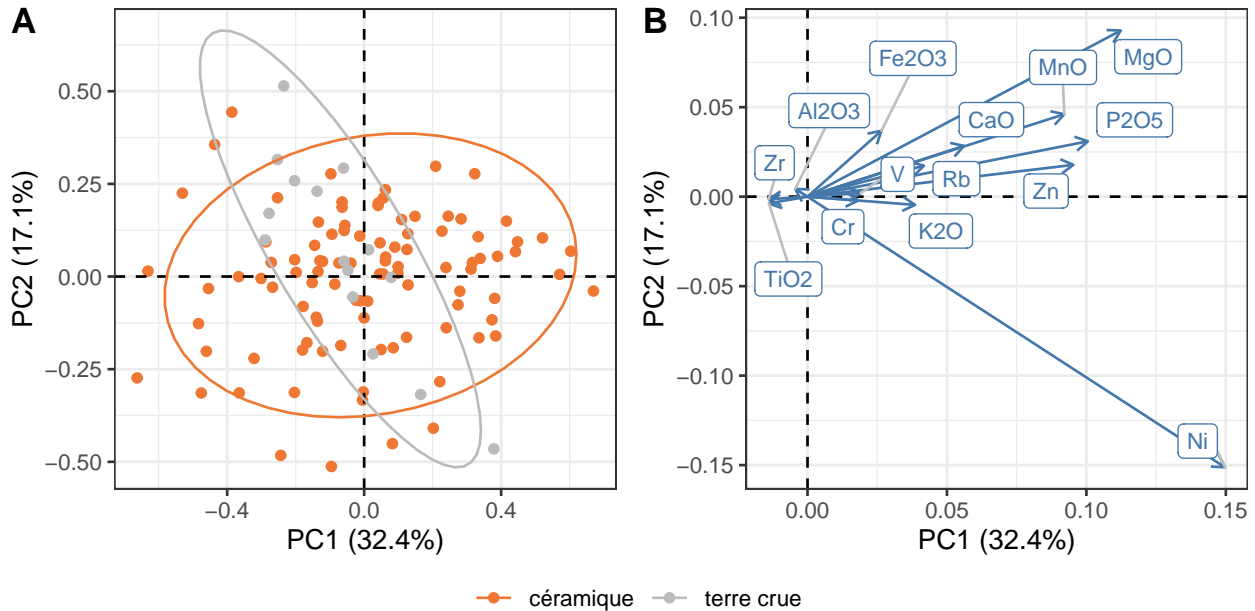


FIGURE 8 – résultats de l’ACP centrée et non réduite des compositions de l’ensemble du corpus après transformation (ALR) en utilisant SiO_2 comme dénominateur. (A) projection du nuage des individus ; (B) projection des variables.

Buxeda i Garrigós (1999) a en effet montré que l’usage de la transformation additive permet de s’affranchir de certaines perturbations par un choix judicieux du composé utilisé comme dénominateur de la transformation : en choisissant un composé qui n’est pas directement perturbé. Ici, la plus faible valeur v_m/τ_j est obtenue pour le silicium, qui impose une variabilité de l’ordre de 14 % (tab. 3). Une ACP centrée et non réduite de l’ensemble des données, dont on a écarté les composés précédemment identifiés et après une transformation additive en utilisant le composé SiO_2 au dénominateur, illustre bien qu’il n’est pas possible de distinguer les compositions des terres crues et des céramiques du Mas de Moreno une fois isolés les problèmes d’altération (fig. 8).

4 Conclusion

L’impact du milieu, et notamment de la nature des sols, doit être pris en compte comme source de perturbation des compositions élémentaires. Les processus intervenant après l’abandon des artefacts, notamment liés aux mécanismes de pédogenèse, n’affectent pas argiles et céramiques de la même façon. L’existence d’une altération différentielle en fonction de la nature des matériaux invite pour le moins à la prudence quant à l’application stricte du postulat de provenance lorsqu’il s’agit de comparer des matériaux archéologiques et géologiques.

L’usage d’une méthodologie appropriée pour le traitement des données de composition, notamment les concepts et outils développés depuis les premiers travaux de J. Aitchison (1986), permet d’identifier correctement les processus en jeu et ainsi de s’en affranchir en partie.

5 Remerciements

La présente étude a reçu un soutien financier de l’État géré par l’Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d’avenir portant la référence ANR-10-LABX-52.

Les auteurs tiennent à remercier Alexis Gorgues (UMR 5607 Institut Ausonius) et José Antonio Benavente (Consortio Patrimonio Ibérico de Aragón) pour l'accès au matériel archéologique, ainsi que Valérie Merle (UMR 5138 ArAr) qui a réalisé l'ensemble des analyses WDXRF.

6 Bibliographie

- Aitchison, J., 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Chapman and Hall, Londres, UK ; New York, USA.
- Aitchison, J., 1989. Measures of location of compositional data sets. *Mathematical Geology*, 21, 7, 787-790. DOI: 10.1007/BF00893322.
- Aitchison, J., 1997. The one-hour course in compositional data analysis or compositional data analysis is simple. Dans Pawlowsky-Glahn, V. (dir.). *IAMG'97*. International Center for Numerical Methods in Engineering (CIMNE), Barcelona, 3-35.
- Aitchison, J., 1999. Logratios and natural laws in compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 31, 563-589. DOI: 10.1023/A:1007568008032.
- Aitchison, J. Barceló-Vidal, C. et Pawlowsky-Glahn, V., 2002. Some comments on compositional data analysis in archaeometry, in particular the fallacies in Tangri and Wright's dismissal of logratio analysis. *Archaeometry*, 44, 2, 295-304. DOI: 10.1111/1475-4754.t01-1-00061.
- Aitchison, J. Barceló-Vidal, C. Martín-Fernández, J. A. et Pawlowsky-Glahn, V., 2000. Logratio Analysis and Compositional Distance. *Mathematical Geology*, 32, 3, 271-275.
- Aitchison, J. et J. Egozcue, J., 2005. Compositional Data Analysis: Where Are We and Where Should We Be Heading? *Mathematical Geology*, 37, 7, 829-850. DOI: 10.1007/s11004-005-7383-7.
- Akima, H. et Gebhardt, A., 2016. *akima: Interpolation of Irregularly and Regularly Spaced Data*. R package version 0.6-2. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=akima>.
- Bache, S. M. et Wickham, H., 2014. *magrittr: A Forward-Pipe Operator for R*. R package version 1.5. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=magrittr>.
- Baxter, M. J., 2006. A Review of Supervised and Unsupervised Pattern Recognition in Archaeometry. *Archaeometry*, 48, 4, 671-694. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2006.00280.x.
- Baxter, M. J. et Freestone, I. C., 2006. Log-ratio Compositional Data Analysis in Archaeometry. *Archaeometry*, 48, 3, 511-531. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2006.00270.x.
- Beier, T. et Mommsen, H., 1994. Modified Mahalanobis Filters for Grouping Pottery by Chemical Composition. *Archaeometry*, 36, 2, 287-306. DOI: 10.1111/j.1475-4754.1994.tb00971.x.
- Buxeda i Garrigós, J., 1999. Alteration and Contamination of Archaeological Ceramics: The Perturbation Problem. *Journal of Archaeological Science*, 26, 3, 295-313. DOI: 10.1006/jasc.1998.0390.
- Buxeda i Garrigós, J. Cau Ontiveros, M. A. et Kilikoglou, V., 2003. Chemical Variability in Clays and Pottery from a Traditional Cooking Pot Production Village: Testing Assumptions in Pereruela. *Archaeometry*, 45, 1, 1-17. DOI: 10.1111/1475-4754.00093.
- Buxeda i Garrigós, J. Kilikoglou, V. et Day, P. M., 2001. Chemical and Mineralogical Alteration of Ceramics from a Late Bronze Age Kiln at Kommos, Crete: The Effect on the Formation of a Reference Group. *Archaeometry*, 43, 3, 349-371. DOI: 10.1111/1475-4754.00021.
- Buxeda i Garrigós, J. Mommsen, H. et Tzolakidou, A., 2002. Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction. *Archaeometry*, 44, 2, 187-198. DOI: 10.1111/1475-4754.t01-1-00052.
- Casas-Sainz, A. et de Vicente, p., G., 2009. On the tectonic origin of Iberian topography. *Tectonophysics*, 474, 1-2, 214-235. DOI: 10.1016/j.tecto.2009.01.030.
- Chesworth, W., 2008. *Encyclopedia of soil science*. Springer, Berlin.
- Cogswell, J. Neff, H. et Glascock, M., 1996. The Effect of Firing Temperature on the Elemental Characterization of Pottery. *Journal of Archaeological Science*, 23, 2, 283-287. DOI: 10.1006/jasc.1996.0026.

- Cojan, M. et Renard, I., 2006 (seconde édition). *Sédimentologie*. Dunod, Paris.
- Corrie, S. L. et Kohn, M. J., 2008. Trace-element distributions in silicates during prograde metamorphic reactions: Implications for monazite formation. *Journal of Metamorphic Geology*, 26, 4, 451-464. DOI: 10.1111/j.1525-1314.2008.00769.x.
- Cortés, J. A., 2009. On the Harker Variation Diagrams; A Comment on « The Statistical Analysis of Compositional Data. Where Are We and Where Should We Be Heading? » By Aitchison and Egozcue (2005). *Mathematical Geosciences*, 41, 7, 817-828. DOI: 10.1007/s11004-009-9222-8.
- de Vries, A. et Ripley, B. D., 2016. *ggdendro: Create Dendrograms and Tree Diagrams Using 'ggplot2'*. R package version 0.1-20. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=ggdendro>.
- Egozcue, J. J. Pawlowsky-Glahn, V. Mateu-Figueras, G. et Barceló-Vidal, C., 2003. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. *Mathematical Geology*, 35, 3, 279-300.
- Filzmoser, P. Hron, K. et Reimann, C., 2009. Univariate statistical analysis of environmental (compositional) data: Problems and possibilities. *Science of The Total Environment*, 407, 23, 6100-6108. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.08.008.
- Frerebeau, N., 2015a. *WDXRF analysis of Iberian potsherds from the Late Iron Age*. Version 1. Zenodo. Disponible sur: <https://doi.org/10.5281/zenodo.2594968>. DOI: 10.5281/zenodo.2594968.
- Frerebeau, N., 2015b. *WDXRF analysis of Iberian unfired potsherds from the Late Iron Age*. Version 1. Zenodo. Disponible sur: <https://doi.org/10.5281/zenodo.1414297>. DOI: 10.5281/zenodo.1414297.
- Frerebeau, N., 2019. *khroma: Colour Schemes for Archaeological Data Visualization*. R package version 1.1.0. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=khroma>. DOI: 10.5281/zenodo.1472077.
- Frerebeau, N. et Sacilotto, C., 2017. On some Iberian unfired pottery sherds from the Late Iron Age (second century BC). Dans Gorgues, A., Rebay-Salisbury, K. et Salisbury, R. B. (dir.). *Material Chains in Late Prehistoric Europe and the Mediterranean , Space and Technologies of Production*. Ausonius Éditions, Bordeaux, 157-169.
- Garcia-Castellanos, D. Vergés, J. Gaspar-Escribano, J. et Cloetingh, S., 2003. Interplay between tectonics, climate, and fluvial transport during the Cenozoic evolution of the Ebro Basin (NE Iberia): Tectonics, Climate and Drainage. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108, B7. DOI: 10.1029/2002JB002073.
- Gibbons, W. et Moreno, T. (dir.), 2002. *The geology of Spain*. The Geological Society, Londres.
- Golitko, M. Dudgeon, J. V. Neff, H. et Terrell, J. E., 2012. Identification of Post-Depositional Chemical Alteration of Ceramics From the North Coast of Papua New Guinea (Sanduan province) by Time-of-Flight-Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ToF-LA-ICP-MS). *Archaeometry*, 54, 1, 80-100. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2011.00612.x.
- Gorgues, A. et Benavente Serrano, J. A., 2007. Les ateliers de potiers de Foz-Calanda (Teruel) aux IIe-Ier siècles avant notre ère. *Mélanges de la Casa de Velázquez*, 37, 1, 295-312.
- Gorgues, A. et Benavente Serrano, J. A., 2012. Organisation du travail et technologie potière dans les ateliers ibériques tardifs du Mas de Moreno (Foz-Calanda, Teruel) : bilan provisoire des recherches (2005-2011). Dans. *Actas del II Congreso Internacional (Alcañiz-Tivissa, 16-19 de noviembre de 2011)*. Institut Català d'Arqueologia Clàssica, Tarragona, 273-290.
- Hamilton, N. E. et Ferry, M., 2018. ggtern: Ternary Diagrams Using ggplot2. *Journal of Statistical Software, Code Snippets*, 87, 3, 1-17. DOI: 10.18637/jss.v087.c03.
- Higuera Arnal, A., 1981. *Geografía de Aragon*. Guara editorial, Saragosse.
- Hron, K. et Kubáček, L., 2011. Statistical properties of the total variation estimator for compositional data. *Metrika*, 74, 2, 221-230. DOI: 10.1007/s00184-010-0299-3.
- IGME (dir.), 1972. *Tortosa*. Mapa de rocas industriales. Echelle 1:200000. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

- IGME (dir.), 1974. *Calanda*. Mapa geológico de España. Echelle 1:50000. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Jones, A., Montanarella, L. et Jones, R. (dir.), 2005. *Soil atlas of Europe*. European Commission, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- Lê, S. Josse, J. et Husson, F., 2008. FactoMineR: A Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 25, 1, 1-18. DOI: 10.18637/jss.v025.i01.
- Meunier, A., 2002. *Argiles*. GB Science Publisher, Paris.
- Neff, H. Cogswell, J. W. et Ross, L. M. J., 2003. Supplementing Bulk Chemistry in Archaeological Ceramic Provenance Investigations. Dans van Zelst, L. (dir.). *Patterns and process: A Festschrift in honor of Dr. Edward V. Sayre*. Smithsonian Center for Materials Research and Education, Suitland, MD, 201-224.
- Noll, W., 1991. *Alte Keramiken und ihre Pigment Studien zu Material und Technologie*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Overstreet, W. C., 1967. *The Geologic Occurrence of Monazite*. United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- Pawlowsky-Glahn, V. et Buccianti, A. (dir.), 2011. *Compositional data analysis: Theory and applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- Pawlowsky-Glahn, V. et Egozcue, J. J., 2001. Geometric approach to statistical analysis on the simplex. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 15, 5, 384-398. DOI: 10.1007/s004770100077.
- Picon, M., 1976. Remarques préliminaires sur deux types d'altération de la composition chimique des céramiques au cours du temps. *Figlima*, 1, 159-166.
- Picon, M., 1985. Un exemple de pollution aux dimensions kilométriques : la fixation du baryum par les céramiques. *Revue d'Archéométrie*, 9, 27-29.
- Picon, M., 1991. Quelques Observations Complémentaires Sur Les Altérations de Composition Des Céramiques Au Cours Du Temps : Cas de Quelques Alcalins et Alcalino-Terreux. *Revue d'Archéométrie*, 15, 117-122.
- Rathossi, C. Pontikes, Y. et Tsolis-Katagas, P., 2010. Mineralogical differences between ancient sherds and experimental ceramics: Indices for firing conditions and post-burial alteration. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, XLIII, 856-865.
- R Core Team, 2018. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna.
- Schwedt, A. et Mommsen, H., 2007. On the Influence of Drying and Firing of Clay on the Formation of Trace Element Concentration Profiles Within Pottery. *Archaeometry*, 49, 3, 495-509. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2007.00316.x.
- Schwedt, A. Mommsen, H. et Zacharias, N., 2004. Post-Depositional Elemental Alterations in Pottery: Neutron Activation Analyses of Surface and Core Samples. *Archaeometry*, 46, 1, 85-101. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2004.00145.x.
- Schwedt, A. Mommsen, H. Zacharias, N. et Buxeda i Garrigós, J., 2006. Analcime Crystallization and Compositional Profiles to Detect Post-depositional Alterations in Archaeological Pottery. *Archaeometry*, 48, 2, 237-251. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2006.00254.x.
- Secco, M. Maritan, L. Mazzoli, C. Lampronti, G. I. Zorzi, F. Nodari, L. Russo, U. et Mattioli, S. P., 2011. Alteration Processes of Pottery in Lagoon-like Environments. *Archaeometry*, 53, 4, 809-829. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2010.00571.x.
- Sillanpää, M., 1979. *Trace elements in soils and agriculture*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma.

- Slowikowski, K., 2018. *ggrepel: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with 'ggplot2'*. R package version 0.8.0. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=ggrepel>.
- Templ, M. Hron, K. et Filzmoser, P., 2011. *robCompositions: an R-package for robust statistical analysis of compositional data*. John Wiley; Sons.
- Tunesi, S. Poggi, V. et Gessa, C., 1999. Phosphate adsorption and precipitation in calcareous soils: The role of calcium ions in solution and carbonate minerals. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 53, 219-227. DOI: 10.1023/A:1009709005147.
- van den Boogaart, K. G. et Tolosana-Delgado, R., 2013. *Analyzing Compositional Data with R*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-36809-7.
- van den Boogaart, K. G. Tolosana-Delgado, R. et Bren, M., 2018. *compositions: Compositional Data Analysis*. R package version 1.40-2. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=compositions>.
- Venables, W. N. et Ripley, B. D., 2002 (Fourth). *Modern Applied Statistics with S*. Springer, New York.
- Weigand, P. C. Harbottle, G. et Sayre, E., 1977. Turquoise Sources and Source Analysis: Mesoamerica and the Southwestern U.S.A. Dans Ericson, J. et Earle, T. K. (dir.). *Exchange Systems in Prehistory*. Academic Press, New York, NY, 15-34.
- Wickham, H., 2016. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York.
- Wickham, H. François, R. Henry, L. et Müller, K., 2019. *dplyr: A Grammar of Data Manipulation*. R package version 0.8.0.1. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=dplyr>.
- Wickham, H. et Henry, L., 2019. *tidyr: Easily Tidy Data with 'spread()' and 'gather()' Functions*. R package version 0.8.3. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=tidyr>.
- Widemann, F., 1984. Problèmes d'origine : échantillonnage, groupes de références. Dans Hackens, T. et Schvoerer, M. (dir.). *Datation-caractérisation des céramiques anciennes*. Éditions du CNRS, Paris, 407-423.
- Wilke, C. O., 2019. *cowplot: Streamlined Plot Theme and Plot Annotations for 'ggplot2'*. R package version 0.9.4. Disponible sur: <https://CRAN.R-project.org/package=cowplot>.
- Zhu, X. K. et O'Nions, R. K., 1999. Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high temperature thermochronology: A case study from the Lewisian terrain. *Earth and Planetary Science Letters*, 171, 2, 209-220. DOI: 10.1016/S0012-821X(99)00146-6.

Colophon

Généré le 2019-10-15 13:37:15 avec l'environnement de calcul et les dépendances suivants:

```
#> R version 3.6.0 (2019-04-26)
#> Platform: x86_64-pc-linux-gnu (64-bit)
#> Running under: Ubuntu 18.04.2 LTS
#>
#> Matrix products: default
#> BLAS: /usr/lib/x86_64-linux-gnu/blas/libblas.so.3.7.1
#> LAPACK: /usr/lib/x86_64-linux-gnu/lapack/liblapack.so.3.7.1
#>
#> locale:
#> [1] LC_CTYPE=fr_FR.UTF-8 LC_NUMERIC=C
#> [3] LC_TIME=fr_FR.UTF-8 LC_COLLATE=fr_FR.UTF-8
#> [5] LC_MONETARY=fr_FR.UTF-8 LC_MESSAGES=fr_FR.UTF-8
#> [7] LC_PAPER=fr_FR.UTF-8 LC_NAME=C
#> [9] LC_ADDRESS=C LC_TELEPHONE=C
#> [11] LC_MEASUREMENT=fr_FR.UTF-8 LC_IDENTIFICATION=C
#>
#> attached base packages:
#> [1] stats graphics grDevices utils datasets methods base
#>
#> other attached packages:
#> [1] magrittr_1.5
#>
#> loaded via a namespace (and not attached):
#> [1] colorspace_1.4-1 ellipsis_0.3.0 class_7.3-15
#> [4] modeltools_0.2-22 rio_0.5.16 mclust_5.4.5
#> [7] pls_2.7-1 ggdendro_0.1-20 rstudioapi_0.10
#> [10] cvTools_0.3.2 ggrepel_0.8.1 flexmix_2.3-15
#> [13] mvtnorm_1.0-11 ranger_0.11.2 xml2_1.2.2
#> [16] splines_3.6.0 leaps_3.0 sROC_0.1-2
#> [19] robustbase_0.93-5 knitr_1.25 zeallot_0.1.0
#> [22] ggtern_3.1.0 robCompositions_2.1.0 cluster_2.0.9
#> [25] kernlab_0.9-27 png_0.1-7 latex2exp_0.4.0
#> [28] rrcov_1.4-7 readr_1.3.1 compiler_3.6.0
#> [31] httr_1.4.1 backports_1.1.4 assertthat_0.2.1
#> [34] Matrix_1.2-17 lazyeval_0.2.2 htmltools_0.3.6
#> [37] tools_3.6.0 gtable_0.3.0 glue_1.3.1
#> [40] dplyr_0.8.3 FactoMineR_1.42 Rcpp_1.0.2
#> [43] carData_3.0-2 cellranger_1.1.0 vctr_0.2.0
#> [46] zCompositions_1.3.2-1 fpc_2.2-3 lmtest_0.9-37
#> [49] tensorA_0.36.1 xfun_0.9 laeken_0.5.0
#> [52] stringr_1.4.0 proto_1.0.0 openxlsx_4.1.0.1
#> [55] rvest_0.3.4 akima_0.6-2 lifecycle_0.1.0
#> [58] DEoptimR_1.0-8 MASS_7.3-51.4 zoo_1.8-6
#> [61] scales_1.0.0 VIM_4.8.0 hms_0.5.1
#> [64] parallel_3.6.0 RColorBrewer_1.1-2 yaml_2.2.0
#> [67] curl_4.2 khroma_1.2.0 gridExtra_2.3
#> [70] NADA_1.6-1 ggplot2_3.2.1 reshape_0.8.8
#> [73] stringi_1.4.3 pcaPP_1.9-73 e1071_1.7-2
#> [76] energy_1.7-6 boot_1.3-22 zip_2.0.4
#> [79] truncnorm_1.0-8 rlang_0.4.0 pkgconfig_2.0.3
```

```
#> [82] compositions_1.40-2   prabclus_2.3-1       evaluate_0.14
#> [85] lattice_0.20-38      purrr_0.3.2          labeling_0.3
#> [88] cowplot_1.0.0        tidyselect_0.2.5     GGally_1.4.0
#> [91] plyr_1.8.4           bookdown_0.13        R6_2.4.0
#> [94] pillar_1.4.2         haven_2.1.1          foreign_0.8-70
#> [97] scatterplot3d_0.3-41 survival_2.43-3      abind_1.4-5
#> [100] sp_1.3-1             nnet_7.3-12         tibble_2.1.3
#> [103] bayesm_3.1-3        crayon_1.3.4         car_3.0-3
#> [106] rmarkdown_1.15      grid_3.6.0           readxl_1.3.1
#> [109] data.table_1.12.2   forcats_0.4.0       flashClust_1.01-2
#> [112] vcd_1.4-4           digest_0.6.21       diptest_0.75-7
#> [115] webshot_0.5.1       tidyr_1.0.0         stats4_3.6.0
#> [118] munsell_0.5.0       viridisLite_0.3.0   kableExtra_1.1.0
```