



HAL
open science

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 siècles avant J.-C.)

Nicolas Frerebeau, Ayed Ben Amara, Nadia Cantin

► **To cite this version:**

Nicolas Frerebeau, Ayed Ben Amara, Nadia Cantin. 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 siècles avant J.-C.). *Archeosciences, revue d'Archéométrie*, 2020, 44 (1), pp.33-50. 10.4000/archeosciences.7220 . hal-02877413

HAL Id: hal-02877413

<https://hal.science/hal-02877413>

Submitted on 28 Nov 2023

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.

Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (Teruel, Espagne; II^e-I^{er} siècles avant J.-C.)

Alterations of ceramic materials: compositional data analysis of an Iberian workshop (Teruel, Spain; 2nd-1st c. BC)

Nicolas FREREBEAU^{a,b}, Ayed BEN AMARA^a et Nadia CANTIN^a

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. 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 géochimiques 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 et d'éviter des biais taphonomiques, 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.

Abstract: *A common approach in provenance studies of ceramic materials is to compare the elemental composition of raw materials with that of archaeological artefacts. However, alteration problems remain neglected. This study thus proposes a first comparison between ceramic materials and unfired potsherds found in the same archaeological context from the late Iron Age. Our results highlight the importance of proper analysis of compositional data and the relevance of the methodological advances following J. Aitchison's (1986) work. This approach makes it possible to identify post-depositional processes, such as those related to pedogenesis, that do not affect clays and ceramics in the same way. Differential alteration depending on the nature of the materials suggests caution in the strict application of the provenance postulate when comparing archaeological and geological materials.*

Mots clés : altération, argiles, céramiques, données de composition, provenance, taphonomie.

Keywords: *alteration, clay, ceramics, compositional data, provenance, taphonomy.*

^a IRAMAT-CRP2A (UMR 5060, CNRS – Université Bordeaux Montaigne), Maison de l'Archéologie, Université Bordeaux Montaigne, Domaine Universitaire, F-33607 Pessac cedex

^b Laboratoire de Mathématiques Jean Leray (UMR 6629, CNRS – Université de Nantes), 2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes cedex 3

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.

La résolution de la réponse apportée dans le cas des études de provenance 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) :

$$var_t = var_n + var_e + var_a$$

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) :

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

Le cas spécifique des problèmes d'altération des matières céramiques est documenté depuis la fin des années 1970 (voir entre autres : Picon, 1976; Echallier, 1984; Picon, 1985; Picon, 1991; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2001; Buxeda i Garrigós *et al.*, 2002; Schwedt *et al.*, 2004; Schwedt *et al.*, 2006; Rathossi *et al.*, 2010; Secco *et al.*, 2011; Golitko *et al.*, 2012) mais demeure, nous semble-t-il, relativement peu pris en compte dans les études de provenance. Ceci à plus forte raison lorsque les compositions élémentaires de matériaux céramiques sont comparées à celles de matières argileuses en vue d'identifier des sources de matières premières.

La présente étude a ainsi pour objectif de comparer les compositions entre des matériaux céramiques et des tessons

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.

non cuits retrouvés dans un même contexte archéologique de la fin de l'âge du Fer. Il s'agit ici de discuter la nature et l'usage de l'analogie entre des céramiques archéologiques et des matières premières argileuses dans la perspective d'une étude de provenance.

Aussi, nous attacherons-nous 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).

2. 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 (figure 1). 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. L'exploration du site entre 2005 et 2015 par l'équipe dirigée par A. Gorgues (UMR 5607 Institut Ausonius) et José Antonio Benavente Serrano (Taller de Arqueología de Alcañiz) a permis la mise au jour de près d'une dizaine de structures de cuisson (Gorgues & Benavente Serrano, 2007).

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 1^{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).

Les productions de l'atelier correspondent à la céramique ibérique dite à « pâte claire ». Il s'agit de la catégorie la plus typique de la céramique ibérique, avec cette particularité qu'à la régionalisation des répertoires stylistiques, répond la forte homogénéité technique des procédés de fabrication. Cette appellation désigne une production façonnée au tour, présentant des pâtes compactes, sans élément visible à l'œil nu et réputées cuites à haute température en atmosphère

oxydante (Tarradell & Sanmarti, 1980 ; équivalent à la céramique cuite en atmosphère oxydante de la classe A de la typologie proposée par Mata & Bonet, 1992).

Environnement géologique (Bas-Aragon)

L'atelier du Mas de Moreno repose sur les dépôts fluviaux quaternaires du fond de la vallée du Guadalopillo, couvrant les dépôts néogènes affleurant abondamment dans le secteur (figure 1 ; 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 (IGME, 1974 ; Higuera Arnal, 1981). 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).

3. MÉTHODES

Échantillonnage

Au sein des productions de l'atelier, l'échantillonnage de 99 céramiques a été réalisé dans une double perspective : diachronique et synchronique. En effet, une première synthèse archéologique de l'atelier a mis en évidence trois phases

2. L'oscillation thermique annuelle moyenne est de l'ordre de 20 °C, 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).

d'activité qui se succèdent, marquées par les réorganisations successives de l'espace productif et l'apparition d'éléments de tradition romaine (Gorgues & Benavente Serrano, 2007 ; Gorgues & Benavente Serrano, 2012). Les unités stratigraphiques sélectionnées (regroupées en trois ensembles) pour l'échantillonnage couvrent ainsi l'intégralité de la période d'activité de l'atelier (figure 2 ; tableau 1).

Enfin, bien que la céramique ibérique dite « à pâte claire » présente une grande homogénéité technique, indépendamment du type d'objet (supra), l'échantillonnage a été conduit de telle sorte que tous les types d'objets produits dans l'atelier soient intégrés à l'étude (céramique fine et commune, peinte ou non, vases de stockage et pesons). Les formes non ibériques apparaissant à la fin de la période d'activité de l'atelier ont également été intégrées à l'étude : ces dernières ne font en effet pas l'objet d'une production distincte au sein de l'atelier, mais sont conjointes aux éléments ibériques qui persistent.

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, 15 fragments ont été étudiés ici, en complément du corpus de céramiques. Tous appartiennent à l'ensemble 2. 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 été retrouvés. Ces tessons ont permis d'identifier plusieurs formes : petites coupes (dont deux présentent un décor peint), *kalathoi* et jarres de stockage.

Le lecteur trouvera l'attribution stratigraphique et typologique de chaque échantillon dans Frerebeau (2015a ; 2015b).

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 (à l'exception des tessons non cuits pour lesquels les remontages étaient impossibles). De plus, une attention particulière a été portée au risque de pollution liée au traitement du matériel après sa mise au jour, en écartant systématiquement les tessons ayant été recollés ou ayant subi un quelconque traitement chimique.

Méthodologie

Fluorescence des rayons X en dispersion de longueur d'onde

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

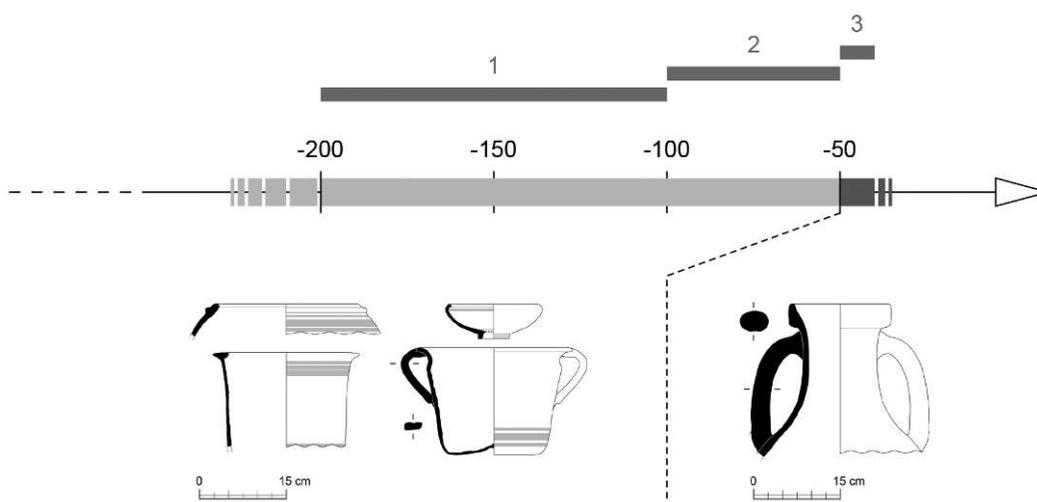


Figure 2 : Synthèse chronologique de l'échantillonnage au sein des productions du Mas de Moreno (Foz-Calanda, Teruel, Espagne). L'étendue des trois ensembles étudiés correspond aux deux grandes phases de fonctionnement de l'atelier : une production pleinement ibérique à laquelle succède, au milieu du premier siècle avant J.-C., l'apparition d'éléments de tradition romaine.

Figure 2: Chronological overview of the sampling in the Mas de Moreno productions (Foz-Calanda, Teruel, Spain). The range of the three sets corresponds to the two main phases of the workshop's activity: a fully Iberian production followed by the appearance of elements of Roman tradition in the middle of the first century BC.

Matériau	Ensemble	Chronologie	US	NR	NMI	N
céramique	1	II ^e siècle av. J.-C.	12138	*	*	2
			12212	2190	251	30
	2	première moitié du I ^{er} siècle av. J.-C.	15205	1973	339	15
			15227	1614	202	22
	3	50-30 av. J.-C.	13138	*	*	2
			13169	*	*	15
21041			*	*	13	
terre crue	2	première moitié du I ^{er} siècle av. J.-C.	15205	359	4	2
			15312	413	6	13

Tableau 1 : Résumé de l'échantillonnage par unité stratigraphique. Décomptes d'après Sacilotto (2011) et Frerebeau & Sacilotto (2017). NR : nombre de fragments; NMI : nombre minimum d'individus; N : effectif de l'échantillonnage; * : étude en cours.

Table 1: Sampling summary by stratigraphic unit. Counts from Sacilotto (2011) and Frerebeau & Sacilotto (2017). NR: number of remains; NMI: minimum number of individuals; N: sample size; *: ongoing study.

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 (la masse

avant broyage étant comprise entre 0,90 et 8,79 g). 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 argon/méthane 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; 2015b).

Microscopie électronique à balayage

L'acquisition des images en microscopie électronique à balayage (MEB) 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 des rayons X en dispersion d'énergie (spectromètre Oxford INCA 300) couplée à l'imagerie par microscopie électronique à balayage. Pour l'ensemble des spectres, le temps mort lors de l'acquisition est de l'ordre de 35 %, pour un nombre de coups moyen par spectre supérieur à 10^6 . 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.

Environnement de calcul

L'ensemble des traitements et analyses statistiques ont été réalisés avec R version 3.6.3 (2020-02-29) (R Core Team, 2020) et des packages complémentaires suivants : akima 0.6.2 (Akima & Gebhardt, 2016), compositions 1.40.5 (van den Boogaart *et al.*, 2018), cowplot 1.0.0 (Wilke, 2019), dplyr 0.8.5 (Wickham *et al.*, 2019), Facto Mine R 2.3 (Lê *et al.*, 2008), gg dendro 0.1.20 (de Vries & Ripley, 2016), ggplot2 3.3.0 (Wickham, 2016), ggrepel 0.8.2 (Slowikowski, 2018), ggtern 3.3.0 (Hamilton & Ferry, 2018), khroma 1.3.0 (Frerebeau, 2019), magrittr 1.5 (Bache & Wickham, 2014), MASS 7.3.51.5 (Venables & Ripley, 2002), robCompositions 2.2.1 (Templ *et al.*, 2011), tidyr 1.0.2 (Wickham & Henry, 2019).

Le code R utilisé est intégralement disponible dans Frerebeau *et al.* (2020)³ et permet de répliquer l'ensemble des résultats présentés ci-après.

Transformation des données de composition

Les données quantitatives obtenues par fluorescence des rayons X 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; Pawłowsky-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 :

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

L'influence de la somme constante au sein de la matrice de covariance se traduit en termes de corrélation si bien que 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).

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

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

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 :

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

Avec :

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

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*).

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

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

3. En ligne à l'adresse : <https://github.com/nfrerebeau/TaphoCeram>.

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 (Pawlowsky-Glahn & Egozcue, 2001 ; Hron & Kubáček, 2011) :

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

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 τ (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) : $\rho_{ij} = \exp(-\tau_{ij}^2/2)$.

La matrice de variation peut être complétée de trois indicateurs supplémentaires, permettant de résumer l'information contenue dans la matrice, décrits par Buxeda i Garrigós (1999) :

- La somme $\tau_{.j}$ 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 $v_m/\tau_{.j}$. 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 de la matrice $\tau_{.j}$. 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*.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Une première approche des données

Les matériaux étudiés, céramiques et tessons non cuits, présentent une forte homogénéité technique, indépendamment des types d'objets considérés. Tous présentent une texture fine, sans dégraissant visible à l'œil nu. La répartition des grains dans la matrice est homogène et les pâtes apparaissent relativement compactes.

La composition minéralogique de la fraction non plastique, telle qu'identifiée par la diffraction des rayons X, est similaire en qualité pour l'ensemble des fragments étudiés. Celle-ci est constituée d'un assemblage de quartz, calcite et dolomite, de feldspaths (calciques et potassiques) et d'hématite, auxquels s'ajoute la présence fortement suspectée d'oxyde de titane (Frerebeau & Sacilotto, 2017).

L'ensemble des échantillons appartient à la catégorie des matériaux riches en calcium (figure 3 ; Noll, 1991). Dans le détail, certaines teneurs présentent des distributions fortement asymétriques et des écarts importants en fonction de la nature du matériau.

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 (tableau 2 ; figure 4A) permet de mettre en évidence trois groupes de variables regroupant (figure 4B) :

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

Des rapports $v_t / \tau_{.j}$ inférieurs à 0,36 sont obtenus pour le lanthane, le cérium, l'yttrium, le strontium, le baryum et le cuivre (tableau 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 (figure 5A et 5B), puis l'ensemble du corpus a été analysé (figure 5C et 5D). En première approximation – les deux premiers axes n'expliquant que 37 % et 21 % de la variance totale, respectivement – il apparaît que la disper-

sion des individus sur le plan principal est majoritairement le fait des éléments précédemment identifiés : le strontium, le baryum, le lanthane, le cuivre et le cérium (tableau 4).

Une analyse multivariée de la variance (MANOVA) des compositions transformées (*itr*) en fonction de la nature du matériau permet de confirmer ces observations. Au risque $\alpha = 0,05$ (tableau 5), la fluctuation d'échantillonnage ne suffit pas à expliquer les différences observées.

Des cinq hypothèses initiales pouvant expliquer une variation de composition élémentaire, celle relative à l'utilisation des objets peut d'ores et déjà être écartée, le matériel du Mas de Moreno étant issu d'un contexte productif. Reste donc à explorer d'éventuels changements dans la préparation des pâtes ou de sources de matières premières, 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.

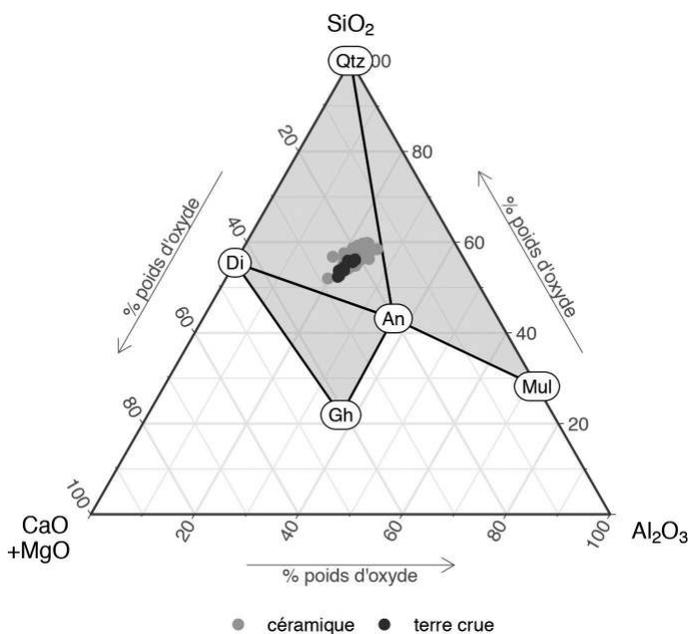


Figure 3 : (Voir planche couleur V) Compositions élémentaires des terres crues et des céramiques dans le système ternaire $(CaO+MgO)-Al_2O_3-SiO_2$. Les trois domaines illustrés correspondent à la classification proposée par Noll (1991 ; de bas en haut et de gauche à droite : céramiques très calciques, céramiques calciques, peu calciques ; Di : diopside ; An : anorthite ; Gh : géhénite ; Mul : mullite ; Qtz : quartz).

Figure 3: (See colour plate V) Compositions of the unfired sherds and ceramics in the ternary system $(CaO+MgO)-Al_2O_3-SiO_2$. The three highlighted domains correspond to the classification proposed by Noll (1991; clockwise: very calcic ceramics, calcic ceramics, low calcium ceramics; Di: diopside; An: anorthite; Gh: gehlenite; Mul: mullite; Qtz: quartz).

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, 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

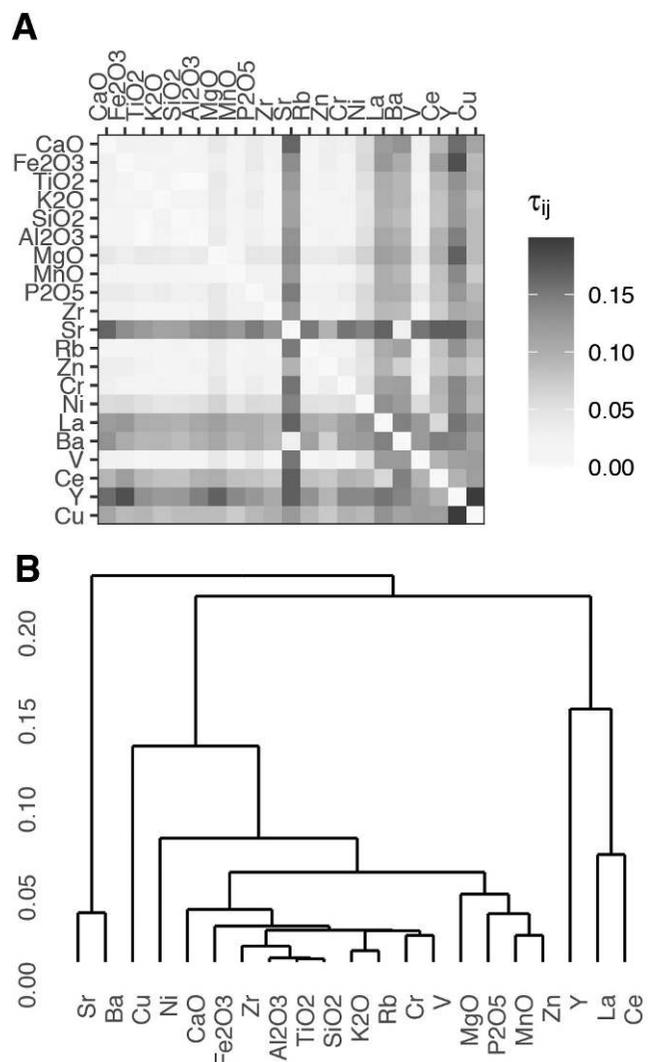


Figure 4 : (Voir planche couleur V) (A) matrice de variation de l'ensemble du corpus (terres crues et céramiques) ; (B) classification des variables obtenue par la méthode d'agglomération de Ward à partir de la matrice de variation utilisée comme matrice de distance. Figure 4: (See colour plate V) (A) variation matrix of the whole dataset (ceramics and unfired sherds) ; (B) hierarchical classification of the variables using the variation matrix as a distance matrix (Ward agglomeration method).

	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	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
Fe ₂ O ₃	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
TiO ₂	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
K ₂ O	0,02	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	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
SiO ₂	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
Al ₂ O ₃	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
P ₂ O ₅	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

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

Table 2: Variation matrix of the whole dataset (unfiredsherds and ceramics).

	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Zr	Sr	Rb	Zn	Cr	Ni	La	Ba	V	Ce	Y	Cu
τ_j	1,18	1,08	0,88	0,87	0,81	0,91	1,26	0,90	1,12	0,90	2,67	0,92	0,88	1,04	1,46	2,28	2,10	1,07	1,92	2,78	2,05
$1-v_m/\tau_j$	0,41	0,36	0,22	0,20	0,14	0,24	0,45	0,23	0,38	0,23	0,74	0,25	0,21	0,33	0,53	0,70	0,67	0,36	0,64	0,75	0,66
τ_j	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98	0,11	0,98	0,98	0,98	0,98	0,65	0,18	0,97	0,54	0,42	0,81

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

Table 3: Summary of the variation matrix of the whole dataset (unfiredsherds and ceramics).

secondaires dans les pores des matrices céramiques ont pu être mises en évidence (figure 6) : il s'agit de carbonates de calcium (probablement de la calcite) et de sulfates de baryum (dont la barytine est la forme la plus vraisemblable).

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 (figure 5) et la faible valeur de l'entrée correspondante dans la matrice de variation ($\tau_{SrBa} = 0,03$; tableau 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). 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).

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 (figure 7; 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 (figure 8).

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 taille des pores.

Les résultats de l'ACP suggèrent que les tessons de terre crue et de céramique forment deux ensembles distincts

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
CaO	4,64	0,42	0,04	0,50	0,16
Fe ₂ O ₃	0,03	0,88	0,17	1,77	0,85
TiO ₂	0,95	0,76	0,12	0,10	1,66
K ₂ O	0,33	0,95	0,04	0,39	6,70
SiO ₂	0,72	0,70	0,25	0,00	1,61
Al ₂ O ₃	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
P ₂ O ₅	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

Tableau 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).

Table 4: Contribution of the variables to the factorial axes (PCA of the CLR-transformed compositions of samples from the SU 15205, 15227 and 15312).

	ddl	Somme des carrés	Moyenne des carrés	F	Pr(>F)
matériau	1	35,1	35,1	21,8	8,63.10 ⁻⁶
résidus	112	181	1,61		

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

Table 5: Result of the multivariate analysis of the variance (MANOVA) of the ILR-transformed compositions with respect to the material (ceramics and unfiredsherds).

(figure 5). La distinction entre les deux ensembles est surtout le fait des alcalino-terreux (strontium et baryum) et du cuivre. Les terres cuites présentent un enrichissement par rapport aux terres crues. 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 discri-

minante linéaire (LDA, $\lambda_{Wilks} = 0,21$; figure 9) 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 et en utilisant les compositions des céramiques comme données d'entraînement.

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.

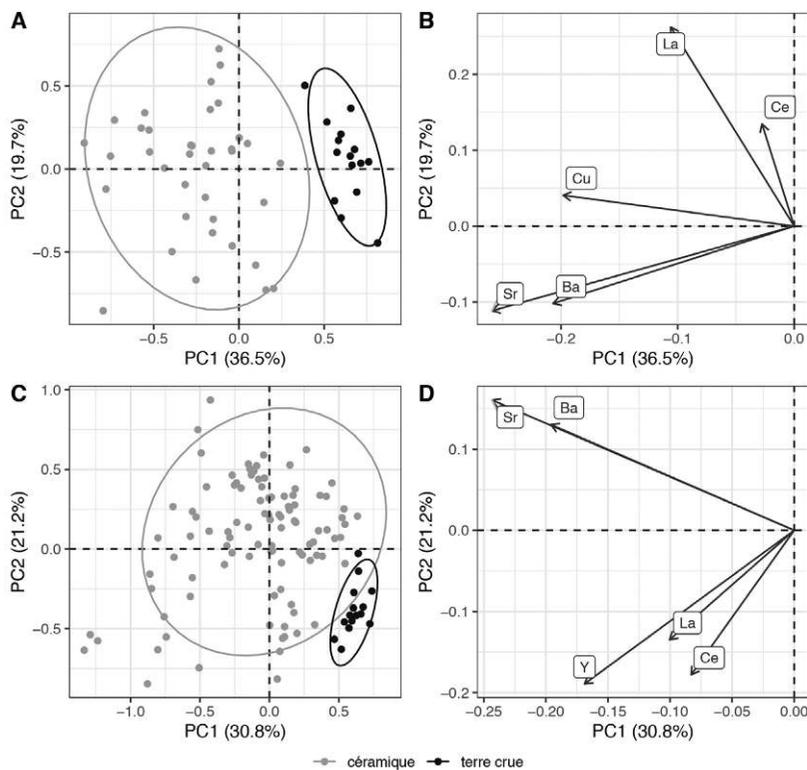


Figure 5 : (Voir planche couleur V) Résultats de l'ACP centrée et non réduite des compositions transformées (CLR). (A) et (B) : projection du nuage des individus et des variables, respectivement, résultant de l'ACP des terres crues et céramiques provenant des US 15205, 15227 et 15312. (C) et (D) projection 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 cinq variables dont les contributions cumulées aux axes 1 et 2 sont les plus élevées sont figurées.

Figure 5: (See colour plate V) Results of the centred and unreduced PCA of the CLR-transformed compositions. (A) and (B): projection of individuals and variables, respectively, resulting from the PCA of unfired sherds and ceramics from SU 15205, 15227 and 15312. (C) and (D) projection of individuals and variables, respectively, resulting from the PCA of the whole dataset. 95% confidence ellipses. For convenience, only the five variables with the highest cumulative contributions to axes 1 and 2 are displayed.

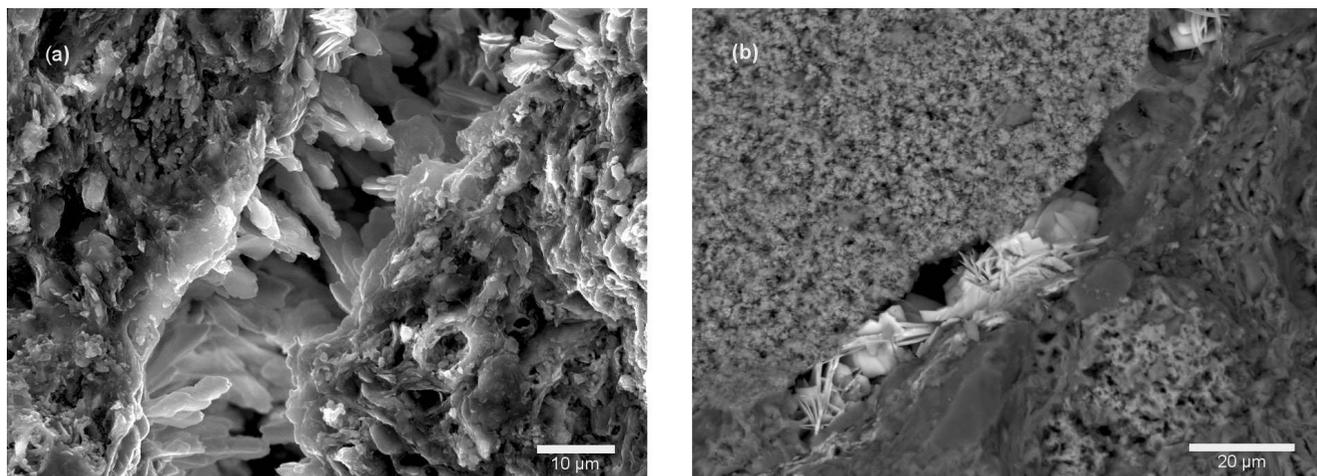


Figure 6 : Cristallisations secondaires dans les pores des matrices céramiques (microscopie électronique à balayage). (A) Cristaux de carbonates de calcium (calcite). Échantillon BDX15033, image en électrons secondaires. (B) Cristaux de sulfates de baryum (barytine). Échantillon BDX15034, image en électrons rétrodiffusés (les cristaux sont bien mis en évidence par le contraste chimique et apparaissent plus clairs).

Figure 6: Secondary crystallizations in ceramic pores (scanning electron microscopy). (A) Calcium carbonate crystals (calcite). Sample BDX15033, secondary electron imagery. (B) Bariumsulphate (barite) crystals. Sample BDX15034, backscattered electron imagery (crystals are well highlighted by chemical contrast and appear brighter).

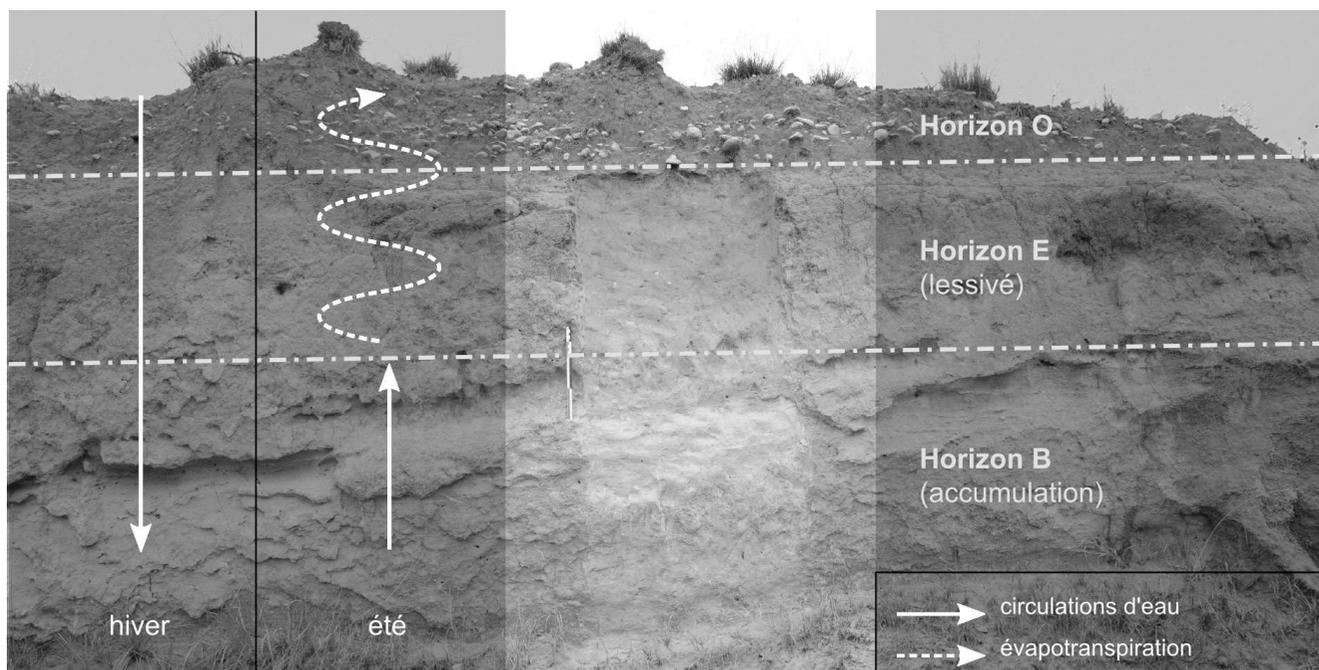


Figure 7 : Profil pédologique typique d'un calcisol à proximité du site du Mas de Moreno (Foz-Calanda, Teruel, Espagne). Au cours de l'hiver, les précipitations entraînent le lessivage des horizons supérieurs. À l'inverse, au cours de l'été, l'importante évapotranspiration entraîne la remontée de sels, 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 7: Typical soil profile of a calcisol near the Mas de Moreno site (Foz-Calanda, Teruel, Spain). During the winter, precipitation causes leaching from the upper horizons. On the other hand, during the summer, the high degree of evapotranspiration leads to the ascent of salts, which accumulate in the B horizon. The accumulation horizon, where alkaline and alkaline earth elements are concentrated, leading to the precipitation of salts, is visible by its whitish tint.

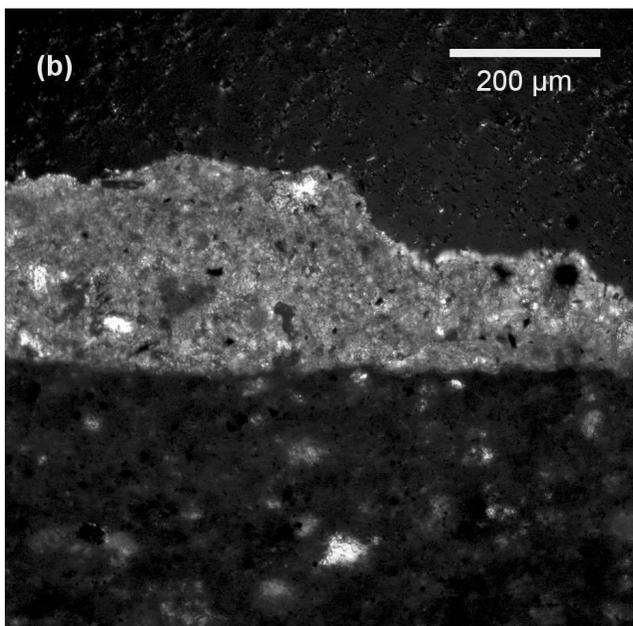
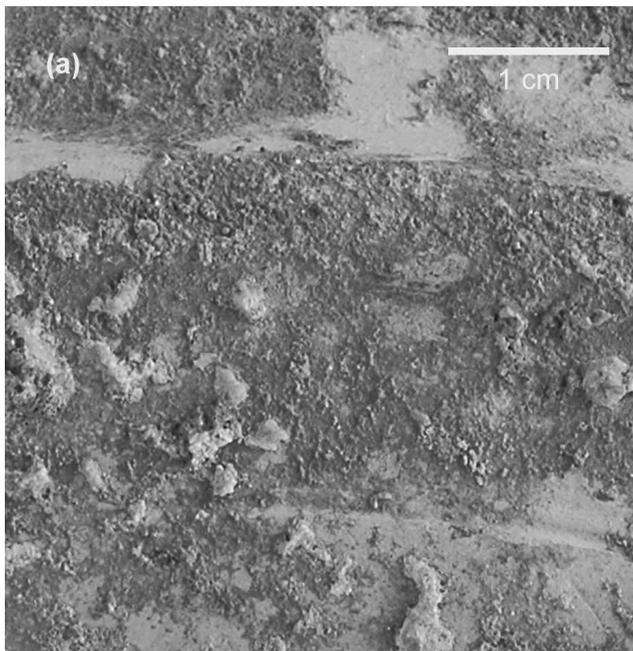


Figure 8 : (A) Détail des concrétions formées à la surface des matériaux céramiques fabriqués au sein de l'atelier du Mas de Moreno (photographie en lumière naturelle; BDX15032); (B) Lame mince d'une section de l'épaisseur d'un vase, la calcite cristallisée en surface est bien identifiable par ses teintes de biréfringence élevées (photographie en lumière transmise, polarisée et analysée; BDX15646).

Figure 8: (A) Detail of the concretions that formed on the surface of the ceramic materials from the Mas de Moreno workshop (photography in natural light; sample BDX15032); (B) Thin section of a vase, the calcite crystallized on the surface is easily distinguished by its high birefringence tints (photography in transmitted, polarized and analyzed light; sample BDX15646).

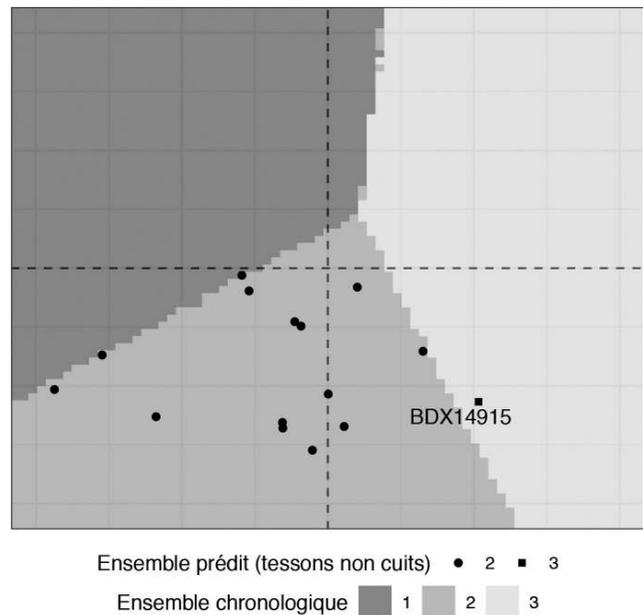


Figure 9 : (Voir planche couleur VI) Résultats de la LDA des compositions de l'ensemble du corpus après transformation (ILR). Le modèle a été construit à partir du corpus des céramiques afin de prédire l'appartenance des tessons non cuits à un ensemble chronologique sur la base de leurs compositions. Une approximation des frontières de décision de la LDA est également figurée, elle a été réalisée à l'aide d'une recherche par grille.

Figure 9: (See colour plate VI) Results of the linear discriminant analysis (LDA) of the ILR-transformed compositions of the whole dataset. The model was constructed from the ceramics compositions in order to predict the membership of unfired sherds in a chronological set. An approximation of the decision boundaries of the LDA is also shown, it was performed by a grid search.

Le cas des terres rares

Des nodules de phosphates de terres rares légères, de quelques micromètres de diamètre, ont pu être identifiés par microscopie électronique. La monazite $(Ce, La)PO_4$ 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 (Zhu & O'Nions, 1999; Corrie & Kohn, 2008). 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 : $\tau_{LaCe} = 0,06$; tableau 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 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 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.

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 matière d'archéologie 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 de s'affranchir du problème de la contrainte de somme constante au sein des données étudiées. 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. Ceci 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

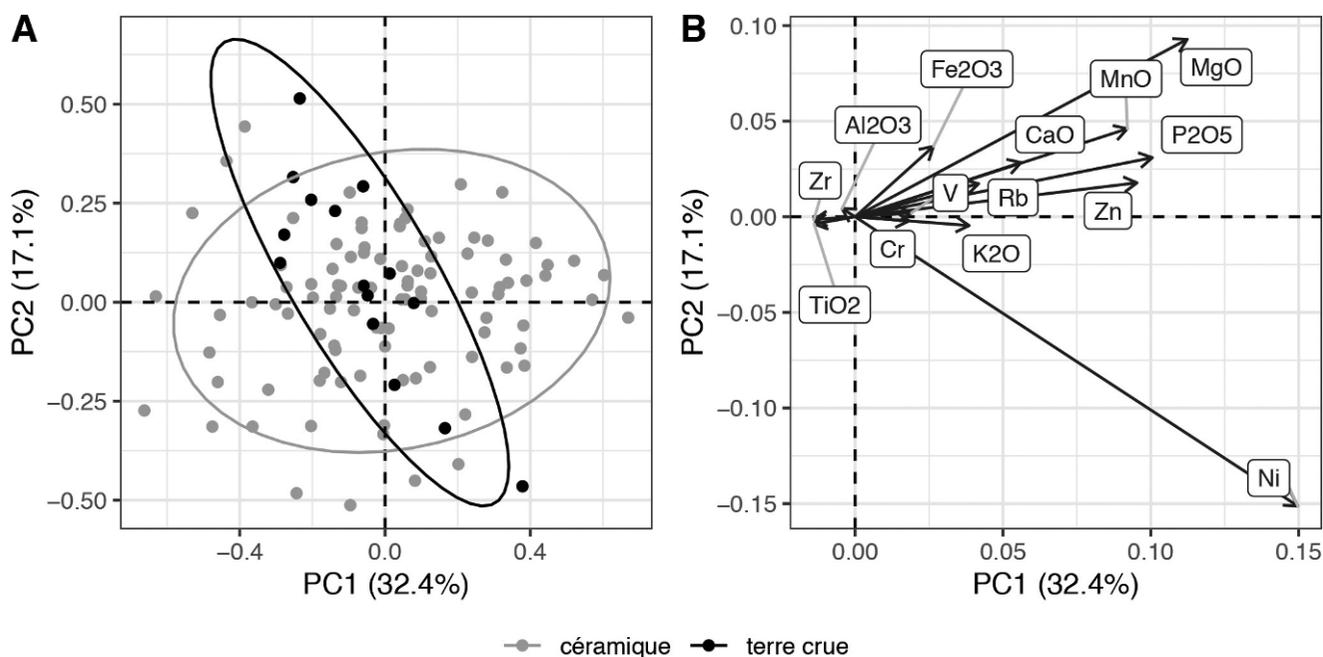


Figure 10 : (Voir planche couleur VI) Résultats de l'ACP centrée et non réduite des compositions de l'ensemble du corpus après transformation (ALR) en utilisant SiO_2 comme dénominateur. (A) projection du nuage des individus; (B) projection des variables.

Figure 10: (See colour plate VI) Results of the centred and un-reduced PCA of the ALR-transformed compositions of the whole dataset using SiO_2 as denominator. (A) projection of the individuals; (B) projection of the variables.

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, et qui apparaît suffisamment robuste pour composer avec les perturbations liées aux matières céramiques anciennes (Aitchison, 1999; Buxeda i Garrigós, 1999).

Nos résultats montrent 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. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Buxeda i Garrigós (1999). Dans le cadre de notre étude, la plus faible valeur $v_m / \tau_{.j}$ est obtenue pour le silicium, qui impose une variabilité de l'ordre de 14 % (tableau 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 (figure 10).

5. CONCLUSION

Cette étude montre, à travers l'analyse de la production de l'atelier ibérique du Mas de Moreno (céramiques et tessons crus), l'impact du milieu, et notamment de la nature et de l'évolution des sols comme source de perturbation des compositions élémentaires. De plus, 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 Aitchison (1986), permet d'éviter des biais taphonomiques. Ainsi, l'étude de la matrice de variation permet d'identifier rapidement les composés affectés et fournit des clés d'interprétation quant aux phénomènes en jeu. De plus, elle permet de choisir un composé qui n'est pas directement perturbé comme dénominateur de la transformation des données de composition, en préalable à la mise en œuvre des méthodes multivariées usuelles.

S'agissant des productions de l'atelier du Mas de Moreno, les problèmes d'altérations et de perturbation des composi-

tions sont désormais bien identifiés et nos résultats montrent qu'il est possible de s'en affranchir. Enfin, loin d'être un cas particulier, l'environnement de l'atelier est caractéristique de la basse vallée de l'Ebre où les formations de surface sont relativement homogènes et dominées par les calcisols. Cette première étude permet donc de poser un cadre méthodologique robuste et ouvre la voie à des investigations élargies en termes d'exploitation des matières premières et de circulation des productions dans la vallée de l'Ebre à la fin du premier millénaire avant notre ère.

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 WD-XRF.

Les auteurs remercient également les deux relecteurs anonymes, dont les remarques et conseils ont permis d'améliorer la présente publication.

Bibliographie

- Aitchison, J., 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*. Monographs on statistics and applied probability. Chapman and Hall, Londres, UK; New York, USA.
- Aitchison, J., 1989. Measures of location of compositional data sets. *Mathematical Geology*, 21, 7: 787-790.
- Aitchison, J., 1997. The one-hour course in compositional data analysis or compositional data analysis simple. In Pawlowsky-Glahn, V. (ed.). IAMG'97. Third annual conference of the International Association for Mathematical Geology. International Center for Numerical Methods in Engineering (CIMNE), Barcelona.
- Aitchison, J., 1999. Log ratios and natural laws in compositional data analysis. *Mathematical Geology*, 31: 563-589.
- Aitchison, J., Barcelo-Vidal, C., Pawlowsky-Glahn, V., 2002. Some comments on compositional data analysis in archaeometry, in particular the fallacies in Tangri and Wright's dismissal of log ratio analysis. *Archaeometry*, 44, 2: 295-304.
- Akima, H., Gebhardt, A., 2016. akima: Interpolation of Irregularly and Regularly Spaced Data. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=akima>.

- Bache, S. M., Wickham, H., 2014. magrittr: A Forward-Pipe Operator for R. URL : <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.
- Baxter, M. J., Freestone, I. C., 2006. Log-ratio Compositional Data Analysis in Archaeometry. *Archaeometry*, 48, 3: 511-531.
- Beier, T., Mommsen, H., 1994. Modified Mahalanobis Filters for Grouping Pottery by Chemical Composition. *Archaeometry*, 36, 2: 287-306.
- Buxeda i Garrigós, J., 1999. Alteration and Contamination of Archaeological Ceramics: The Perturbation Problem. *Journal of Archaeological Science*, 26, 3: 295-313.
- Buxeda i Garrigós, J., Cau Ontiveros, M. A., 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.
- Buxeda i Garrigós, J., Kilikoglou, V., 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.
- Buxeda i Garrigós, J., Mommsen, H., Tsolakidou, 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.
- Chesworth, W., 2008. *Encyclopedia of soil science*. Springer, Berlin.
- Cogswell, J., Neff, H., Glascock, M., 1996. The Effect of Firing Temperature on the Elemental Characterization of Pottery. *Journal of Archaeological Science*, 23, 2: 283-287.
- Cojan, M., Renard, I., 2006. *Sédimentologie*. Dunod, Paris.
- Corrie, S. L., 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.
- de Vries, A., Ripley, B. D., 2016. ggdendro: Create Dendrograms and Tree Diagrams Using 'ggplot2'. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=ggdendro>.
- Echallier, J.-C., 1984. *Éléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques*. Documents d'Archéologie Méridionale numéro spécial 3. Association pour la diffusion de l'archéologie méridionale, Lambesc.
- Egozcue, J. J., Pawłowsky-Glahn, V., Mateu-Figueras, G., Barceló-Vidal, C., 2003. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. *Mathematical Geology*, 35, 3: 279-300.
- Frerebeau, N., 2015a. WDXRF analysis of Iberian pot sherds from the Late Iron Age. Zenodo. URL : <https://doi.org/10.5281/zenodo.2594968>.
- Frerebeau, N., 2015b. WDXRF analysis of Iberian unfired potsherds from the Late Iron Age. Zenodo. URL : <https://doi.org/10.5281/zenodo.1414297>.
- Frerebeau, N., 2019. khroma: Colour Schemes for Archaeological Data Visualization. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=khroma>.
- Frerebeau, N., Ben Amara, A., Cantin, N., 2020. Recueil de données et code R pour « Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (Teruel, Espagne; II^e-I^{er} millénaire avant J.-C.) ». Université Bordeaux Montaigne, Pessac. URL : <https://github.com/nfrerebeau/TaphoCeram>.
- Frerebeau, N., Sacilotto, C., 2017. On some Iberian unfired pottery sherds from the Late Iron Age (second century BC). In Gorgues, A., Rebay-Salisbury, K., Salisbury, R. B. (dir.). *Material Chains in Late Prehistoric Europe and the Mediterranean, Space and Technologies of Production*. Mémoires 48. Ausonius Éditions, Bordeaux.
- Golitko, M., Dudgeon, J. V., Neff, H., 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.
- Gorgues, A., Benavente Serrano, J. A., 2007. Les ateliers de potiers de Foz-Calanda (Teruel) aux II^e-I^{er} siècles avant notre ère. *Mélanges de la Casa de Velázquez*, 37, 1: 295-312.
- Gorgues, A., 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). In Actas del II Congreso Internacional (Alcañiz-Tivissa, 16-19 de noviembre de 2011). Iberosdel Ebro. Documenta. Institut Català d'Arqueologia Clàssica, Tarragona.
- Hamilton, N. E., Ferry, M., 2018. ggtern: Ternary Diagrams Using ggplot2. *Journal of Statistical Software, Code Snippets*, 87, 3: 1-17.
- Higueras Arnal, A., 1981. *Geografía de Aragón*. Guaraeditorial, Saragossa.
- Hron, K., Kubáček, L., 2011. Statistical properties of the total variation estimator for compositional data. *Metrika*, 74, 2: 221-230.
- IGME (dir.), 1972. Tortosa. Mapa de rocas industriales. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- IGME (dir.), 1974. Calanda. Mapageológico de España. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Jones, A., Montanarella, L., Jones, R. (dir.), 2005. Soil atlas of Europe. European Commission, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.

- Lê, S., Josse, J., Husson, F., 2008. Facto Mine R: A Package for Multivariate Analysis. *Journal of Statistical Software*, 25, 1: 1-18.
- Mata, C., Bonet, H., 1992. La cerámica ibérica en sayo de tipología. In *Estudios de arqueología ibérica y romana : homenaje a Enrique Pla Ballester*. Serie de Trabajos Varios 89. Diputación Provincial de Valencia, Valencia.
- Meunier, A., 2002. *Argiles*. GB Science Publisher, Paris.
- Neff, H., Cogswell, J. W., Ross, L. M. J., 2003. Supplementing Bulk Chemistry in Archaeological Ceramic Provenance Investigations. In 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.
- 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*. Geological Survey Professional Paper 530. United States Government Printing Office, Washington, D.C.
- Pawlowsky-Glahn, V., Buccianti, A. (dir.), 2011. *Compositional data analysis: Theory and applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.
- Pawlowsky-Glahn, V., Egozcue, J. J., 2001. Geometric approach to statistical analysis on the simplex. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 15, 5: 384-398.
- 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., 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, 2020. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
- Sacilotto, C., 2011. De l'argile à la terre cuite, le traitement des productions sur un atelier de poteries ibériques à la fin de l'âge du Fer. Étude de l'atelier de potiers du Mas de Moreno (Foz-Calanda, Teruel, Espagne) des II^e et I^{er} siècles avant J.-C. Mémoire de master, Université Bordeaux 3 Michel de Montaigne, Pessac.
- Schwedt, A., 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.
- Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N., 2004. Post-Depositional Elemental Alterations in Pottery: Neutron Activation Analyses of Surface and Core Samples. *Archaeometry*, 46, 1 : 85-101.
- Schwedt, A., Mommsen, H., Zacharias, N., Buxeda i Garrigós, J., 2006. Analcime Crystallization and Compositional Profiles to Detect Post-depositional Alterations in Archaeological Pottery. *Archaeometry*, 48, 2 : 237-251.
- Secco, M., Maritan, L., Mazzoli, C., Lampronti, G. I., Zorzi, F., Nodari, L., Russo, U., Mattioli, S. P., 2011. Alteration Processes of Pottery in Lagoon-like Environments. *Archaeometry*, 53, 4 : 809-829.
- Sillanpää, M., 1979. *Trace elements in soils and agriculture*. FAO Soils Bulletin 17. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma.
- Slowikowski, K., 2018. ggrepel: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with 'ggplot2'. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=ggrepel>.
- Tarradell, M., Sanmarti, E., 1980. L'état actuel des études sur la céramique ibérique. In Lévêque, P., Moret, P. (dir.). *Céramiques hellénistiques et romaines*. Annales Littéraires de l'Université de Besançon 242. Les Belles Lettres, Paris.
- Templ, M., Hron, K., Filzmoser, P., 2011. *robCompositions: an R-package for robust statistical analysis of compositional data*. John Wiley & Sons.
- Tunesi, S., Poggi, V., 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.
- van den Boogaart, K. G., Tolosana-Delgado, R., 2013. *Analyzing Compositional Data with R*. Use R! Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. DOI : 10.1007/978-3-642-36809-7.
- van den Boogaart, K. G., Tolosana-Delgado, R., Bren, M., 2018. *compositions: Compositional Data Analysis*. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=compositions>.
- Venables, W. N., Ripley, B. D., 2002. *Modern Applied Statistics with S*. Springer, New York.
- Weigand, P. C., Harbottle, G., Sayre, E., 1977. Turquoise Sources and Source Analysis: Mesoamerica and the Southwestern U.S.A. In Ericson, J., Earle, T. K. (dir.). *Exchange Systems in Prehistory*. Academic Press, New York, NY.
- Wickham, H., 2016. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York.
- Wickham, H., François, R., Henry, L., Müller, K., 2019. *dplyr: A Grammar of Data Manipulation*. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=dplyr>.

- Wickham, H., Henry, L., 2019. tidy: EasilyTidy Data with 'spread()' and 'gather()' Functions. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=tidy>.
- Widemann, F., 1984. Problèmes d'origine : échantillonnage, groupes de références. In Hackens, T., Schvoerer, M. (dir.). *Datation-caractérisation des céramiques anciennes*. PACT 10. Éditions du CNRS, Paris.
- Wilke, C. O., 2019. cowplot: Streamlined Plot Theme and Plot Annotations for 'ggplot2'. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=cowplot>.
- Zhu, X. K., 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.

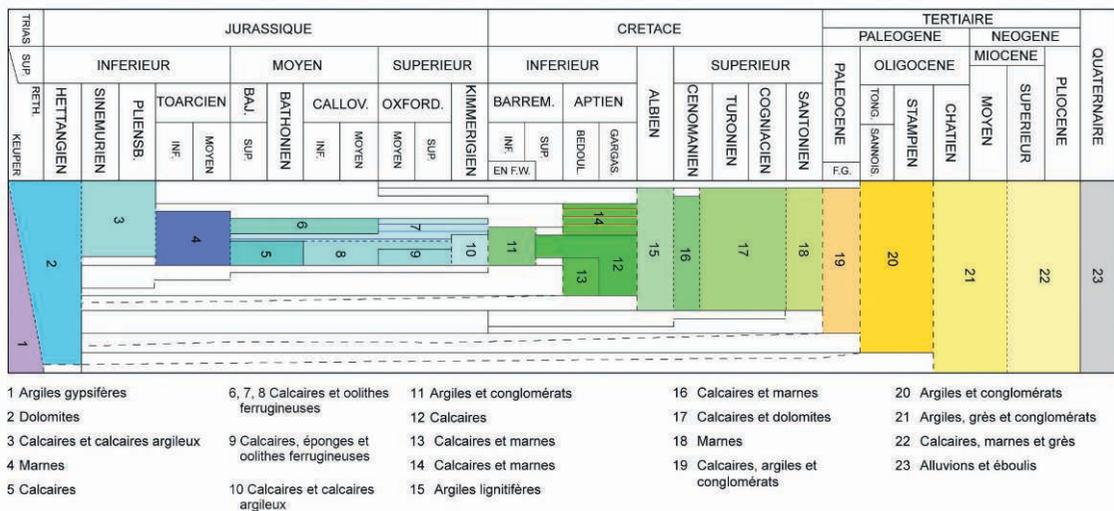
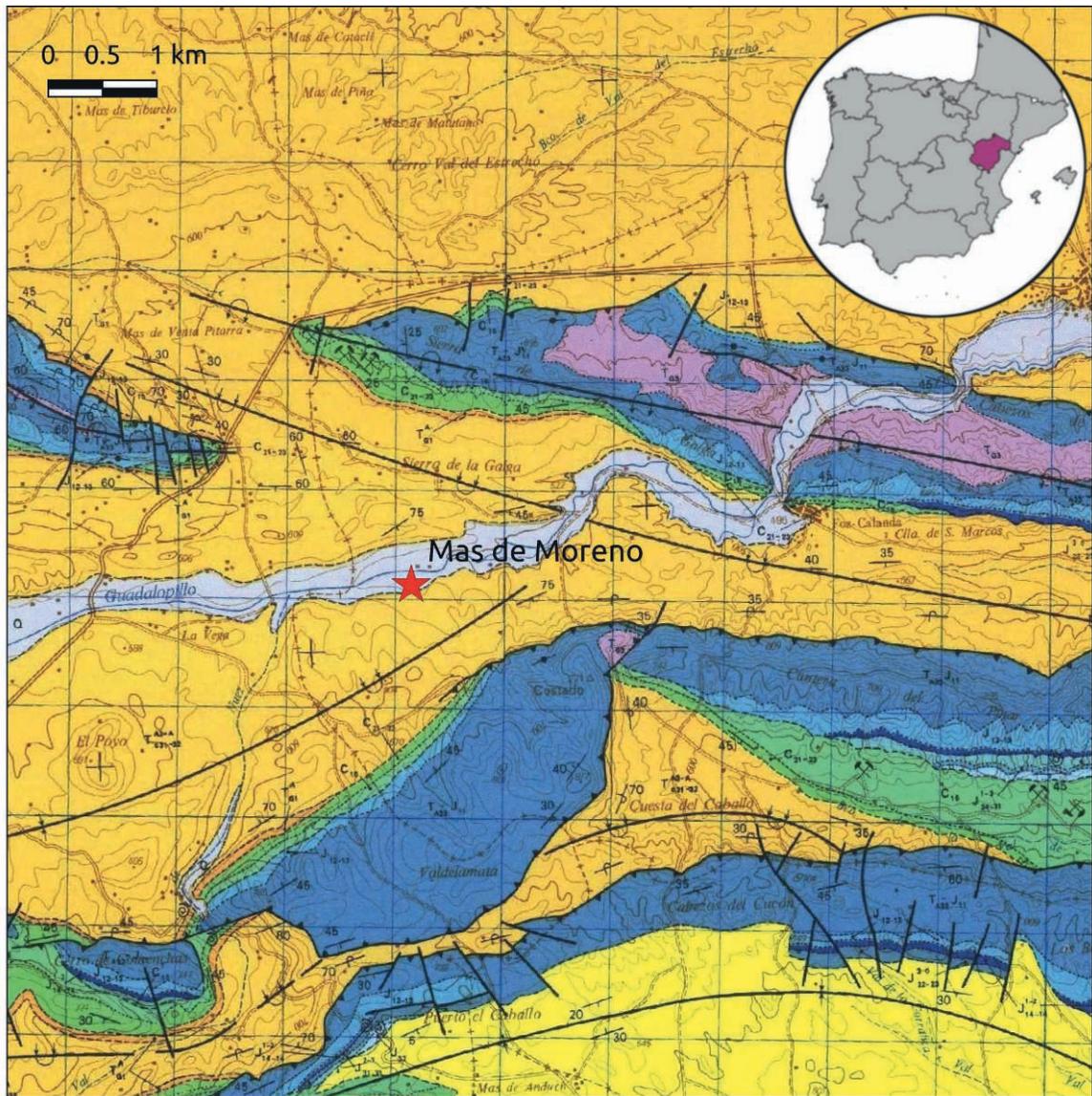


Figure 1 : Nicolas FREREBEAU *et al.*, Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (p. 35)

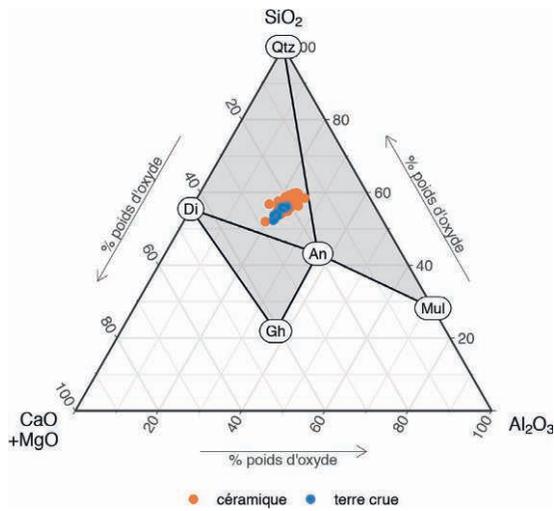


Figure 3 : Nicolas FREREBEAU *et al.*, Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (p. 40)

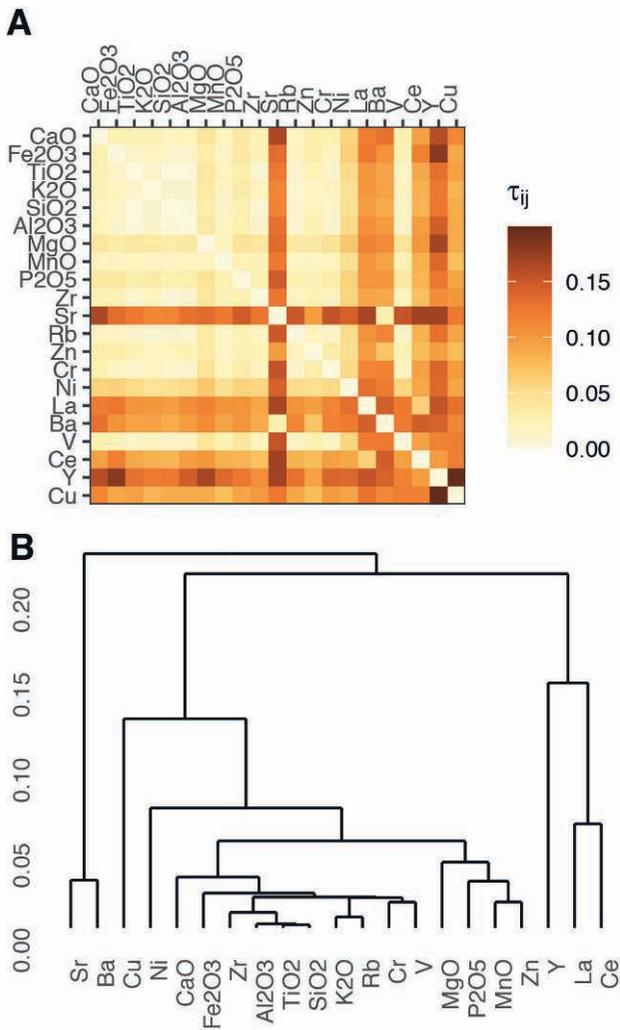


Figure 4 : Nicolas FREREBEAU *et al.*, Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (p. 40)

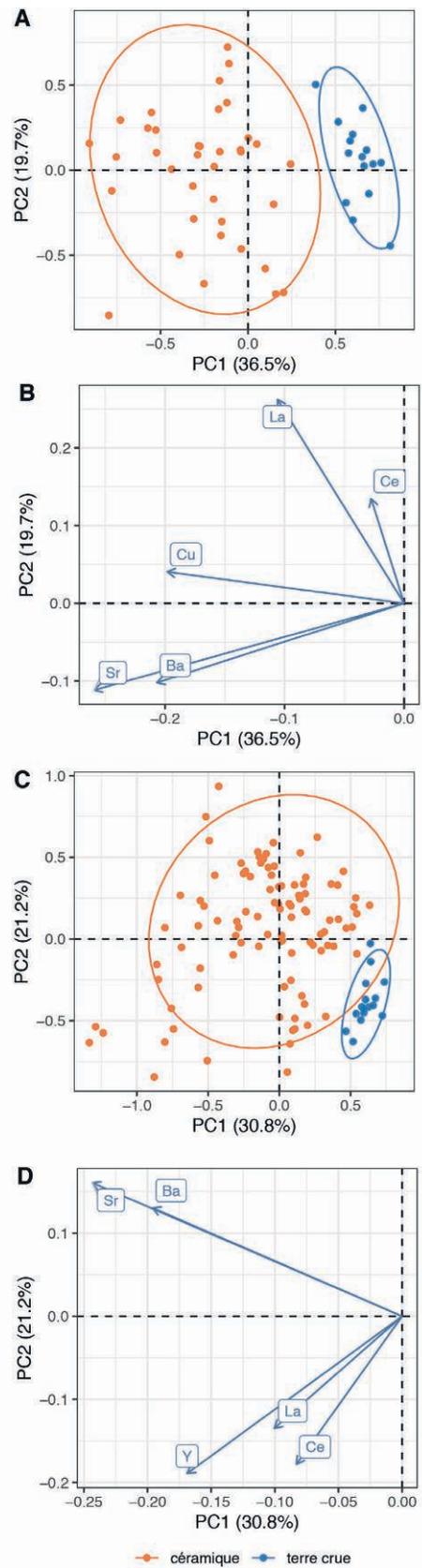


Figure 5 : Nicolas FREREBEAU *et al.*, Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (p. 43)

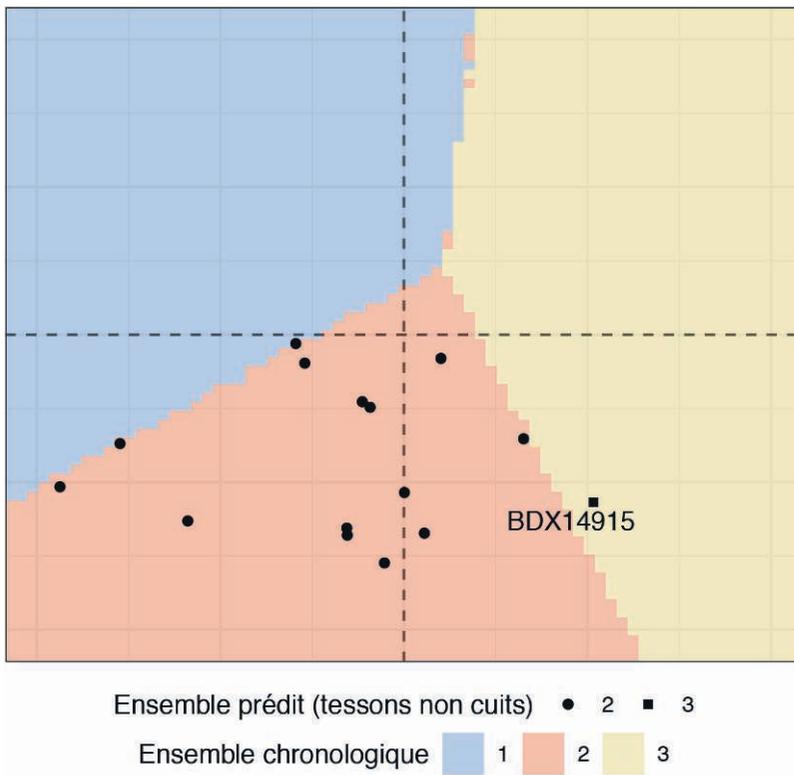


Figure 9 : Nicolas FREREBEAU *et al.*, Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (p. 45)

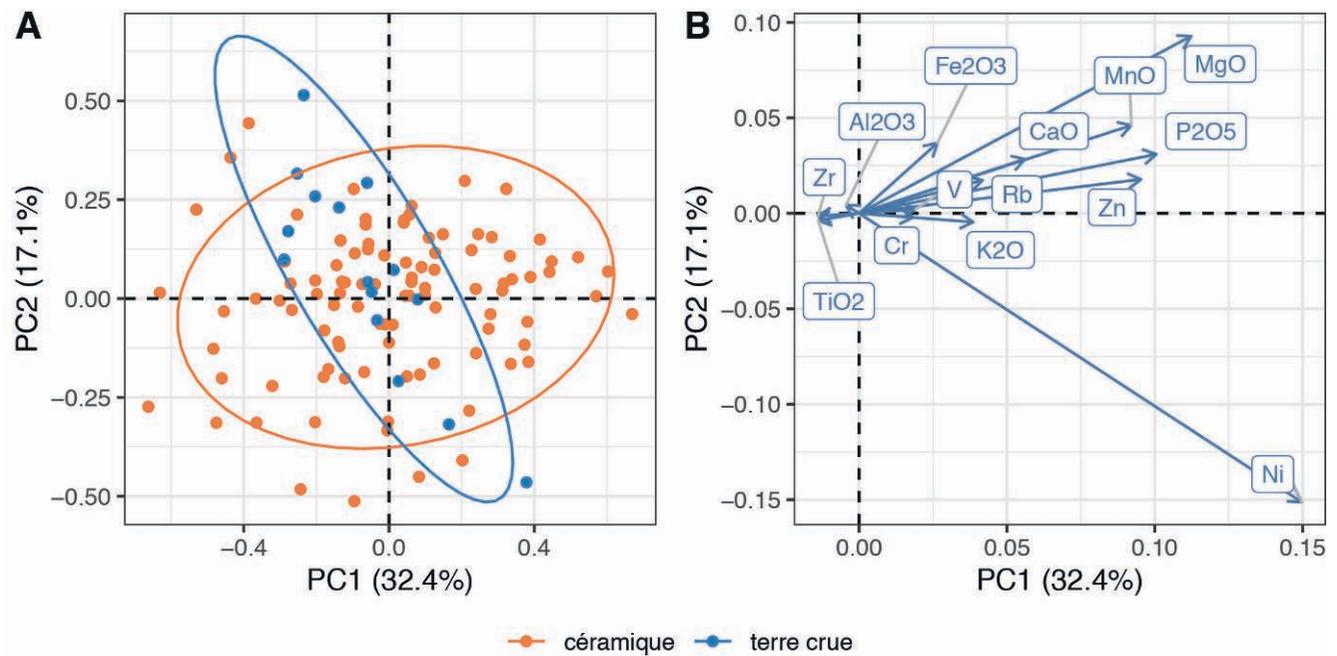


Figure 10 : Nicolas FREREBEAU *et al.*, Analyse de données de composition et identification des altérations géochimiques des matériaux céramiques : le cas des productions d'un atelier ibérique (p. 46)