

## Neutron activation analysis of ancient amerindian ceramics and clays

**M. OUSMOÏ, G. KENNEDY AND C. CHAPDELAINE\***  
**Institut de Génie Nucléaire, École Polytechnique de Montréal**  
**Montréal, Québec, Canada H3C 3A7**

### **Abstract**

In the present work we are interested in the neutron activation analysis of the prehistoric Quebec Amerindian ceramics and the clay belonging to the regions where these ceramic objects were discovered. All analyses have been done using the SLOWPOKE-2 (Safe Low Power Critical Experimental) nuclear reactor of the Ecole Polytechnique of Montreal.

The purpose of our research is to study the variation of the chemical composition of clay belonging to different regions of the Saint Lawrence Lowlands. From their chemical composition we can deduce if prehistoric ceramics were made with local "in situ" clay or if they were imported. Knowing the composition variability of clay belonging to different regions it may be possible to classify the ceramics according to their probable region of manufacture. For every sample of ceramic and clay, we have determined the concentration of twenty-five chemical elements: Sm, Al, Rb, Na, Yb, Hf, Fe, Sc, Tb, Th, Lu, Eu, V, Dy, Cs, Mg, Ti, K, Mn, Ba, Ta, U, Ce, La. From statistical tests we have classified these chemical elements according to their ability to separate clays from different regions. We obtained the best separation using sixteen chemical elements (Sm, Al, ..., Mg). From the results of the analysis of all the clay samples we have elaborated a scientific method based on a mathematical algorithm. This method has allowed us to group the clay samples of similar chemical composition to create associations, to which we have associated the ceramic samples studied. This correspondence was achieved by calculating proximity values between the ceramic samples and the different associations. The implantation of this method has allowed us to classify the ceramics studied by zone and by region. Thus, for each sample of ceramic we indicated its zone and the probable source region(s) of the clay which was used for its manufacture.

### **Introduction**

Pour interpréter les déplacements et les échanges d'idées (comme l'imitation de la céramique préhistorique), d'individus ou de biens entre les populations amérindiennes préhistoriques du Québec, les archéologues se sont basés au début sur des méthodes d'observations rapides. Ces méthodes appliquées à une large collection de céramiques ont fait appel à l'observation morphologique (forme, diamètre d'ouverture d'un vase), stylistique (décoration, incision, impression dans l'argile non cuite) etc. Ces observations peuvent indiquer une origine non locale (régionale) mais elles ne peuvent pas trancher entre une fabrication locale (in situ) ou non locale (régionale). Devant ce problème les archéologues préfèrent aujourd'hui se baser sur des méthodes scientifiques comme l'étude de la composition chimique de la céramique préhistorique.

Nous nous intéressons à l'analyse chimique de la poterie préhistorique et à l'analyse de l'argile de la région où ont été découverts ces objets en céramique et des régions voisines. Le but est de vérifier si la composition chimique de l'argile varie systématiquement d'une région à une autre. En effet, ceci nous permet de classer la céramique étudiée à partir de sa composition chimique et de déduire la région probable de provenance de l'argile de sa fabrication.

### **1.1. Échantillonnage et analyse**

Nous avons porté plus d'intérêt à un échantillonnage systématique de l'argile le long de la vallée du fleuve St-Laurent, sur la rive nord et sur la rive sud, d'est en ouest. Le prélèvement a été effectué sur un espace moyen de 40 km, en particulier sur la majorité des rivières qui débouchent sur le fleuve. Premièrement nous avons supposé que la grande abondance et la bonne qualité de l'argile à ces endroits présentaient un grand

\* Département d'anthropologie, Université de Montréal (Québec) Canada, H3C 3J7

intérêt pour l'Amérindien de l'époque qui choisissait de s'installer près du fleuve pour plusieurs raisons. Deuxièmement, la majorité des tessons étudiés sont récoltés dans la vallée du fleuve st-Laurent.

## 1.2. Procédure expérimentale

Toutes les mesures d'analyse ont été effectuées au laboratoire de l'Institut de Génie Nucléaire de l'École Polytechnique de Montréal. Les irradiations des argiles et des céramiques ont été faites dans le réacteur SLOWPOKE-2. La poudre des échantillons à analyser a été mise dans une capsule en polyéthylène puis envoyée dans le réacteur par l'intermédiaire d'une navette d'irradiation. A partir du canal choisi, la navette est envoyée dans le site d'irradiation à l'aide d'un système pneumatique. A la fin d'une longue irradiation l'échantillon est transféré directement de sa navette à une cellule blindée. La radioactivité des échantillons a été mesurée à l'aide d'un dispositif composé de plusieurs éléments (un détecteur au Germanium, un préamplificateur, un analyseur à 4096 (ou 8192) canaux incorporant un amplificateur). Le calcul des concentrations a été effectué sur micro-ordinateur à l'aide d'un logiciel E.P.A.A. Ce logiciel fournit la liste des éléments, les abscisses des pics caractéristiques, leur intensité relative, la surface du pic étudié et la concentration des éléments analysés [1].

$$C = \frac{\lambda K}{B W F (1 - e^{\lambda t_i}) (1 - e^{\lambda t_c}) e^{-\lambda t_d}} \quad (1)$$

avec

$$B = \frac{N \sigma \theta f \epsilon}{M} \quad (2)$$

$C$	: la concentration de l'échantillon (en ppm)
$\lambda$	: la constante de désintégration du radio-isotope produit ( $s^{-1}$ ); $l = (\ln 2)/T$ , $T$ étant la période du radioélément produit.
$\theta$	: abondance de l'isotope cible dans l'élément considéré (%).
$M$	: masse atomique de l'isotope irradié (en grammes).
$N$	: nombre d'Avogadro
$\epsilon$	: efficacité du détecteur
$f$	: coefficient d'embranchement de la raie gamma d'énergie $E_g$
$W$	: masse de l'échantillon
$t_i$	: temps d'irradiation
$t_d$	: temps de décroissance
$t_c$	: temps de comptage
$F$	: flux du neutron relatif au flux de référence ( $10^{11} n.cm^{-2}.s^{-1}$ )
$K$	: le nombre d'impulsions, sous le photopic, enregistré au cours du comptage

Nos échantillons ont été irradiés deux fois dans leurs tubes de polyéthylène, ceci en fonction des éléments recherchés. Une première mesure ( $t_i=30s$ ,  $t_d=13min$ ,  $t_c=10min$ ) nous a permis de déterminer les concentrations de neuf éléments : Dy, Ba, Ti, Mg, V, Al, Mn et Ca.

Une deuxième irradiation ( $t_i=120min$ ) a été nécessaire. Une deuxième mesure ( $t_d$  de 5 à 6 jours,  $t_c=150$  min) nous a permis de déterminer les concentrations des radio-isotopes suivants: Sm, U, Yb, K, La, et Na. Après un  $t_d$  de 21 jours et un  $t_c$  de 4 h une troisième mesure a été faite. Les éléments dosés sont : Ce, Lu, Tb, Th, Hf, Cs, Sc, Rb, Fe, Ta et Eu.

## 2. Tests de la variabilité des argiles

Pour faire la correspondance entre l'argile et la céramique il faut que la composition chimique de l'argile des basses terres du St-Laurent varie d'une région à une autre. Pour ceci nous avons fait un teste sur des échantillons d'argile prélevés dans des endroits très espacés. Nous avons utilisé les argiles des régions de cap-Tourmente (17 échantillons) et de Pointe du Buisson (13 échantillons). La région de cap-Tourmente se trouve sur la rive nord, à environ 45km au nord-est de la ville de Québec. La région de Pointe du Buisson est localisé à environ 36km au sud-ouest de la ville de Montréal. Au début nous avons utilisé deux normalisations de toutes les concentrations.

## 2.1. Première normalisation:

L'effet diluant de l'eau (dû à la variation de cuisson de la céramique utilisé par l'Amérindien préhistorique et aux variations climatiques que subit ce matériel archéologique pendant son enfouissement dans le sol), et d'autres fractions de dégraissants qui ne constituent pas un apport mesurable aux éléments mesurés [2], peut être corrigés en faisant une normalisation de toutes les concentrations des éléments dosés selon l'expression suivante:

$$C'_{ji} = \frac{C_{ji}}{\sum_{i=1}^m C_{ji}} 10^6 \quad (3)$$

$C'$  : concentration normalisée de l'élément chimique (i) dans l'échantillon (j)

$C$  : concentration non normalisée de l'élément chimique (i) dans l'échantillon (j)

## 2.2. Deuxième normalisation:

Certaines variables (concentrations) ont des valeurs bien plus élevées. . Pour remédier à l'effet de l'élévation et de la dispersion dans les données on procède à une standardisation des variables. On obtient alors une matrice centrée réduite ou standardisée ( $c_{\text{objet, variable}}$ ).

$$c_{ji} = \frac{C'_{ji} - M_i}{\sigma_i} \quad (4)$$

$$M_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n C'_{ji} \quad (5)$$

$$\sigma_i = \left[ \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (C'_{ji} - M_i)^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

L'élément de la matrice d'indice ji représente la mesure de l'objet j sur la i<sup>eme</sup> variable.

Pour chercher les échantillons d'entités semblables nous avons utilisé l'une des méthodes d'analyse typologique polythétique, et en particulier la structure hiérarchique (dendrogramme) générant une famille de partitions ordinales fondée sur le critère local du voisin le plus proche [3]. Ce critère consiste à mesurer la dissimilarité entre deux classes  $C_i$  et  $C_j$  d'une partition par la plus petite distance les séparant:

$$d(C_i, C_j) = \min (d_{kl})_{(k \in C_i, l \in C_j)} \quad (7)$$

Nous avons utilisé la distance euclidienne moyenne non pondérée dans le sens où aucune variable ne présente plus d'importance qu'une autre.

$$d_{jk} = \left[ \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (c_{ji} - c_{ki})^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

Pour simplifier l'information et la rendre plus compréhensible nous avons utilisé l'arbre de classification hiérarchique (dendrogramme) mettant en évidence l'inclusion progressive des classes. La figure 1 montre le dendrogramme de la classification des 30 échantillons test. D'après celle-ci on remarque la présence de deux grands regroupements ce qui explique l'existence de deux groupes bien distincts. Ces deux groupes détectés sont le reflet de l'existence d'une variabilité des argiles étudiées.

$$G_1 = \{61, 62, 63, 64, 65, 90, 91, 92, 93, 94, 95\}$$

$$G_2 = \{76, 77, 83, 84, 96, 97, 100, 101, 102, 103, 104, 105\}$$

- Les échantillons du groupe  $G_1$  ont été prélevés dans la région de Pointe du Buisson. Le dendrogramme  $\{(n; m)=(30; 25)\}$  montre pour ce groupe un niveau d'agrégation faible de 0,354 et un niveau élevé de 0,472. Les

échantillons 71 et 72 qui ont été prélevés dans la même région se trouvent hors du groupe  $G_1$ . Ils appartiennent probablement à une couche d'argile différente de celle des échantillons du groupes  $G_1$ .

- Les échantillons du regroupement  $G_2$  ont été tous prélevés dans la région de Cap Tourmente. Le niveau d'agrégation le plus faible pour celui-ci est de 0,228 et le plus élevé est de 0,547. Les échantillons 69 et 70 de la même région, qui se réunissent sous un niveau d'agrégation de 0,654, se trouvent hors du groupe  $G_2$  mais ils restent plus proches du groupe  $G_2$  que de  $G_1$ . Les échantillons 80 et 79, aussi de la même région, se trouvent hors des deux groupes  $G_1$  et  $G_2$ . L'échantillon 80 est très faiblement relié à l'association formée par  $G_2$  et les échantillons 69-70. L'échantillon 79, racine de l'arbre, reste unique. Il est aussi possible de croire que cette région contient différentes couches d'argiles.

### 2.3. Classement des éléments chimiques selon leur pouvoir de séparation des groupes

Après avoir considéré dans un premier temps 25 éléments chimiques dans l'étude des 30 échantillons d'argiles, nous allons chercher parmi ces 25 variables celles qui peuvent conduire à une meilleure séparation des argiles des deux régions étudiées.

L'analyse précédente avec 25 éléments chimiques a montré que les groupes existent. Ceci est un reflet de l'existence d'une structure de variabilité d'argile dans des régions éloignées.

Pour identifier les éléments chimiques qui apportent le plus d'informations sur cette variabilité nous allons faire deux tests statistiques. Nous pensons que ces démarches sont valables pour une tentative d'identifier les variables qui créent l'hétérogénéité des groupes déjà étudiés ou qui ont une influence sur leur rapprochement. Celles-ci pourront servir à classer le reste des échantillons provenant des régions plus ou moins éloignées.

#### 2.3.1. Premier test: comparaison des moyennes des variables entre groupes

Dans un premier temps on va comparer les deux groupes  $G_1$  et  $G_2$  à partir des moyennes de chaque variable  $i$ . La fonction discriminante utilisée pour ce test est la suivante:

$$u_i = \frac{|m_{1i} - m_{2i}|}{\sigma_{(m_{1i}-m_{2i})}} = \frac{|m_{1i} - m_{2i}|}{\sqrt{\sigma_{m1i}^2 + \sigma_{m2i}^2}} \quad (9)$$

Comme chaque groupe  $j$  est constitué par  $n_j$  échantillons on a alors:

$$\sigma_{m1i}^2 = \frac{\sigma_{1i}^2}{n_1} \quad \text{et} \quad \sigma_{m2i}^2 = \frac{\sigma_{2i}^2}{n_2} \quad (10), (11)$$

L'indice 1 et 2 pour identifier respectivement les groupes  $G_1$  et  $G_2$

$i = 1, 2, \dots, 25$  ; éléments chimiques

$m_{1i}$  et  $m_{2i}$  sont les moyennes arithmétiques des deux séries d'échantillons  $G_1$  et  $G_2$  d'effectif respectivement  $n_1$  et  $n_2$  éléments et de variances  $\sigma_{1i}^2$  et  $\sigma_{2i}^2$ . Il est à souligner cependant que l'utilisation de ce test sert à classer les 25 variables suivant le degré de séparation de  $G_1$  et  $G_2$  et non pas à comparer statistiquement des moyennes de deux populations par rapport à une limite théorique de refus, donnée par la fonction de répartition de la loi normale réduite.

Pour chaque élément  $i$  la valeur de  $u_i$  représente l'écart entre les centres des deux groupes. L'écart  $u$  est d'autant plus petit que l'écart entre les deux groupes est petit. Les éléments chimiques pour lesquels la valeur de  $u$  est faible sont considérés comme des éléments qui contribuent très faiblement à la distinction entre  $G_1$  et  $G_2$ . On voit apparaître sur le tableau-1 que les éléments Ta, U et Ba sont de moins bons séparateurs alors que Cs, Dy et V sont nettement de très bons séparateurs. Pour définir un seuil au dessus duquel certaines variables sont considérées comme des bons séparateurs nous avons utilisé la moyenne arithmétique des 25 valeurs de  $u_i$  ( $\bar{u} = 8,04 \pm 4,09$ ) comme seuil arbitraire. Toutes les variables  $i$  qui ont une valeur de  $u_i$  inférieure à 3,95 sont considérées comme les moins bons séparateurs, ainsi on trouve : Ta, U, Ba, Ce, Mn, K, et La. Les valeurs de  $u_i$  comprises entre 3,95 et 12,13 correspondent à des bons séparateurs, on trouve: Ti, Mg, Ca avec

(1) Si les valeurs de  $u$  sont équidistants on doit trouver 24 intervalles égaux à :  $(u_{\max} - u_{\min})/24$ , c'est à dire égaux à 0,54. Plus l'écart entre deux valeurs successives de  $u$  est inférieur à 0,54 et plus l'écart est serré.

des écarts moyennement serrés<sup>(1)</sup>, et Sm, Al, Rb, Na, Yb, Hf, Fe, Sc, Tb, Th, Lu, Eu avec des écarts généralement serrés. Les valeurs de  $u_i$  supérieures à 12,13 sont considérées comme les meilleurs séparateurs et elles concernent les éléments suivants: V, Dy, Cs.

**Tableau 1:** Comparaisons des moyennes des variables entre  $G_1$  et  $G_2$ .

Var <sup>trs</sup>	$G_1$		$G_2$		$u_i$	écart ( $u_i+1-u_i$ )	Var <sup>trs</sup>	$G1$		$G2$		$u_i$	écart ( $u_i+1-u_i$ )
	$m_{1i}$	$\sigma_{2m1i}$	$m_{2i}$	$\sigma_{2m2i}$				$m_{1i}$	$\sigma_{2m1i}$	$m_{2i}$	$\sigma_{2m2i}$		
Ta	7,66E-01	5,18E-04	7,47E-01	1,08E-03	0,47		Na	1,31E+04	1,41E+05	2,15E+04	4,76E+05	10,71	0,21
U	1,53E+00	5,35E-03	1,67E+00	7,88E-03	1,22	0,46	Yb	1,54E+00	4,66E-03	3,11E+00	1,59E-02	10,97	0,26
Ba	7,03E+02	2,54E+02	7,62E+02	1,10E+03	1,6	0,39	Hf	3,60E+00	9,13E-03	8,85E+00	2,19E-01	11,00	0,03
Ce	9,21E+01	1,65E+01	1,04E+02	1,42E+01	2,13	0,52	Fe	6,03E+04	9,32E+05	4,06E+04	2,26E+06	11,04	0,04
Mn	7,46E+02	7,28E+03	5,47E+02	2,86E+02	2,29	0,16	Sc	1,72E+01	5,42E-02	1,23E+01	1,39E-01	11,07	0,03
k	2,62E+04	2,57E+05	2,41E+04	1,20E+05	3,39	1,11	Tb	5,46E-01	9,60E-04	1,19E+00	2,41E-03	11,14	0,06
La	3,53E+01	2,59E+00	4,38E+01	2,55E+00	3,75	0,35	Th	1,46E+01	3,65E-02	8,56E+00	2,30E-01	11,77	0,63
Ti	4,43E+03	3,50E+03	3,82E+03	1,19E+04	4,89	1,14	Lu	2,48E-01	1,13E-04	5,00E-01	3,37E-04	11,89	0,13
Mg	1,75E+04	1,78E+05	1,33E+04	2,76E+05	6,22	1,34	Eu	1,06E+00	3,14E-03	2,03E+00	3,45E-03	11,98	0,09
Ca	1,05E+04	4,61E+05	1,83E+04	5,61E+05	7,76	0,63	V	1,11E+02	8,14E+00	6,78E+01	3,58E+00	12,66	0,68
Sm	5,07E+00	6,76E-02	9,07E+00	1,50E-01	8,57	1,72	Dy	3,26E+00	1,65E-02	6,57E+00	5,00E-02	12,83	0,17
Al	8,09E+04	4,88E+05	6,93E+04	1,30E+06	8,67	0,1	Cs	4,04E+00	1,24E-02	1,94E+00	1,24E-02	13,37	0,54
Rb	1,40E+02	6,78E+00	9,87E+01	9,02E+00	10,49	1,82							

### 2.3.2. Deuxième test: absence de structure

Dans la pratique, le modèle probabiliste utilisé pour ce test est de calculer, pour chaque groupe identifié par la méthode de classification et pour chacune des variables un pseudo-test de Student et un pseudo-test de Fischer:

$$t_{ik} = \frac{|m_{jk} - m_k|}{\sigma_k} \quad (12)$$

$$f_{jk} = \frac{\sigma_{jk}}{\sigma_k} \quad (13)$$

$m_{jk}$  : moyenne de la variable k sur le groupe j.

$m_k$  : moyenne de la variable k sur l'ensemble des échantillons.

$\sigma_{jk}$  : écart type de la variable k sur le groupe j.

$\sigma_k$  : écart type de la variable k sur l'ensemble des échantillons.

dans ce test on compare les résultats observés avec ceux qu'on doit obtenir si les échantillons proviennent effectivement d'un groupe unique et homogène. Si toutes les données sont homogènes, c'est à dire constitués par des échantillons très semblables, l'espérance mathématique de  $t_{jk}$  est nulle et celle de  $f_{jk}$  est égale à l'unité. Si les valeurs de  $t_{ik}$  et  $f_{ik}$  s'éloignent respectivement de zéro et de un l'hypothèse de l'unicité des échantillons a de chance d'être rejetée. Dans notre cas, l'application de ce test nous permet de ne pas tenir compte des variables les plus proches de 0 et les plus éloignées de 1. Nous considérons que ces derniers contribuent très faiblement à la séparation des groupes. Théoriquement la formule (12) s'utilise sans valeur absolue au numérateur mais étant donné que c'est la différence entre  $m_{jk}$  et  $m_k$  qui nous intéresse nous avons préféré son utilisation avec valeur absolue.

Les résultats obtenus par ce test sont donnés par le tableau-2. À partir de ces derniers on remarque que les valeurs les plus faibles de  $t_{(G1)K}$  et  $t_{(G2)K}$  (c'est à dire plus proche de zéro) correspondent aux mêmes éléments donnés par le test précédent. Ces mêmes éléments se trouvent aussi près de 1 dans le pseudo-test de Fischer F mais pas dans le même ordre. Cependant, ils restent toujours des moins bons séparateurs. Le cas particulier dans ce test est que l'élément Mg se place comme un bon séparateur dans le groupe  $G_2$  grâce à

(1) Si les valeurs de  $u$  sont équidistants on doit trouver 24 intervalles égaux à :  $(u_{\max} - u_{\min})/24$ , c'est à dire égaux à 0,54. Plus l'écart entre deux valeurs successives de  $u$  est inférieur à 0,54 et plus l'écart est serré

son bon classement par le facteur  $f_{(G2)Mn}$ . Les valeurs de  $t$  et de  $f$  sont presque continues et qu'il serait difficile de séparer pour  $t$  celles qui s'approchent de 0 de celles qui s'en éloignent et pour  $f$  celles qui s'éloignent de 1. Un seuil arbitraire d'éloignement et de rapprochement de 0,75<sup>(2)</sup> a été établi. Les variables dont les valeurs de  $t$  sont inférieures à 0,75 sont considérées comme des moins bons séparateurs comparativement à celles qui ont une valeur de  $t$  supérieure à 0,75. Pour le facteur  $f$  le raisonnement est l'inverse de celui de  $t$ , c'est à dire les variables dont les valeurs sont supérieur à 0,75 sont considéré comme des moins bons séparateurs comparativement à celles qui ont une valeur inférieur à 0,75.

**Tableau 2:** Résultat du test d'absence de structure

t(G1)k				f(G1)k				t(G2)k				f(G2)k			
Ta	0,10	Na	0,94	Hf	0,110	Rb	0,370	Ta	0,090	Na	0,860	Mn	0,270	Ca	0,530
U	0,26	Hf	0,94	Th	0,190	V	0,400	U	0,240	Hf	0,860	V	0,280	Hf	0,550
Ba	0,33	Yb	0,94	Dy	0,240	Ca	0,460	Ba	0,300	Yb	0,860	Cs	0,340	Sm	0,580
Ce	0,43	Fe	0,94	Lu	0,250	Ti	0,470	Ce	0,390	Fe	0,860	Eu	0,380	Al	0,590
Mn	0,47	Sc	0,94	Yb	0,260	Mg	0,520	Mn	0,430	Sc	0,860	Dy	0,430	k	0,680
k	0,61	Tb	0,94	Na	0,270	Ba	0,560	k	0,560	Tb	0,860	Rb	0,450	Mg	0,680
La	0,65	Th	0,950	Sc	0,290	La	0,780	La	0,590	Th	0,870	Lu	0,460	La	0,810
Ti	0,74	Lu	0,950	Tb	0,290	Ta	0,790	Ti	0,670	Lu	0,870	Tb	0,470	Ti	0,880
Mg	0,82	Eu	0,950	Fe	0,290	U	0,860	Mg	0,750	Eu	0,870	Fe	0,480	Ce	0,910
Ca	0,84	Dy	0,960	Cs	0,320	Ce	0,940	Ca	0,770	Dy	0,880	Sc	0,480	U	1,090
Sm	0,90	V	0,960	Al	0,340	k	0,950	Sm	0,820	V	0,880	Th	0,500	Ta	1,190
Al	0,90	Cs	0,970	Eu	0,350	Mn	1,290	Al	0,820	Cs	0,890	Yb	0,500	Ba	1,230
Rb	0,93			Sm	0,370			Rb	0,860			Na	0,510		

### 2.3.3. Classement récapitulatif des vingt cinq éléments chimiques

Les tests ci-dessus nous ont permis de classer les 25 éléments chimiques suivant leur influence sur la séparation des groupes  $G_1$  et  $G_2$ , (voir tableau-3)

**Tableau-3:** Classement des 25 éléments chimique à partir des tests 1 et 2 suivant leur degré de séparation des groupes G1 et G2.

Mauvais	moins bons	moyennement	bons	Meilleurs
Ta	K Mn Ba	Ti	Mg	Sm, Al, Rb, Na
U				Yb, Hf, Fe, Sc
Ce			Ca	Tb, Th, Lu, Eu
La				V, Dy, Cs

Une deuxième tentative d'analyse arborescente a été faite. Nous avons procédé par élimination successive des éléments suivant leur classement dans le tableau-3 en commençant, bien sûr, par les variables de faibles classement. Nous avons remarqué qu'un dendrogramme plus net que celui obtenu avec 25 éléments chimiques est réalisé avec 16 variables : Tous les 15 éléments chimiques qui ont été considérés comme des meilleurs séparateurs et l'élément Mg. Le dendrogramme avec les 16 éléments chimiques ( $m=16$ ) cités ci-dessus est présenté à la figure 2

Pour vérifier la variabilité des argiles dans d'autres régions des basses terres du St-Laurent nous avons préféré garder le résultat obtenu à partir des tests précédents puis comparer chaque fois les dendogrammes produits avec 25 éléments chimiques et avec 16 éléments chimiques. Dans tous les cas le dendrogramme avec les 16 éléments chimiques retenus apparaît beaucoup plus net que celui avec les 25 éléments chimiques. retenus apparaît beaucoup plus net que celui avec les 25 éléments chimiques.

(2) comme les valeurs de  $t$  varient dans un intervalle de [0 1], la valeur 0,75 correspond a un compromis entre le milieu de cette intervalle et le seuil théorique 1 d'éloignement pour le pseudo-test F de Fischer. L'utilisation de ce compromis est pour but d'éviter l'introduction de plusieurs seuils arbitraires. En tous cas, en diminuant le seuil de  $f$  de 1 à 0.75 on aura une sélection plus restrictive pour celui-ci.

### 3. Regroupement des échantillons d'argile et identification des zones de fabrication de la céramique amérindienne préhistorique

Dans cette partie, les objets sur lesquels nous portons notre étude sont la totalité des échantillons d'argile prélevés le long des basses terres du Saint-Laurent et de céramique amérindienne préhistorique trouvés dans celles-ci. Nous allons utiliser les 16 éléments chimiques qui ont donné une meilleure séparation des argiles de différentes régions des basses terres du St-Laurent. Le dendrogramme obtenu avec l'ensemble des échantillons d'argile est donné par la figure 3. Les différentes associations observées sont données dans le tableau 4:

Il faut retenir que chaque association correspond à une sorte d'argile et que les échantillons d'une association donnée peuvent correspondre à un seul endroit ou à plusieurs.

Les échantillons de certaines associations se trouvent répartis sur plusieurs localités, géographiquement adjacentes, recouvrant une grande région à l'intérieur de laquelle se placent d'autres associations. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une grande couche d'argile couvrant une large région et qui apparaît en surface en plusieurs endroits. Son apparition reste associée à d'autres couches d'argile stratigraphiques plus ou moins grandes. Après avoir repéré la répartition de ces associations sur la carte de localisation des prélèvements des échantillons, nous avons remarqué l'existence de deux grande zones que nous avons appellé zone A et zoneB.

Associations	Échantillons	Régions
$g_2$	80-87-28-29-21-28-24-79	Cap-Tourmente, Ste-Anne de Beaupré, Donnacona
$g_4$	98- 99-27-26	Ste-Anne de Beaupré, Château Richer
$g_6$	105-104-102-103-97-101- 100	Cap-Tourmente
$g_8$	110-77-76-83-84	Cap-Tourmente, Québec
$g_{10}$	45-51-23	Château Richer; Deschaillons [à environ 18 km de Lotbinière], St-Vallier
$g_{12}$	49-48-46-47	Deschaillons [à environ 18 km de Lotbinière]
$g_1$	111-114-115-9	Lanoraie
$g_5$	125-124-118-119-123-11- 122-15	Louiseville, Bourassa-Beaumier [rivière St-Maurice]
$g_7$	4-2-43-44-1-3-32- 33-14	Bourassa-Beaumier [rivière St-Maurice], Nicolet, Louiseville, Maple Grove [à environ 20 km de Pointe-du-Buisson], Coteau du Lac [à environ 25 km de Pointe-du-Buisson.], Lancaster
$g_9$	8-6-35-41-38-42- 127-40-129-126-128-144-145-130-39 -134-139-140-138- 136-31-142-17- 132-120-133-137	Batican, Bourassa-Beaumier [rivière St-Maurice], Louiseville, Nicolet [rivière Nicolet et entre Nicolet et l'embouchure de la rivière St-François], Lanoraie, Mandeville, Vercher, Coteau du Lac, St-Anicet
$g_{11}$	62-61-93-90-95-92-94	Pointe-du-Buisson
$g_{13}$	63-64	Pointe-du-Buisson
$g_3$	81-85	Rivière aux Brochets
Échantillons uniques	A65-A91-A131-A7-A16-A113-A112- B19-A34 A106-A78-A50-A20	Zone A:  Zone B:
	A67 A74	Baie Sainte Catherine: Île verte:

#### 3.1. Limites des zones

Chaque zone a été limitée par l'association qui contient les échantillons les plus dispersés du point de vue de l'espace géographique. Dans cette logique on trouve:

— zone A : elle est limitée par l'espace géographique contenant les échantillons de l'association  $g_9$ . À l'intérieur de cette zone on trouve les autres associations ( $g_1$ ,  $g_5$ ,  $g_7$ ,  $g_{11}$ ,  $g_{13}$ ) et les échantillons A65-A91-A131-A7-A16- A113-A112-A19-A34

— zone B : Elle est limitée par l'espace géographique contenant les échantillons qui constituent les associations  $g_2$  et  $g_{10}$ . Ces deux associations se chevauchent. À l'intérieur de cette zone on trouve les associations ( $g_4, g_6, g_{10}, g_{12}$ ) et les échantillons A106-A78-A50-A20

— zone F: Elle est constitué par l'association  $g_3$  (Rivière aux Brochets)

Les échantillons A74 (région de l'Île verte) et A67 (région de la Baie Sainte Catherine) ne rentrent dans aucune zone. Ils sont considérés comme des échantillons uniques représentant les argiles de ces deux régions.

En gardant à l'esprit notre objectif, nous pensons que l'identification de l'endroit de fabrication d'une céramique préhistorique ne peut se faire que par l'intermédiaire du calcul de l'évaluation du rapprochement de la composition chimique de la céramique et de celle du centre de gravité de chaque association considérée. La plus faible distance entre chaque échantillon de céramique préhistorique et le centre d'une association correspond à la (les) localité(s) la (les) plus probable(s) de la fabrication de la céramique. En connaissant l'association qui lui ressemble le plus, en composition chimique, nous pouvons déduire la région la plus probable de sa fabrication. Avant d'appliquer cette procédure sur les échantillons de céramique préhistorique nous l'avons essayé sur les échantillons d'argile pour lesquels nous connaissons l'endroit de prélèvement. Nous avons vérifier si chaque échantillon d'argile étudié est beaucoup plus proche du centre de son association que de celui d'une autre association. cette vérification a été faite de la manière suivante:

Comme chaque association  $g_q$  est formée par  $n$  échantillons et que chaque échantillon est constitué par 16 éléments chimiques, alors nous simplifierons l'information en assimilant chaque association à un point à 16 variables appelé centre de gravité de l'association. Chaque variable  $i$  est la moyenne des variables de même type des  $n$  échantillons.

$$\bar{g}_q = (g_{q,1}, g_{q,2}, \dots, g_{q,16}) \quad (14)$$

$$g_{qj} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{i=n} C'_{ji} \quad (15)$$

Après le calcul des centres de gravité des associations que nous avons considéré nous avons vérifié si chaque échantillon  $X_j$  d'argile est plus proche de son association que des autres associations. Ceci est réalisable en utilisant l'expression suivante:

$$D[X_k, g_q] = \sum_{i=1}^{i=16} d_i(X_j, \bar{g}_q) \quad (16)$$

$$d_i(X_j, \bar{g}_q) = \frac{|g_{q,i} - C_{ji}|}{\sigma_i} \quad (17)$$

$C_{ji}$ : première normalisation correspondante à la concentration de l'élément  $i$

$\sigma_i$  : écart-type de l'élément  $i$  correspondant à l'ensemle des échantillons d'argile étudiés

La vérification de cette correspondance a été évaluée à 100 %., autrement tous les échantillons d'argile étudiés sont plus proches de leur association que des autres associations. Évidement, chaque échantillon unique est plus proche de lui même que d'un autre échantillon ou des association  $g_q$ .

Nous avons remarqué que, pour certains échantillons, les différents degrés de rapprochement  $D$  aux différentes associations considérées présentent des valeurs si rapprochées (écart entre les plus petites valeurs de  $D$  est inférieur à 10 %) qu'il serait difficile de savoir vraiment à quelle association l'échantillon doit être attribué.

Nous avons pensé qu'il serait préférable, même nécessaire de tenir compte de toutes les distances de rapprochement d'un échantillon quand elles sont très petites puis les condenser. Cette méthode de condensation permet de favoriser les faibles distances et d'attribuer d'une manière nette chaque échantillon à l'une des trois zones.

Le but de la condensation de la méthode d'évaluation du degré de rapprochement des échantillons aux centres des différentes associations est:

- d'éviter de prendre, pour chaque échantillon, la plus faible valeur D comme unique et définitive valeur jugeant son appartenance à une des zones étudiées, surtout quand la deuxième valeur D est très proche de la première.
- représenter le rapprochement de chaque échantillon à chaque zone par une seule valeur au lieu de plusieurs distances D.

Tableau 4: Différentes associations d'argile des basses terres du St-Laurent.

Associations	Échantillons	Régions
$g_2$	80-87-28-29-21-28-24-79	Cap-Tourmente, Ste-Anne de Beaupré, Donnacoma
$g_4$	98- 99-27-26	Ste-Anne de Beaupré, Château Richer
$g_6$	105-104-102-103-97-101- 100	Cap-Tourmente
$g_8$	110-77-76-83-84	Cap-Tourmente, Québec
$g_{10}$	45-51-23	Château Richer, Deschaillons [à environ 18 km de Lotbinière], St-Vallier
$g_{12}$	49-48-46-47	Deschaillons [à environ 18 km de Lotbinière]
$g_1$	111-114-115-9	Lanoraie
$g_5$	125-124-118-119-123-11- 122-15	Louiseville, Bourassa-Beaumier [rivière St-Maurice]
$g_7$	4-2-43-44-1-3-32- 33-14	Bourassa-Beaumier [rivière St-Maurice], Nicolet, Louiseville, Maple Grove [à environ 20 km de Pointe-du-Buisson], Coteau du Lac [à environ 25 km de Pointe-du-Buisson.], Lancaster
$g_9$	8-6-35-41-38-42- 127-40-129-126-128-144-145- 130-39-134-139-140-138- 136-31-142-17- 132-120-133-137	Batiscan, Bourassa-Beaumier [rivière St-Maurice], Louiseville, Nicolet [rivière Nicolet et entre Nicolet et l'embouchure de la rivière St-François], Lanoraie, Mandeville, Vercher, Coteau du Lac, St-Anicet
$g_{11}$	62-61-93-90-95-92-94	Pointe-du-Buisson
$g_{13}$	63-64	Pointe-du-Buisson
$g_3$	81-85	Rivière aux Brochets
Échantillons uniques	A65-A91-A131-A7-A16- A113-A112-B19-A34 A106-A78-A50-A20	Zone A: Zone B:
	A67 A74	Baie Sainte Catherine: Île verte:

### 3.2. Procédure de la méthode de condensation

Suivant les différents résultats de D obtenus pour chaque échantillon nous allons calculer cinq facteurs  $fa$ ,  $fb$ ,  $ff$ ,  $fv$  et  $fbsc$ . Ces derniers nous permettent d'évaluer respectivement le degré d'appartenance de chaque échantillon aux zones A, B, F, Île verte et la Baie Sainte-Catherine.

Si, par exemple,  $fa_x$ , pour un échantillon inconnu X, est inférieur à tous les autres facteur nous dirons que l'argile de fabrication de l'échantillon X a été prélevé dans la zone A.

Les facteurs "f" sont calculés exactement de la même manière :

$$fa_x = \frac{1}{14} \sum_{i=1}^{14} e^{\frac{10}{D_{ix}^a+1}} \quad (18)$$

$$fb_x = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{14} e^{\frac{10}{D_{ix}^b+1}} \quad (19)$$

$$ff_x = e^{\frac{10}{D_x^f+1}} \quad (20)$$

$$fv_x = e^{\frac{10}{D_x^v+1}} \quad (21)$$

$$fbsc_x = e^{\frac{10}{D_x^{bsc} + 1}} \quad (22)$$

$D_{ix}^a$  : les différentes distances  $i$  de l'échantillon X aux centres des associations constituant la zone A. b, f, v et bsc représentent respectivement les zones B, F, la région de l'Île verte et la Baie Sainte-Catherine. Les coefficients (1/14) et (1/11) représentent une normalisation par rapport au nombre d'associations et d'échantillons uniques par zone.

Pour tenir compte de toutes les distances  $D_i$  d'un échantillon et en même temps favoriser les plus faibles distances nous avons utilisé la somme des exponentiels des inverses des distances  $D_i$ . Il est bien évident que en faisant la somme des inverses, les faibles distances contribuent beaucoup plus dans le calcul du facteur  $f$  que les grandes distances. Le chiffre un ajouté dans l'exposant  $(10/(D_x + 1))$  est pour éviter une division par zero quand une distance  $D$  égale à zero.

Pour bien comprendre cette méthode nous prenons l'exemple de l'échantillon 62.

Echantillon d'argile: 62														
D(X,g11)	D(62,91)	D(62,g13)	D(62,65)	D(62,g7)	D(62,7)	D(62,131)	D(62,g2)	D(62,g9)	D(62,g3)	D(62,20)	D(62,g10)	D(62,67)	D(62,74)	
5,46	6,53	7,96	8,80	14,73	15,79	16,68	18,37	19,28	20,50	21,83	27,60	27,62	27,93	
D(62,16)	D(62,g8)	D(62,106)	D(62,g12)	D(62,g6)	D(62,g5)	D(62,g4)	D(62,50)	D(62,34)	D(62,-78)	D(62,g1)	D(62,112)	D(62,19)		
31,28	31,67	32,17	33,10	33,14	33,72	34,55	34,72	35,21	36,42	40,41	42,49	43,14		
fa = 2,08	fb = 1,39	ff = 1,59		fv = 1,41		fbsc = 1,42								

Comme le facteur  $fa$  est supérieur à tous les autres facteurs nous concluons alors que la zone probable de prélèvement de l'argile de fabrication de l'échantillon 62 est A. Ceci est vrai puisque l'échantillon 62 du groupe  $g_{13}$  appartient à la zone A.

Cette technique de condensation de la méthode d'évaluation du degré de rapprochement des échantillons à la zone de leur prélèvement vient compléter d'une manière plus nette l'appartenance d'un échantillon à l'une des grandes zones. Son application à l'ensemble des échantillons d'argile montre la fiabilité de cette méthode car tous nos échantillons ont été attribués parfaitement à leur zone de prélèvement. Suivant ces résultats nous l'avons appliquée à des échantillons dont la région de prélèvement est inconnue.

Un exemple d'application de cette méthode est donné dans le tableau 5.

A partir de ce tableau on remarque que:

L'identification avec notre méthode de l'échantillon 206 (rebut de pâte, site archéologique BgFg-1.52; rivière aux brochets) montre qu'il a été modelé avec l'argile de la région de la rivière aux brochets car il est proche chimiquement de l'argile de la zone F et de l'association  $g_3$ . L'identification des échantillons 176 (site archéologique DaEi-6; Ile verte) et 276 (site Bilodeau, BgFg-1.1000) montre qu'ils ont été fabriqués avec les argiles des régions où ils ont été découverts. L'identification de l'échantillon 436 (site BgFg-1.938; Bilodeau, Brom-M) montre qu'il est originaire de la zone A. Selon la plus petite distance  $D$ , il est probable qu'il ait été fabriqué avec une argile de la région de Mandeville à cause de la circulation des Amérindiens préhistoriques le long de la rivière Richelieu. L'échantillon 110 (site DaEq-6; Baie Ste-Catherine) a été certainement confectionné avec l'argile de la région de la Baie Ste-Catherine. L'identification de l'échantillon 111 (site DaEq-6; Baie Ste-Catherine) montre une appartenance à la zone A, en particulier à l'association  $g_7$ . L'argile de fabrication de celui-ci a été probablement prélevée près de la région du lac St-Pierre (Bourassa-Beaumier, Louiseville ou St-Nicolas) et que l'objet en céramique dont l'échantillon 111 fait partie a été transporté jusqu'à la région de Baie Ste-Catherine. L'échantillon 384 (site P3 ST.2-744; Pointe du Buisson) est proche de l'association  $g_{13}$ . Il est probablement originaire de la région de la pointe du Buisson. L'identification de l'échantillon 35 (site CeEt-9; Place Royale, Québec) montre une appartenance à la zone B. Il est plus proche de l'association  $g_6$ . Il est probablement originaire de la région de Cap-Tourmente.

## Conclusion

Avec cette méthode l'identification de la zone et de la région de prélèvement des échantillons d'argiles étudiés a été déterminé avec grand succès. Nous sommes certain qu'on peut l'appliquer pour identifier la source de l'argile avec laquelle la céramique amérindienne préhistorique des basses terres du St-Laurent a été confectionnée et dont l'origine est inconnue.

Les identifications de la zone et de la région de 245 échantillons de céramique ont été déterminés. Ces derniers (zone et régions) sont déterminées en tenant compte des cinq facteur  $fa$ ,  $fb$ ,  $ff$ ,  $fv$  et  $fasc$  (pour trouver la zone probable de provenance), de la plus petite distance entre l'échantillon de céramique X et

l'association  $g_q$ ,  $D[X, g_q]$ , (pour déterminer l'association qui ressemble davantage chimiquement à l'échantillon X), et des localités géographiques des argiles de  $g_q$ , les plus proches de l'endroit de la découverte de l'échantillon de céramique X.

Nous sommes persuadés que notre méthode est utile pour mener à bien l'identification de tout échantillon de céramique amérindienne préhistorique découvert le long des basses du Saint-Laurent et dont l'origine est inconnue.

**Tableau 5:** Exemple d'application de la méthode d'identifications des échantillons de la céramique amerindienne préhistorique des basses terres du St-Laurent

échantillon	176	206	276	436	110	111	384	35
$D(X, g_2)$	26,79	15,99	12,60	22,66	28,07	15,81	12,96	22,37
$D(X, g_4)$	15,66	18,00	23,67	31,65	32,61	21,50	28,01	19,15
$D(X, g_6)$	15,86	19,84	23,17	28,50	24,36	18,49	26,69	11,40
$D(X, g_8)$	14,42	16,51	21,70	28,34	28,48	16,95	25,22	18,63
$D(X, g_{10})$	13,54	13,14	18,18	25,17	26,06	12,15	21,15	15,59
$D(X, g_{12})$	16,29	17,60	23,13	27,23	23,69	17,80	26,65	13,24
$D(X, g_1)$	21,51	27,15	29,60	33,65	26,93	26,43	33,87	15,73
$D(X, g_3)$	15,68	5,19	11,63	24,33	30,96	11,29	14,21	20,41
$D(X, g_5)$	17,42	18,72	23,76	26,39	23,12	17,67	27,27	15,40
$D(X, g_7)$	24,75	18,41	16,29	17,42	20,31	9,03	9,46	15,24
$D(X, g_9)$	25,14	22,80	19,77	16,94	17,67	11,55	13,78	13,75
$D(X, g_{11})$	29,86	19,17	16,28	22,89	27,04	15,61	5,51	25,25
$D(X, g_{13})$	27,07	16,90	13,56	22,17	23,43	13,89	4,05	22,10
$D(X, 65)$	26,96	16,14	13,71	21,88	23,29	13,14	5,62	21,28
$D(X, 91)$	31,23	20,11	16,76	24,92	27,63	17,28	8,12	26,87
$D(X, 131)$	25,74	21,88	18,38	18,05	17,67	12,14	11,51	14,98
$D(X, 7)$	32,57	28,17	26,43	19,69	21,16	17,21	15,19	19,70
$D(X, 106)$	13,84	18,97	22,20	27,82	23,91	16,41	25,72	13,07
$D(X, 16)$	20,04	17,07	21,37	25,08	24,82	16,98	24,83	18,14
$D(X, 113)$	24,17	28,19	36,79	44,25	39,83	31,99	43,80	25,74
$D(X, 112)$	29,97	36,46	32,07	31,38	24,25	29,64	33,12	14,34
$D(X, 19)$	49,03	53,53	51,15	43,40	29,84	45,07	43,12	35,45
$D(X, 67)$	33,51	32,91	29,32	22,99	4,86E-8	21,47	22,13	17,50
$D(X, 74)$	13,58	11,84	15,26	31,77	30,82	17,40	21,06	19,62
$D(X, 34)$	17,73	17,53	24,04	34,11	37,40	24,14	27,93	26,39
$D(X, -78)$	18,99	24,50	26,91	28,90	25,20	20,57	29,97	16,04
$D(X, 50)$	19,67	14,77	20,48	34,90	39,78	26,10	27,87	29,13
$D(X, 20)$	16,33	10,54	14,49	22,94	27,08	13,13	17,25	21,06
$fa$	1,49	1,59	1,62	1,50	1,49	1,82	2,59	1,68
$fb$	1,73	1,75	1,59	1,41	1,42	1,70	1,51	1,73
$ff$	1,82	5,03	2,21	1,48	1,37	2,26	1,93	1,60
$fv$	1,99	2,18	1,85	1,36	1,37	1,72	1,57	1,62
$fasc$	1,34	1,34	1,39	1,52	22026	1,56	1,54	1,72

## Références

- [2] CRÉPEAU, R. (1983). *La céramique du Québec septentrional: Algonquienne ou iroquoienne ?* Mémoire de M.Sc. Département d'anthropologie. Université de Montréal. Montréal.
- [1] KENNEDY, G., and ST-PIERRE, J. (1993): Naa with the improved method and the interactive computer program EPAA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 169, No2, 471-481.
- [3] CHANDON, J.L. et PINSON, S. (1981): Analyse typologique: Theorie et applications, *Masson*, Paris

## Autres références

- BENZECRI, J.P. et al., (1973): L'analyse des données: Leçon sur l'analyse factorielle et la reconnaissance des formes et des travaux du laboratoire de statistique de l'Université de Paris VI. Autre titre: La taxinomie. *Dunod*, Paris, Bruxelles, Montréal.
- BENZECRI, J.P. et BENZECRI, F. (1980): Pratique de l'analyse des données, *Dunod*, Paris
- CETAMA, (1986): Commission d'établissement des méthodes d'analyses du commissariat à l'énergie atomique. Statistique appliquée à l'exploitation des mesures, deuxième édition, *Masson*, Paris.
- PERDIJON, J. (1967): L'analyse par activation, traitement des informations en spectrométrie gamma après irradiation aux neutrons. *Masson et Cie éditeurs*, Paris.