

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR

DAVID LEBLANC

CARACTÉRISATION GÉOCHIMIQUE DE MATIÈRES PREMIÈRES LITHIQUES :

ANALYSE DE LA QUARTZITE DE MISTASSINI (COLLINE BLANCHE, RIVIÈRE TÉMISCAMIE)

ET DE LA CALCÉDOINE DU LAC-SAINT-JEAN (ÎLE AUX COULEUVRES, LAC SAINT-JEAN)

DÉCEMBRE 2004



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures	III
Liste des photos	V
Liste des tableaux	VII
Liste des annexes	IX
Résumé	X
Remerciements	XII
1. Introduction	1
2. Problématique	4
2.1. Globale	4
2.2. Analyse de la géochimie de la quartzite et de la calcédoine	5
3. Objectifs	6
4. Technique analytique	7
5. Méthodologie et manipulations	9
6. Travaux antérieurs	12
6.1. La caractérisation géochimique en archéologie	12
6.2. La quartzite de Mistassini et la colline Blanche	15
6.3. La calcédoine de l'île aux Coulevres	19
7. Analyses	22
7.1. Phase 1 : Études préliminaires.....	22
7.1.1. Échantillons analysés	22
7.1.2. Résultats	24
7.1.3. Conclusion	30
7.2. Phase 2 : Analyses d'échantillons géologiques et archéologiques.....	31
7.2.1. Échantillonnage de la colline Blanche	31
7.2.2. Échantillonnage de l'île aux Coulevres	36

7.2.3. Échantillons analysés	38
7.2.4. Résultats	41
7.2.5. Conclusion	47
7.3. Phase 3 : Vérification du processus expérimental.....	48
7.3.1. Échantillons et analyses	48
7.3.2. Les standards géochimiques	49
7.3.3. L'analyse des éléments à courte demi-vie	53
7.3.4. Vérification de quelques aspects du processus expérimental	55
7.3.5. Analyse neutronique et spectrométrie de masse	57
7.3.6. Conclusion	59
7.4. Phase 4 : Analyse des sources lithiques	60
7.4.1. Échantillonnage de la quartzite du Parc de la Galette	60
7.4.2. Échantillons analysés	62
7.4.3. Résultats et analyses statistiques	68
7.4.4. Conclusion	90
8. Conclusions	91
8.1 Discussion de l'ensemble des phases	91
8.2 Perspectives	96
Références	98
Annexes.....	107

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Localisation générale des deux sources lithiques	2
Figure 2 :	Patron hypothétique de distribution relative de la quartzite de Mistassini et de la calcédoine du Lac-Saint-Jean.....	3
Figure 3 :	Stratigraphie de la colline Blanche et emplacement au sein du groupe de Mistassini	16
Figure 4 :	Localisation et carte géologique de la colline Blanche	16
Figure 5 :	Contact sinueux vertical entre les roches de types 1 et 2	18
Figure 6 :	Diagramme hypothétique montrant la circulation des fluides hydrothermaux à l'origine de l'altération siliceuse de la colline Blanche	19
Figure 7 :	Localisation de l'île aux Coulevres.....	19
Figure 8 :	Localisation des échantillons analysés à la phase 1.....	23
Figure 9 :	Première analyse factorielle (ACP) opérée pour la phase 1.....	28
Figure 10 :	Deuxième analyse factorielle (ACP) opérée pour la phase 1.....	29
Figure 11 :	Cartographie et localisation des échantillons de la colline Blanche.....	34
Figure 12 :	Représentation 3D de la colline Blanche.....	35
Figure 13 :	Localisation de la matière première lithique sur l'île aux Coulevres.....	37
Figure 14 :	Analyse factorielle (ACP) comprenant tous les échantillons de la phase 2.....	45
Figure 15 :	Seconde analyse factorielle (ACP) réalisée pour la phase 2.....	46
Figure 16 :	Contamination induite.....	56
Figure 17 :	Vérification de la justesse et de la précision.....	69
Figure 18 :	Graphique de normalité pour le samarium dans la colline Blanche.....	73
Figure 19 :	Patron des Terres rares pour la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean.....	75
Figure 20 :	Première analyse factorielle (ACP) pour la phase 4.....	76
Figure 21 :	Comparaison avec les boîtes à moustaches des teneurs en Sc entre les différentes sources.....	78
Figure 22 :	Seconde analyse factorielle (ACP) pour la phase 4.....	80
Figure 23 :	Séparation des sources à partir de Fe ₂ O ₃ -T, Sm et Sc.....	81

Figure 24 : Troisième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4.....	83
Figure 25 : Quatrième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4.....	86
Figure 26 : Cinquième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4.....	88
Figure 27 : Sixième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4.....	89
Figure 28: Patrons des Terres rares pour la quartzite de Mistassini obtenus de divers projets de recherche	95

LISTE DES PHOTOS

Photo 1 :	Séchage sous la hotte des échantillons broyés	10
Photo 2 :	Roche de type 3.....	17
Photo 3 :	Roche de type 2	17
Photo 4 :	Échantillons typiques de la calcédoine du Lac-Saint-Jean	20
Photo 5 :	Coraux caractéristiques du Richmondien (Ordovicien) trouvés sur l'île aux Couleuvres	21
Photo 6 :	Photos montrant le remplacement progressif des coraux par la silice (calcédoine)...	21
Photo 7 :	Échantillons typiques de la calcédoine du Lac-Saint-Jean, gris bleuté et rubanée....	21
Photo 8 :	Quelques-uns des échantillons analysés par INAA à la phase 1.....	23
Photo 9 :	Différentes variétés de la quartzite de Mistassini.....	33
Photo 10 :	Diverses teintes de la quartzite de « classe 1 ».....	33
Photo 11 :	Carrière Rogers (talus d'effondrement).....	34
Photo 12 :	Échantillonnage sur la colline Blanche.....	34
Photo 13 :	Localisation des échantillons prélevés.....	34
Photo 14 :	Vue aérienne de la colline Blanche et de la baie Yadogamie.....	35
Photo 15 :	Socle rocheux de la colline Blanche.....	36
Photo 16 :	Talus d'effondrement et baie Yadogamie.....	36
Photo 17 :	Calcédoine du Lac-Saint-Jean.....	38
Photo 18 :	Échantillons des quartzites de Giant, de Dolbeau et de Mistassini.....	39
Photo 19 :	Protubérance siliceuse sur bloc erratique.....	39
Photo 20 :	Artefact (biface) du site EgFf-10 analysé par INAA.....	40
Photo 21 :	Artefact (éclat) du site DcFa-11 analysé par INAA.....	40
Photo 22 :	Carrière du Petit Lac Malbaie (quartzite du Parc de la Galette).....	61
Photo 23 :	Prélèvement d'échantillons de la quartzite du Parc de la Galette sur les parois de la carrière du Petit Lac Malbaie.....	61
Photo 24 :	Échantillons de la quartzite du Parc de la Galette.....	62

Photo 25 : Spécimens C-1 et C-2 de type « calcédoine ».....	63
Photo 26 : Géode de quartz laiteux du Cap Sainte-Marguerite, Saguenay.....	65
Photo 27 : Cristaux de quartz laiteux prélevés dans la géode.....	65
Photo 28 : Quartzite de Hommer, Danby (Vermont).....	65
Photo 29 : Quartzite du lac Tchitogama.....	65
Photo 30 : Source de la quartzite Q-2, Saint-Siméon.....	66
Photo 31 : Spécimen Q-2, quartzite Saint-Siméon.....	66
Photo 32 : Affleurement de Q-1, Baie Sainte-Catherine.....	66
Photo 33 : Spécimens de la quartzite Q-1 prélevée à Baie Sainte-Catherine.....	66
Photo 34 : Échantillons de la colline Blanche regroupés en sous-groupes « Ms » et « Mi ».....	67

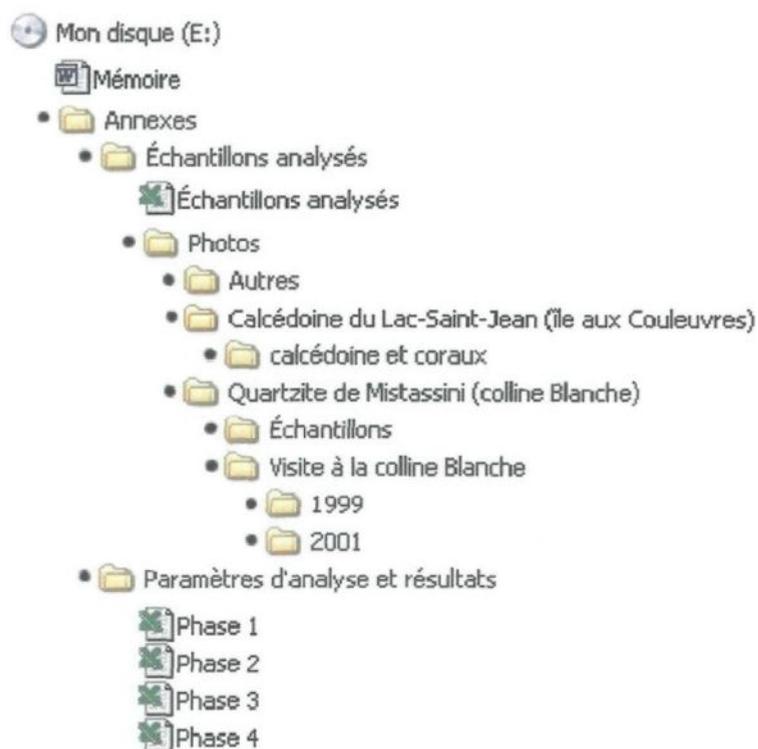
LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Limite de détection calculée et valeurs obtenues pour le standard de shale (SH-0040) à la phase 1.....	25
Tableau 2 :	Données relatives à l'analyse des matières premières lithiques de la phase 1.....	27
Tableau 3 :	Contributions relatives, valeur propre et variance expliquée pour la première analyse factorielle (ACP) de la phase 1.....	28
Tableau 4 :	Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la seconde analyse factorielle (ACP) de la phase 1.....	30
Tableau 5 :	Spécimens archéologiques analysés.....	40
Tableau 6 :	Limite de détection calculée et valeurs obtenues pour le standard SH-0040 à la phase 2.....	42
Tableau 7 :	Données relatives à l'analyse des matières premières lithiques de la phase 2.....	43
Tableau 8 :	Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la première analyse factorielle (ACP) de la phase 2.....	45
Tableau 9 :	Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la seconde analyse factorielle (ACP) de la phase 2.....	46
Tableau 10 :	Résultats géochimiques obtenus par INAA à l'UQAC pour les standards SpS et JCh-1.....	52
Tableau 11 :	Résultats obtenus par INAA au Collège Militaire Royal de Kingston par R.G.V. Hancock pour SpS, JCh-1 et QztMi-1.....	53
Tableau 12 :	Résultats obtenus par INAA incluant les éléments à courte demi-vie pour la calcédoine du Lac-Saint-Jean et la quartzite de Mistassini.....	54
Tableau 13 :	Comparaison des résultats obtenus par INAA et LA-ICP-MS pour quelques échantillons de la quartzite de Mistassini.....	58
Tableau 14 :	Spécimens de sources géologiques diverses analysés à la phase 4.....	64
Tableau 15 :	Limite de détection et données géochimiques des standards analysés pour la phase 4.....	70
Tableau 16 :	Teneurs géochimiques de la quartzite de Mistassini et de la colline Blanche	71
Tableau 17 :	Teneurs géochimiques de la calcédoine du Lac-Saint-Jean et de la quartzite du Parc de la Galette.....	74
Tableau 18 :	Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la première analyse factorielle (ACP) de la phase 4.....	77

Tableau 19 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la seconde analyse factorielle (ACP) de la phase 4.....	80
Tableau 20 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la troisième analyse factorielle (ACP) de la phase 4.....	83
Tableau 21 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la quatrième analyse factorielle (ACP) de la phase 4.....	86
Tableau 22 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la cinquième analyse factorielle (ACP) de la phase 4.....	87
Tableau 23 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la sixième analyse factorielle (ACP) de la phase 4.....	89

LISTE DES ANNEXES

Les annexes et l'ensemble du présent mémoire se trouvent sur le CD-ROM inclus dans la pochette à la fin de ce document. Les différents fichiers numériques peuvent être lus au moyen des logiciels de la suite Office de Microsoft. Le dossier « annexes » contient les dossiers « échantillons analysés » et « paramètres d'analyse et résultats ». Le dossier « échantillons analysés » contient un fichier du même nom présentant chacun des échantillons analysés à chacune des phases, on y trouve aussi l'ensemble des photographies des échantillons recueillis et analysés. Les différents résultats géochimiques ainsi que les paramètres relatifs à l'analyse par activation neutronique se retrouvent dans des fichiers propres à chacune des phases. Ces fichiers sont compris dans le dossier « paramètres d'analyse et résultats ». L'organigramme suivant montre la structure et l'organisation des différents dossiers et fichiers contenus sur le CD-ROM.



RÉSUMÉ

Caractérisation géochimique de matières premières lithiques :

Analyse de la quartzite de Mistassini (colline Blanche, rivière Témiscamie) et de la calcédoine du Lac-Saint-Jean (île aux Coulevres, lac Saint-Jean).

Les assemblages lithiques prélevés sur les sites archéologiques du Saguenay–Lac-Saint-Jean sont composés de différents matériaux, certains d'origine locale, d'autres « régionale », d'autres provenant de sources plus éloignées encore. Parmi ces matériaux, on observe fréquemment une quartzite blanchâtre et aphanitique présentant les propriétés physiques d'un chert : la quartzite de Mistassini. On remarque aussi la forte présence d'une roche siliceuse gris bleuté présentant un éclat cireux : la calcédoine du Lac-Saint-Jean. Ce travail vise à caractériser géochimiquement la source respective de ces deux matières lithiques. Le matériel connu des archéologues sous le nom de quartzite de Mistassini a comme source la colline Blanche (*lat. :51°04'07"N, long. :-72°54'05"W*). Cette colline se situe dans le secteur de la rivière Témiscamie, à l'est du grand lac Albanel. L'autre matériel connu comme étant local, la calcédoine du Lac-Saint-Jean, a comme source l'île aux Coulevres (*lat. :48°30'27"N, long. :-72°10'19"W*).

D'un point de vue méthodologique, le matériel lithique est caractérisé au moyen de l'analyse par activation neutronique (INAA, *Instrumental Neutron Activation Analysis*). Les résultats obtenus révèlent la signature géochimique de chaque source pour 30 éléments chimiques (terres rares, éléments majeurs et traces). Ces résultats analytiques sont validés et vérifiés par l'utilisation de différents standards géochimiques. L'utilisation de ces standards permet de vérifier la précision et la justesse des teneurs analytiquement obtenues pour chaque échantillon et élément chimique. Différentes analyses statistiques sont utilisées afin d'établir les grandes lignes de la géochimie de chacune des sources.

Une comparaison statistique entre les deux sources est réalisée, et leur géochimie est, de plus, comparée à celle de différents échantillons géologiques et archéologiques du Saguenay–Lac-Saint-Jean.

Le projet offre donc aux archéologues un outil supplémentaire leur permettant de vérifier la correspondance d'un artefact avec la colline Blanche ou l'île aux Coulevres, et ce, pour deux des principales matières premières lithiques trouvées sur les sites du Saguenay–Lac-Saint-Jean.

REMERCIEMENTS

Le présent travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes. Je tiens donc à remercier toutes celles et ceux qui de près ou de loin sont venus en aide à la réalisation de ce projet.

Je tiens à remercier tout particulièrement les professeurs et chercheurs M. Jean-François Moreau (Sciences humaines) et M. Jacques Carignan (Sciences appliquées), qui m'ont dirigé et m'ont permis de réaliser cette recherche et ce mémoire.

Je tiens à remercier, du département des sciences humaines : l'équipe du Laboratoire d'archéologie de l'UQAC constituée de M. Jean-François Moreau (directeur), M. Erik Langevin (archéologue et professeur associé), Mme Joane Girard (archéologue), Mme Marie-Josée Fortin (archéologue), Mme Hélène Dionne (technicienne archéologue), M. Alain Rioux (technicien archéologue) et M. Jean Talbot (historien) pour leur support, leurs conseils et leur aide inestimable; ma collègue Isabelle Duval (anthropologue) qui a pris sous son aile la poursuite des recherches et M. Réal Beauregard, du laboratoire de géographie, pour son aide en géomatique.

Je tiens à remercier, du département des sciences appliquées, M. Jacques Carignan (ingénieur-géologue), M. Paul Bédard (professionnel) du laboratoire de géochimie, ainsi que son collègue M. Dany Savard (étudiant en géologie), Mme Sarah Jane Barnes (professeure), M. Pierre Cousineau (professeur) pour ses réponses, son intérêt et son aide, M. Julien Walter (étudiant en géologie) pour ses récents travaux sur la colline Blanche, M. Michael Higgins (professeur), M. Adam Nagy (professeur), M. Christian Tremblay (Fonds Minier), M. Denis Côté (professionnel) ainsi que M. Marcel Lapointe pour son aide et ses précieux conseils au broyage.

Parmi les gens du département des sciences fondamentales, je tiens à remercier M. Denis Bussièrès (professeur) qui m'a permis d'initier cette recherche dans le cadre du projet de fin de baccalauréat en chimie, M. Germain Savard et M. Damien Côté du laboratoire d'écologie végétale pour le prêt de matériel et l'aide en géomatique ainsi que M. André Barrette du laboratoire de chimie analytique.

Au-delà des murs de l'UQAC, je tiens à remercier M. Charles Martijn (archéologue), M. David Denton (archéologue), M. Jean-Yves Pintal (archéologue), M. Robert Marquis (géologue-MRN), M. Pierre Desrosiers (archéologue-CCQ), M. Adrian Burke (archéologue et professeur-UdeM), M. Ron G.V. Hancock (physicien à la retraite, SLOWPOKE et Department of Chemical Engineering, Université de Toronto), Mme Belinda Flem (géochimiste-GSN), la communauté Cri de Mistassini ainsi que les entreprises Elkem Métal, Baskatong Quartz et Sitec pour le prélèvement d'échantillons.

Mes remerciements encore à l'équipe d'archéométrie de l'Université Laval dirigée par M. Réginald Auger et dont fait partie l'un de mes directeurs de recherche, M. Jean-François Moreau, qui a supporté financièrement les analyses sur lesquelles ma recherche est fondée, à partir des fonds obtenus du Fond québécois de recherche en sciences humaines et culture sous forme d'une subvention équipe à l'équipe d'archéométrie.

1.

INTRODUCTION

La découverte d'une pointe de flèche est toujours fascinante pour un archéologue. Fascinante et utile pour les nombreux indices que cette pointe de flèche livre à l'archéologue qui tente de comprendre et de reconstituer les grandes lignes du passé. Parmi les indices et les informations que peut livrer la découverte d'un outil, l'origine de la matière première composant l'outil taillé est un facteur permettant de soulever certaines hypothèses à propos des migrations, des relations ou des échanges vécus par les peuples anciens. La localisation des sources lithiques et la détermination de la provenance des matières premières utilisées pour la taille d'outils constituent donc des aspects importants de l'archéologie. La détermination de la provenance des matières premières lithiques se fait, la plupart du temps, de façon visuelle (macroscopique) par comparaison avec des échantillons de référence. L'identification de la source d'origine de la matière constituant un artefact dépend donc des connaissances pétrographiques de l'analyste. L'utilisation en laboratoire d'instruments d'analyse (binoculaire et loupe) permet à l'archéologue d'identifier la matière dans laquelle l'outil a été taillé et de l'associer à sa source, si elle est connue.

Dans la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean, pour la majorité des sites archéologiques fouillés, les assemblages lithiques montrent à une échelle macroscopique que la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean constituent deux matières premières prééminentes dans les assemblages lithiques. Que ce soit sous la forme d'éclats, de nucléus ou d'outils complets, ce sont les deux matières premières les

plus présentes dans cette portion du Subarctique autant pendant la période de l'Archaïque qu'au Sylvicole (Moreau 1998b).

Au cœur du lac Saint-Jean, l'île aux Couleuvres se situe à un peu plus de 3 km des berges dans la portion sud-ouest du lac. La position géographique de cette île (*lat. :48°30'27"N, long. :-72°10'19"W*), source de la calcédoine du Lac-Saint-Jean, explique sans doute l'abondance de cette matière première lithique sur les sites à proximité de cette source (Moreau 1998b).

La distance qui sépare la colline Blanche (*lat. :51°04'07"N, long. :-72°54'05"W*) du lac Saint-Jean représente un peu moins de 280 km à vol d'oiseau (voir figure 1). La carrière d'où provient la quartzite de Mistassini, la colline Blanche, surplombe la rivière Témiscamie de sa rive sud. Cet affluent coule dans une direction sud-ouest vers le Lac Albanel.

Les observations et les études faisant mention des matières premières lithiques que sont la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean montrent que ces deux matériaux présentent des courbes d'exploitation économique et de distribution géographique très différentes l'une de l'autre. L'abondance de



Figure 1 : Localisation générale des deux sources lithiques (tirée et adaptée du site internet du Ministère des Ressources Naturelles, 2002)

la quartzite de Mistassini, sur les sites à proximité de la source (Denton 1998) ainsi que sur des sites plus éloignés (Langevin 1990), montre que cette matière a été distribuée, échangée et transportée sur de très grandes distances. La calcédoine du Lac-Saint-Jean montre, quant à elle, une distribution plus réduite, se limitant globalement au bassin supérieur et moyen du Saguenay (incluant le lac Saint-Jean) (Moreau 1998b). La figure 2

illustre, par la forme des courbes présentées, un patron hypothétique de distribution relative pour ces deux matières premières à partir de leur source respective. Les différences de distribution et

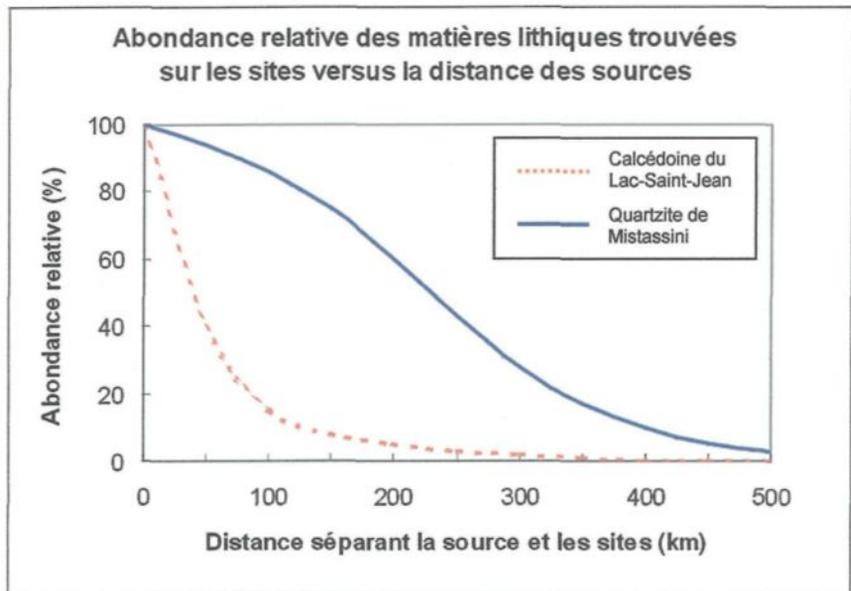


Figure 2 : Patron hypothétique de distribution relative de la quartzite de Mistassini et de la calcédoine du Lac-Saint-Jean

d'exploitation économique entre ces matériaux seraient attribuables à différents facteurs comme la connaissance, l'accessibilité et la dimension des sources ainsi que la qualité de la matière lithique disponible (Moreau 1998b).

2.

PROBLÉMATIQUE

2.1. Globale

Ce projet répond directement à l'intérêt que montrent les archéologues à déterminer la provenance des matériaux lithiques trouvés sous forme d'artefacts sur les sites archéologiques. La distribution spatiale et temporelle des matières premières lithiques à partir de leur source d'origine constituent des atouts importants pour l'élaboration d'hypothèses concernant la circulation des biens, des gens et des idées (Glascock 2002). Les assemblages lithiques trouvés sur les sites préhistoriques du Saguenay–Lac-Saint-Jean présentent des matières provenant principalement de deux sources : la colline Blanche et l'île aux Coulevres (Moreau 1998b). L'association faite entre les artefacts et les sources est déterminée de façon visuelle et macroscopique. En laboratoire, la provenance d'une matière lithique est déterminée en comparant des échantillons rapportés de diverses sources lithiques avec les artefacts. On compare les échantillons à l'œil nu, avec une loupe ou un binoculaire. La détermination de la provenance dépend donc directement de l'expérience de l'analyste. Il est aussi important de tenir compte de l'existence probable d'autres formations géologiques pouvant offrir des matières présentant des caractéristiques physiques similaires aux sources connues. L'existence de telles sources pourrait induire en erreur l'analyste. La présence très marquée de certaines matières et la distance qui sépare leurs sources lithiques des sites archéologiques régionaux alimentent les discussions concernant les assemblages lithiques du Saguenay–Lac-Saint-Jean. La marge d'erreur associée à la détermination de

la provenance des matières contenues dans les sites de la région est indéterminée. La caractérisation géochimique des sources de la quartzite de Mistassini et de la calcédoine du Lac-Saint-Jean constitue la première étape permettant aux archéologues de vérifier les hypothèses de provenance formulées jusqu'à maintenant pour ces matériaux.

2.2. Analyse de la géochimie de la quartzite et de la calcédoine

Quelques travaux géochimiques ont déjà traité de la quartzite de la colline Blanche (Gagnon 1988; Rutherford et Stephens 1991). Toutefois aucun résultat valable n'a été obtenu pour cette matière en raison de sa haute pureté en silice (Walter 2003) et des très faibles teneurs en éléments traces qu'elle semble contenir (LeBlanc 1998). Aucune analyse géochimique concernant la calcédoine de l'île aux Coulevres n'a été entreprise à ce jour. La signature géochimique de ces deux sources lithiques reste donc méconnue. Les analyses réalisées sur la quartzite de Mistassini soulèvent une problématique spécifique à l'analyse chimique de cette matière, et rien n'indique qu'il en est autrement pour la calcédoine. Il est donc nécessaire d'adopter un protocole expérimental rigoureux, ainsi qu'une analyse appropriée permettant de justifier et de valider les résultats géochimiques obtenus.

3.

OBJECTIFS

L'objet de ce travail consiste à analyser la signature géochimique des matières lithiques retrouvées sur la colline Blanche et sur l'île aux Coulevres, ainsi qu'à élaborer une banque de données les caractérisant. Cette banque de données constitue en quelque sorte l'empreinte digitale ou l'ADN géochimique caractéristique à chaque matière première (Hancock 2001). La comparaison statistique entre la signature obtenue pour ces sources et les résultats découlant de l'analyse d'artefacts, selon la même méthodologie, permettrait de vérifier les hypothèses de provenance proposées pour ces matières. Ces analyses permettraient donc d'appuyer et de vérifier certaines des hypothèses concernant les échanges, l'économie et les mouvements des peuples autochtones qui ont laissé ces matières lithiques sur leurs sites d'occupation préhistorique.

D'un point de vue méthodologique, l'un et l'autre matériel sont principalement caractérisés au moyen de l'activation neutronique (INAA). Le protocole expérimental et les manipulations doivent permettre de justifier et valider les résultats obtenus. La séparation statistique des sources s'opère en comparant les données obtenues pour chaque source l'une à l'autre, mais aussi à d'autres échantillons archéologiques et géologiques. Certains des échantillons comparés présentent une ressemblance macroscopique suffisamment grande, soit avec la quartzite de Mistassini ou la calcédoine du Lac-Saint-Jean, pour confondre l'archéologue quant à leur origine réelle.

4.

TECHNIQUE ANALYTIQUE

L'analyse par activation neutronique est une technique d'analyse multiélémentaire connue et bien contrôlée depuis son apparition associée aux grandes découvertes entourant l'énergie atomique au milieu du XX^e siècle (Neff 2001). L'INAA nécessite des manipulations relativement simples et a été utilisée pour plusieurs applications en archéométrie (Hancock 1976; Neff 2001; Stimmell, Pilon et Hancock 1994). Cette méthode permet de déterminer des teneurs qui sont de l'ordre du $\mu\text{g/g}$ (ppm) pour plusieurs éléments du groupe des terres rares, pour des éléments majeurs et traces (Bédard et Barnes 2002). Il est à noter que l'INAA est utilisée dans plusieurs laboratoires (Bédard 1990; Gilmore 1991; Hancock 1976; Neff 2001; Perlman et Asaro 1969; Williams et Wall 1991) et que différents aspects de la méthode diffèrent légèrement d'un laboratoire à l'autre.

L'analyse par activation neutronique est une méthode instrumentale qui enregistre le spectre de rayons gamma (γ) émis par un échantillon rendu préalablement radioactif en le bombardant avec un flux de neutrons. Pour ce projet, l'irradiation des échantillons fut accomplie au moyen du réacteur nucléaire SLOWPOKE II de l'École Polytechnique de Montréal. L'irradiation des échantillons provoque une transformation nucléaire isotopique des éléments chimiques qui y sont contenus. Le noyau des éléments chimiques absorbe un ou des neutrons et est ainsi transformé en isotope instable et radioactif. La décroissance radioactive de ces isotopes se traduit par une émission de rayons gamma. La détection et la lecture du spectre des rayons gamma émis permettent de déterminer

l'identité des éléments chimiques et de quantifier leur teneur. La longueur d'onde d'émission des rayons gamma caractérise la nature de l'élément chimique et l'aire sous le pic est proportionnelle à sa teneur. En raison de leur décroissance radioactive rapide, la lecture des éléments à courte demi-vie devait se faire directement à Montréal. La lecture des éléments à moyenne et longue demi-vie s'est faite à l'UQAC, au laboratoire de géochimie. La lecture automatisée des résultats bruts est compilée sous forme de pics informatisés qu'il faut retravailler avec le logiciel EPAA. Le fonctionnement du lecteur de rayons gamma ainsi que la méthode d'utilisation du logiciel EPAA sont décrits dans le « Manuel de l'utilisation de l'analyse par activation neutronique à l'UQAC » (Bédard 1990).

Les données nucléaires relatives à l'irradiation et la lecture des spectres pour l'ensemble des échantillons analysés pour ce projet doivent être spécifiées. Le flux de neutron auquel fut soumis les échantillons à l'intérieur du réacteur SLOWPOKE II varie légèrement et tourne autour de 5×10^{11} n/cm²s. Le flux de neutron dépend de la position de l'échantillon dans le réacteur, de l'activité du réacteur et de l'état du combustible nucléaire. Le temps d'irradiation nécessaire à l'activation neutronique des éléments à moyenne et longue demi-vie, éléments lus à l'UQAC, est de 240 minutes (4 heures) pour ce projet. Le temps de décroissance radioactive, aussi appelé refroidissement (Hancock 1976), des échantillons varie de 5 à 10 jours et dépend du temps de transport entre l'École Polytechnique de Montréal et l'UQAC ainsi que de l'ordre dans lequel ils sont lus sur le détecteur de rayons gamma. L'analyse des éléments à courte demi-vie a été réalisée sur quelques échantillons. Ceux-ci ont été soumis au même flux de neutrons mais le temps d'irradiation, beaucoup plus court, est de 60 secondes (1 minute). Le temps de décroissance nécessaire à la lecture des éléments à courte demi-vie est de 780 secondes (13 minutes).

5.

MÉTHODOLOGIE ET MANIPULATIONS

Les manipulations qui suivent sont celles qui sont appliquées, dans le cadre de ce projet, afin de préparer chacun des échantillons à l'analyse par activation neutronique (INAA). La préparation des échantillons est une étape cruciale faisant partie intégrante de l'analyse. C'est à cette étape que les risques de contamination sont les plus élevés (Hickson et Juras 1986; Iwansson et Landström 2000). Les échantillons prélevés sur chacune des sources sont rapportés au laboratoire pour la préparation et l'analyse. L'échantillonnage pour chaque source sera ultérieurement décrit.

Les échantillons prélevés sont de grosseur variable passant de l'ordre du gramme au kilogramme. Il est donc nécessaire de réduire les gros échantillons en sélectionnant une partie qui est coupée à l'aide d'une scie radiale munie d'une lame à diamants. Les échantillons coupés tout autant que les autres présentent donc une masse variant approximativement de 20 à 100 grammes. La prochaine étape consiste à éliminer de la surface des spécimens la contamination élémentaire reliée à l'altération climatique (cortex), engendrée lors du prélèvement ou par la coupe précédente et les manipulations. La surface des échantillons est nettoyée en premier avec de l'eau déminéralisée et une brosse en polymère. Ensuite, une mince couche de surface est minutieusement enlevée pour chaque échantillon à l'aide d'un mélange abrasif de grains de quartz fins propulsés par un jet d'air sous pression (sablage au jet de sable). C'est à partir de cette étape que les échantillons sont manipulés avec des gants. Les échantillons sont alors soumis à un jet d'air sous pression, pour éliminer la poussière engendrée par le quartz fin lors du

sablage au jet de sable. Chaque échantillon est de nouveau lavé à l'eau et asséché au jet d'air sous pression avant d'être placé dans un contenant à échantillon clairement identifié. Chaque pièce doit être ensuite réduite en poudre pour remplir les capsules cylindriques utilisées pour l'INAA. Un petit concasseur mécanique à plaques d'alumine est utilisé pour broyer séparément les échantillons et les réduire à une granulométrie d'environ 5 millimètres. Après chaque broyage, les échantillons réduits en gravier sont replacés dans leurs contenants respectifs. Entre chaque échantillon, on se doit de nettoyer le concasseur pour éviter la contamination entre les échantillons eux-mêmes. Le concasseur est décontaminé en brossant les plaques d'alumine avec une brosse en polymère et en utilisant simultanément un jet d'air sous pression. La prochaine étape consiste à raffiner et à réduire la granulométrie des échantillons pour qu'aucun grain n'excède 3 millimètres. Ceci permet de maximiser la masse contenue dans chaque capsule. Cette réduction est effectuée à l'aide d'un pilon et d'un mortier d'alumine dans lequel on ajoute de l'éthanol afin de minimiser l'éclatement. Les mortiers identifiés sont placés sous un courant d'air afin d'accélérer le séchage

des échantillons (voir photo 1). Une fois séché, l'échantillon est placé dans son contenant. Il est évidemment nécessaire de bien nettoyer le mortier et le pilon entre chaque échantillon. Le nettoyage à

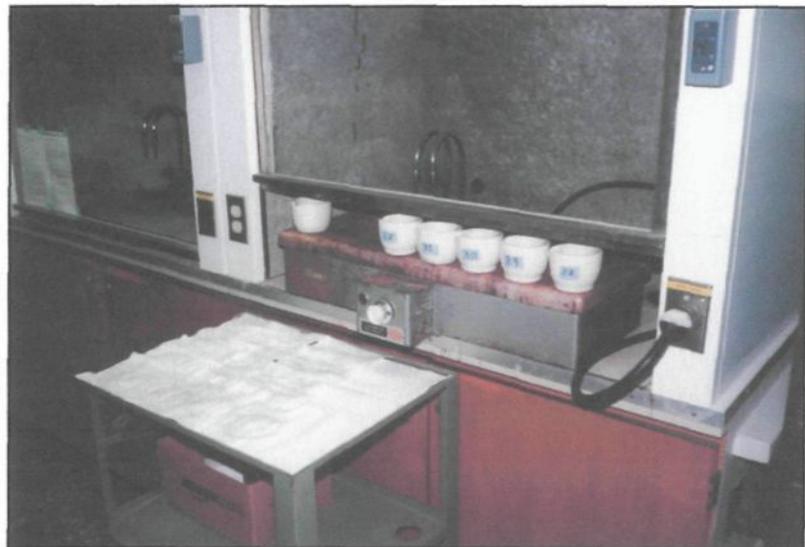


Photo 1 : Séchage sous la hotte des échantillons broyés

cette étape consiste à laver les instruments avec de l'eau chaude, du savon et une brosse

en polymère. Chaque mortier et pilon est ensuite rincé à l'eau déminéralisée, le séchage est accéléré avec de l'éthanol. Les échantillons sont maintenant prêts à être insérés dans les petites capsules cylindriques utilisées pour l'INAA. L'utilisation d'une balance analytique est nécessaire afin d'obtenir le plus haut degré de précision pour la masse d'échantillon introduite dans les capsules. Une capsule vide est placée sur la balance, les portes sont fermées et on recalibre le zéro. La capsule, qu'on manipule avec des gants, est remplie avec l'échantillon en utilisant un petit entonnoir fabriqué d'un papier filtre. La masse de pierre introduite dans la capsule d'INAA, avoisinant les 2 grammes, est déterminée avec précision. Si la poudre de pierre est insuffisante pour combler la capsule, on ajoute du sucre raffiné ($C_6H_{12}O_6$), transparent à l'activation neutronique. L'ajout de sucre comble la capsule et évite à l'échantillon de bouger à l'intérieur de celle-ci en lui faisant conserver une forme cylindrique. Cette opération, nécessaire pour les petits échantillons, réduit l'erreur pouvant être reliée à la distance séparant l'échantillon du lecteur de rayons gamma. Il est donc important, pour maximiser les résultats de l'analyse, que la capsule soit pleine. Les capsules sont ensuite numérotées et chaque couvercle est scellé à l'aide d'une spatule chauffée. Les échantillons sont alors prêts à être acheminés vers le réacteur nucléaire.

6.

TRAVAUX ANTÉRIEURS

6.1. La caractérisation géochimique en archéologie

Les recherches effectuées sur la caractérisation géochimique des sources de matières premières, que ce soit pour la céramique, le verre, les métaux ou les matières lithiques, se multiplient depuis une quarantaine d'années en archéométrie (Ciliberto 2001). Différentes techniques analytiques, comme l'INAA, l'ICP-MS et l'XRF, ont ainsi été appliquées sur des matériaux de nature archéologique.

Les premières applications de l'INAA en archéologie comme méthode de détermination de la provenance ont été réalisées sur la céramique (poterie) et les sources d'argile. La méthode d'analyse de la poterie par INAA est décrite par Perlman et Asaro (1969) et revue par Gilmore (1991). D'autres études tentent de retracer l'origine de l'argile ayant servi à la fabrication de poteries anciennes (Clermont *et al.* 1995; Crépeau et Kennedy 1984; Hammond, Harbottle et Gazard 1976; Topping et MacKenzie 1988). Il faut souligner parmi ces différentes études la création et l'utilisation d'un standard géochimique de poterie par Perlman et Asaro (1969), standard qui a été analysé plusieurs fois (Yeh et Harbottle 1986) et qui permet de valider les résultats expérimentaux obtenus. Ces analyses de provenance se basent sur le même principe que les analyses faites sur les autres matières de nature archéologique, c'est-à-dire que chaque source de matière première géographiquement éloignée possède des caractéristiques géochimiques qui lui sont propres. Ainsi on essaie de remarquer les différences et les marqueurs chimiques caractérisant les sources afin de les différencier et de les séparer.

Les travaux effectués sur le verre et les métaux retracent les caractéristiques chimiques de la «recette» utilisée pour la fabrication d'objets tels que les perles de verre ou les chaudrons en cuivre. Il est ainsi possible, dans le cas des perles de verre, de déterminer l'origine et l'époque de leur fabrication en déterminant la nature et la teneur des fondants et des colorants contenus dans le verre (Hancock, Chafe et Kenyon 1994; Hancock, Aufreiter et Kenyon 1996; Hancock *et al.* 1996; Hancock *et al.* 2000; Kenyon, Hancock et Aufreiter 1995; Moreau *et al.* 1996; Moreau *et al.* 2002; Sempowski *et al.* 2000; Sempowski *et al.* 2001).

La caractérisation géochimique appliquée aux métaux, notamment le cuivre, permet de déterminer l'origine de ces métaux et de différencier le cuivre natif des alliages à base de cuivre européen (Hancock *et al.* 1994; Moreau, Hancock et Côté 1994). Il est possible de déterminer le contenu des alliages utilisés (Hancock *et al.* 1995; Moreau 1998a; Moreau et Hancock 1999) ou encore la source du cuivre natif (Mauk et Hancock 1998). Ces analyses permettent pour les alliages de cuivre, comme pour les perles de verres, d'établir une chronologie relative mettant en relation les alliages et l'évolution des techniques de fabrication (Moreau et Hancock 1996a, 1996b, 1999).

La plupart des analyses chimiques effectuées sur les matériaux lithiques ont été réalisées sur l'obsidienne, le chert et la stéatite (Allen *et al.* 1978; Allen *et al.* 1984; Allen et Pennell 1978; Allen, Luckenbach et Holland 1975; Asaro *et al.* 1978; Bowan, Asaro et Perlman 1973; Burke et Chalifoux 1998; Chapdelaine et Kennedy 1994 et 1999; Church 1995; De Bruin *et al.* 1972; Glascock *et al.* 1994; Gordus, Wright et Griffin 1968; Harnois 1995; Hoard *et al.* 1992, Hoard *et al.* 1993, Hoard *et al.* 1995; Hughes 1988 et 1994; Jarvis 1990; Julig 1994; Julig *et al.* 1992; Julig, Long et Hancock 1998; Julig, Pavlish et Hancock 1987, 1988, 1989, 1991a et 1991b; Long *et al.* 1999; Luedtke 1978 et 1979;

Malyk-Selivanova 1994; Malyk-Selivanova *et al.* 1998; Matthews 1997; McGinley et Schweikert 1979; Nelson, D'Auria et Bennett 1975; Rogers *et al.* 1983; Shackley 1995 et 1998; Sheets *et al.* 1990; Skinner et Winkler 1994; Slater et Grunberg 1991; Snover 1992; Stross *et al.* 1983; Stross *et al.* 1988; Truncer, Glascock et Neff 1997; Wheeler et Clark 1977). Il est important de spécifier que les ouvrages énumérés ci-haut découlent principalement de travaux réalisés sur des matériaux lithiques originant d'Amérique du Nord. De ce nombre, seulement quelques ouvrages portent sur des cherts trouvés en sol québécois (Burke et Chalifoux 1998; Chapdelaine et Kennedy 1994 et 1999; Harnois 1995). Ces analyses reposent sur le principe de caractères géochimiques différents pour chaque source lithique distincte géographiquement d'une autre. Les différentes études de provenance utilisant la géochimie ont toutes comme point de départ l'étude d'échantillons provenant directement de la formation géologique.

En ce qui concerne la quartzite, encore très peu d'études géochimiques ou même pétrographiques ont été faites sur ses différentes et nombreuses sources dans le Nord-Est américain (Codère 1993, 1994 et 1995; De Boutray 1981; Gagnon 1988; Rutherford et Stephens 1991). Les quelques études réalisées confirment souvent la complexité à déterminer la provenance des assemblages contenant de la quartzite. L'utilisation de méthodes d'analyse, comme l'INAA, montre que l'étude de cette matière est complexe en raison des faibles teneurs présentées en éléments chimiques autres que la silice et l'oxygène. Ces faibles teneurs s'expliquent du fait que la quartzite, selon sa composition chimique, permet la présence d'éléments traces notamment dans le matériel interstitiel à l'interface des cristaux de quartz composant la quartzite. La connaissance de l'origine et du mode de formation de la quartzite est donc un élément important dans la détermination et l'analyse de la géochimie de la quartzite. C'est ainsi que les récentes études réalisées

sur des quartzites de la région des Grand Lacs ont permis de caractériser quelques sources de quartzites (Julig *et al.* 2002; Julig, Pavlish et Hancock 1987; Long *et al.* 1999; Long, Julig et Hancock 2002) où les teneurs en éléments traces sont beaucoup plus élevées que celles observées jusqu'à maintenant pour la quartzite de la colline Blanche qui fait l'objet de présentation dans les prochaines pages.

6.2. La quartzite de Mistassini et la colline Blanche

La matière première qui nous intéresse et qui compose en bonne partie la colline Blanche, est nommée différemment selon les auteurs : quartzite de Mistassini, chert d'Albanel, conglomérite, wiinwaapsk ou silexite. Pour ce travail, le nom « quartzite de Mistassini » est utilisé puisqu'il s'agit de l'appellation la plus commune pour ce matériel. De plus, l'usage du féminin pour le mot « quartzite » a été retenu même si, selon l'Office de la Langue Française, les genres masculin et féminin sont tous deux acceptés.

Malgré son caractère culturel connu (Martijn et Rogers 1969), la géologie de la quartzite de Mistassini reste méconnue et les nombreux noms lui étant attribués le démontrent bien. Les premières études géologiques réalisées sur la colline Blanche (Dumont et Hamelin 1964; Gagnon 1988) ont beaucoup contribué aux connaissances géomorphologiques de la colline. Gagnon propose un empilement stratigraphique clastique discordant comme mode de formation, le tout suivi d'une importante érosion glaciaire. Son étude attribue à la colline Blanche cinq unités stratigraphiques : conglomérite, métaquartzite, grès quartzifère, conglomérat quartzifère et grès ferrugineux (voir figure 3). Ces unités subdivisent la formation de Témiscamie qui fait partie, avec la formation d'Albanel, du groupe de Mistassini qui est d'âge protérozoïque (précambrien). Le matériel utilisé historiquement par les autochtones, la quartzite blanche aphanitique,

fait partie intégrante de la conglomérite et de la métaquartzite décrites par Gagnon. La carte géologique réalisée par Gagnon (voir figure 4) permet de constater l'importance des deux couches stratigraphiques que sont la conglomérite et la métaquartzite sur la colline Blanche.

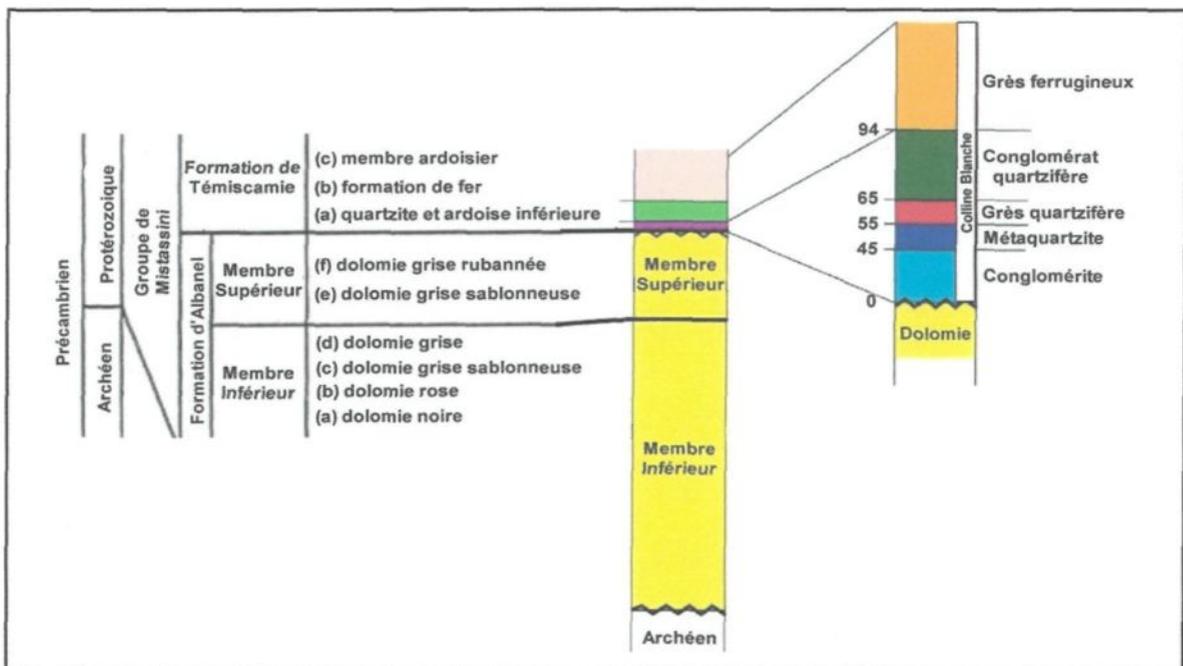


Figure 3 : Stratigraphie de la colline Blanche et emplacement au sein du groupe de Mistassini (figure adaptée de Gagnon 1988 et de Walter 2003)

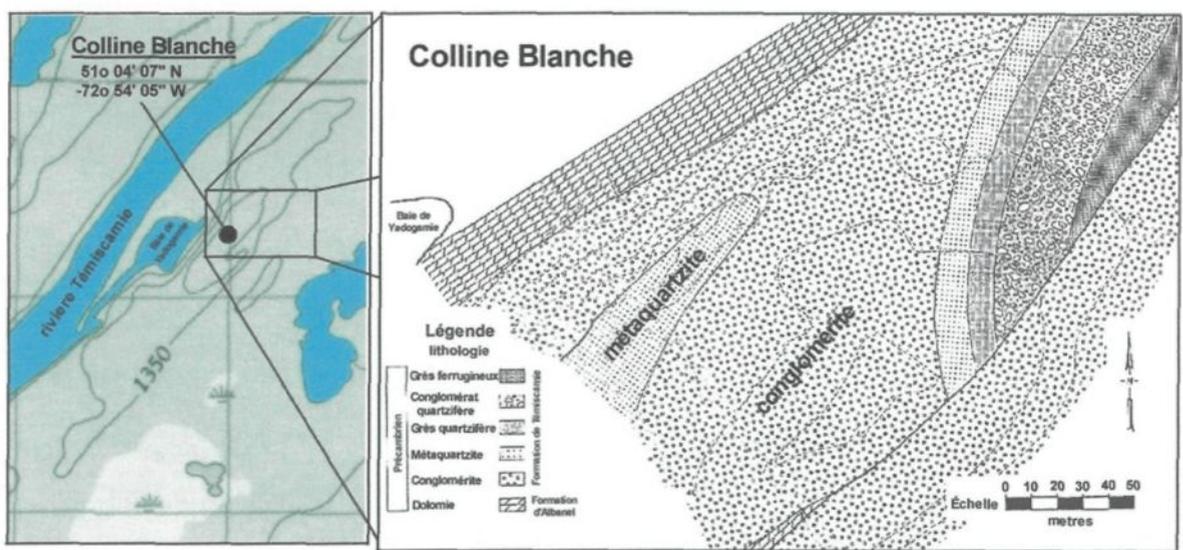


Figure 4 : Localisation et carte géologique de la colline Blanche (figure adaptée de Gagnon 1988)

Afin d'accroître la compréhension du mode de formation de la source, une étude géologique additionnelle a été réalisée en 2002-2003 par Julien Walter, étudiant diplômé en génie géologique à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC). Cette nouvelle étude propose une nouvelle hypothèse quant au mode de formation de la colline Blanche. Walter propose un modèle priorisant une origine chimique due à une activité hydrothermale ponctuelle de faible ampleur. Il identifie trois types particuliers de roches sur la colline Blanche, et ce, en fonction du degré de silicification. Le type 1 est semblable au grès quarzifère décrit par Gagnon, mais montre un degré de silicification supérieur. Le type 2 et le type 3 correspondent respectivement à la conglomérite et à la métaquartzite de Gagnon (photos 2 et 3). « En progressant vers le cœur de la colline, le type 2 laisse

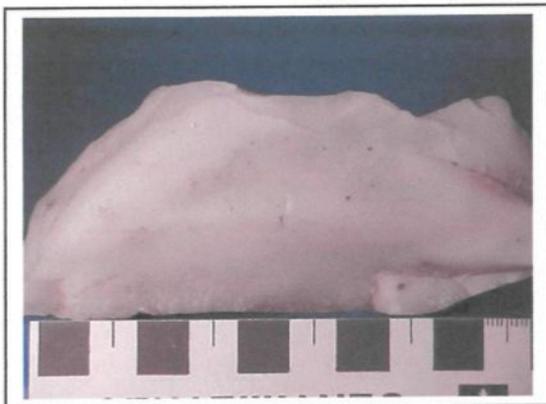


Photo 2 : Roche de type 3 (Walter 2003)



Photo 3 : Roche de type 2 (Walter 2003)

graduellement place au type 3, l'unité la plus altérée correspondant au matériel chertueux des archéologues. Toutefois, comme il ne s'agit pas d'un grès mais d'une roche siliceuse à grains fins, il est préférable d'utiliser l'appellation "silexite" » (Walter 2003 :20).

Walter estime donc que l'hypothèse de la « série stratigraphique », telle que proposée par Gagnon, ne s'applique pas. Il remarque sur le terrain un contact sinueux vertical par rapport au plan de litage principal entre les roches des types 1 et 2, ce qui

infirmes la sédimentation clastique du type 2 (voir figure 5). Le passage des unités faiblement silicifiées à celles fortement silicifiées et la présence d'un système conjugué de diaclases associé à l'altération conduisent à un modèle de silicification où des fluides hydrothermaux circulent au travers d'un sublitharénite (grès très riche en quartz). Les fluides acides et oxydants circulent par les fractures et entraînent la dissolution de la silice ambiante (quartz et conglomérat) pour s'enrichir en silice et précipiter sous forme de ciment orthochimique (silicification) dans un réseau de conduits adjacents. « Cette gradation du degré d'altération des unités

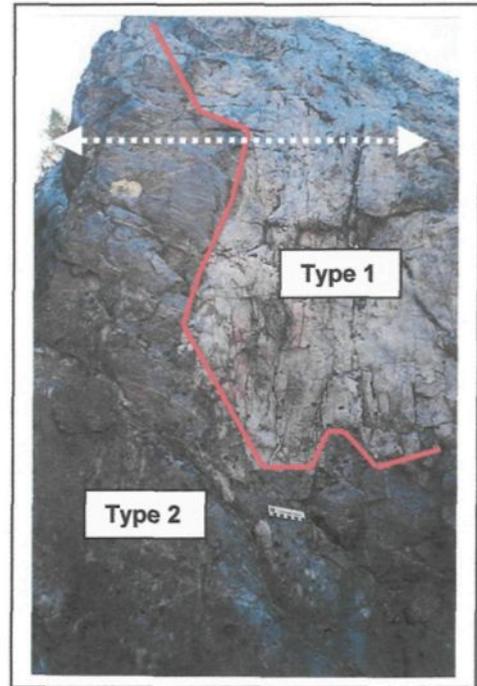


Figure 5 : Contact sinueux vertical entre les roches des types 1 et 2 (tirée de Walter 2003)

affleurantes de la colline Blanche suggère une avancée progressive d'un front de silicification (phénomène de "chertification"), partant de la silexite jusqu'à la quartzarénite. » (Walter 2003 :22). Il propose un modèle hypothétique (voir figure 6) selon lequel il y aurait eu « une circulation ascendante de fluides hydrothermaux suivant un conduit principal centré sur la colline Blanche et au pourtour duquel s'étend un front de silicification interpénétratif ». Ce modèle explique les très faibles teneurs en éléments traces contenus dans la quartzite de Mistassini. La dissolution de la silice par les fluides hydrothermaux a pour conséquence de lessiver les éléments traces contenus dans la matrice originale (grès riche en quartz). La recristallisation de la silice contenue dans la solution produit une quartzite (silexite) à peu près exempte d'impuretés.

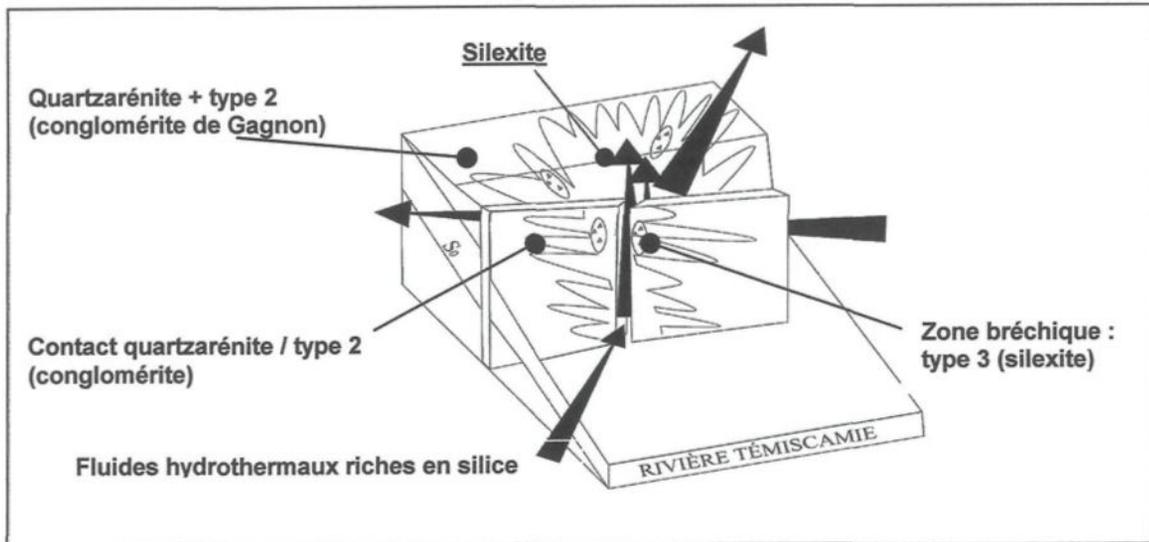


Figure 6 : Diagramme hypothétique montrant la circulation des fluides hydrothermaux à l'origine de l'altération siliceuse de la colline Blanche (tirée de Walter 2003)

6.3. La calcédoine de l'île aux Coulevres

La source de la calcédoine du Lac-Saint-Jean, matière première lithique, se situe sur l'île aux Coulevres. Cette île du lac Saint-Jean est localisée 3 km à l'est de la municipalité de Roberval (voir figure 7). L'île est soumise à une érosion accrue depuis 1926, dû au maintien des eaux du lac, suite à l'érection du barrage hydroélectrique de la Grande-Décharge, aux niveaux printaniers maximaux (crué). Malgré cette érosion, on remarque sur l'île la présence de calcaire sous-jacent à une zone de

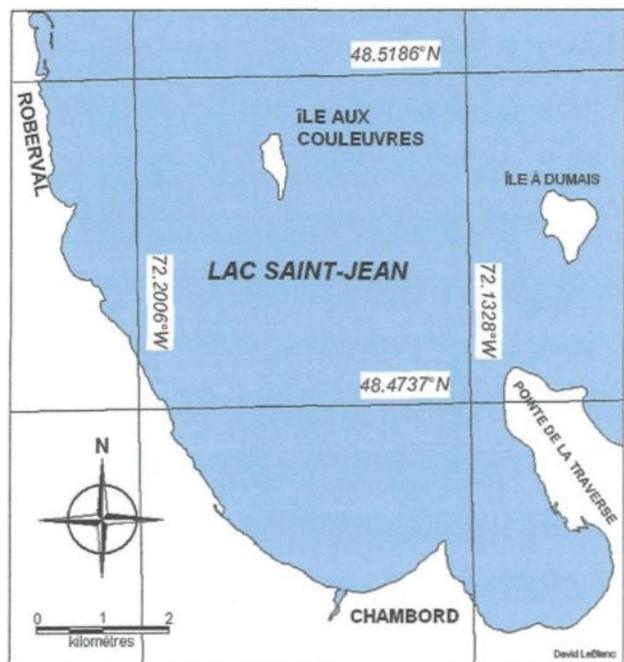


Figure 7 : Localisation de l'île aux Coulevres

corail associée au Richmondien (Ordovicien) selon Desbiens et Lespérance (1989).

Plusieurs coraux, qui sont soulevés par l'eau et la glace, peuvent être recueillis sur les plages de l'île. Lorsque l'eau est basse, tôt au printemps ou tard à l'automne, il est possible d'observer sur la plage nord-ouest de l'île un grand nombre de coraux et de nodules généralement d'un diamètre de 10 à 20 centimètres, qui reposent de façon erratique et aléatoire sur le sable. Une partie de ces coraux et nodules constituent en fait le matériel lithique qu'est la calcédoine du Lac-Saint-Jean. Cette calcédoine est connue, par les archéologues, comme une roche siliceuse à grains fins, de couleur gris bleuté et rubanée, composée de quartz calcédoine (voir photo 4). L'échantillonnage de la source a permis de constater que la calcédoine du Lac-Saint-Jean résulte de coraux silicifiés. Le processus de remplacement des coraux par la calcédoine est expliqué et discuté par différents auteurs

(Hatfiel et Folk 1975; Jacka 1974; Lund 1960) et est illustré par les photos 5 à 7. Tout d'abord (photo 5) se



Photo 4 : Échantillons typiques de la calcédoine du Lac-Saint-Jean

trouve des coraux qui présentent peu de traces de silicification. Par la suite (photo 6), on observe des coraux montrant un degré intermédiaire de remplacement par la silice. Finalement (photo 7), se retrouvent des échantillons typiques de la calcédoine du Lac-Saint-Jean, où on remarque le remplacement complet du corail par la silice (quartz calcédoine) et les différentes couches ou strates de calcédoine donnant l'aspect rubané à cette matière lithique. Les recherches menées par Merino, Wang et Deloule (1995) expliquent et montrent les différences du contenu géochimique de la calcédoine en fonction des différentes couches (strates) de calcédoine. Ces analyses ont été réalisées

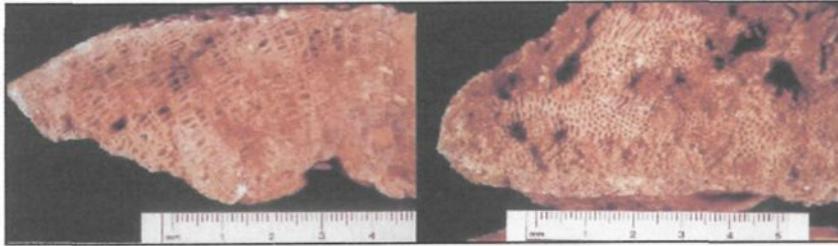


Photo 5 : Coraux caractéristiques du Richmondien (Ordovicien) trouvés sur l'île aux Couleuvres

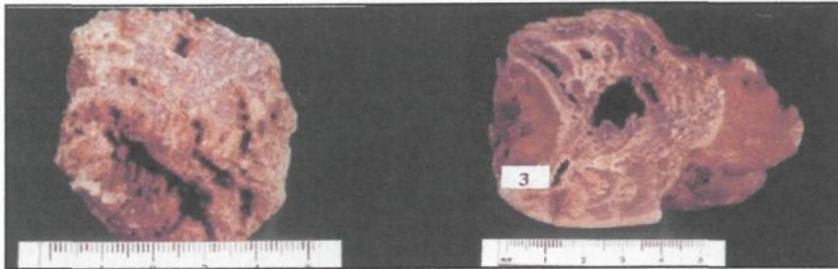


Photo 6 : Photos montrant le remplacement progressif des coraux par la silice (calcédoine)

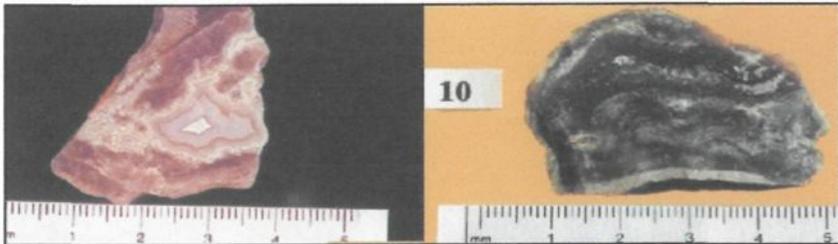


Photo 7 : Échantillons typiques de la calcédoine du Lac-Saint-Jean, gris bleuté et rubanée

par l'analyse *in situ* des couches de calcédoine à l'aide d'un spectromètre de masse à source plasma à couplage inductif utilisant une ablation au laser (LA-ICP-MS). Dans le cadre de ce mémoire, il semblait inutile de tenir compte de cette variation géochimique pour l'analyse de la calcédoine puisqu'il s'agit d'une variation

géochimique à petite échelle et que les analyses effectuées par INAA sur cette matière visent à obtenir une signature géochimique globale provenant de l'ensemble de plusieurs nodules de calcédoine.

L'analyse géochimique de la calcédoine et la mise en relation de sa source avec les sites qui contiennent cette matière lithique permettra de vérifier l'importance culturelle de cette matière première régionale qui semble avoir été principalement utilisée par les Kakoutchacks, peuple montagnais du Saguenay-Lac-Saint-Jean (Moreau 1998b).

7.

ANALYSES

Les analyses rapportées dans le cadre de ce projet ont été réalisées en 4 phases. Chacune d'elles présente une étape différente et supplémentaire permettant de vérifier certains aspects entourant la caractérisation de la signature géochimique des matières premières lithiques étudiées. Chaque phase répond donc à des questions particulières tout en en soulevant de nouvelles.

7.1. Phase 1 : Études préliminaires

La première phase a été réalisée à l'automne 1998 dans le cadre du cours « projet 1 et séminaire » du baccalauréat en chimie à l'UQAC (LeBlanc 1998). Le but de cette première analyse consistait à vérifier les possibilités entourant l'analyse de la quartzite de Mistassini mais aussi de vérifier si sa signature géochimique permettait de séparer statistiquement cette quartzite d'autres matières lithiques.

7.1.1. Échantillons analysés

Les échantillons analysés ont été fournis par le laboratoire d'archéologie de l'UQAC et le Fonds Minier, ainsi que la réserve centrale du Ministère de la Culture. Parmi les 21 échantillons analysés, on compte 11 échantillons de quartzite de Mistassini provenant de la colline Blanche. Les autres spécimens constituent des matières qui présentent une ressemblance macroscopique avec la quartzite de Mistassini ou qui proviennent de sources pouvant présenter une géochimie similaire à la colline Blanche.

L'analyse comprend ainsi 1 quartzite de Ramah, 1 chert vert de Québec, 1 calcédoine du Lac-Saint-Jean, 1 échantillon de matériel macroscopiquement semblable à la quartzite de Mistassini trouvé sur la plage de Mashteuiash et 5 quartzites d'origine sédimentaire ou orthochimique provenant de sources différentes de la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean. La photo 8 illustre quelques-uns de ces échantillons. Quant à la figure 8, elle indique l'origine géographique des échantillons analysés.



Photo 8 : Quelques-uns des échantillons analysés par INAA à la phase 1

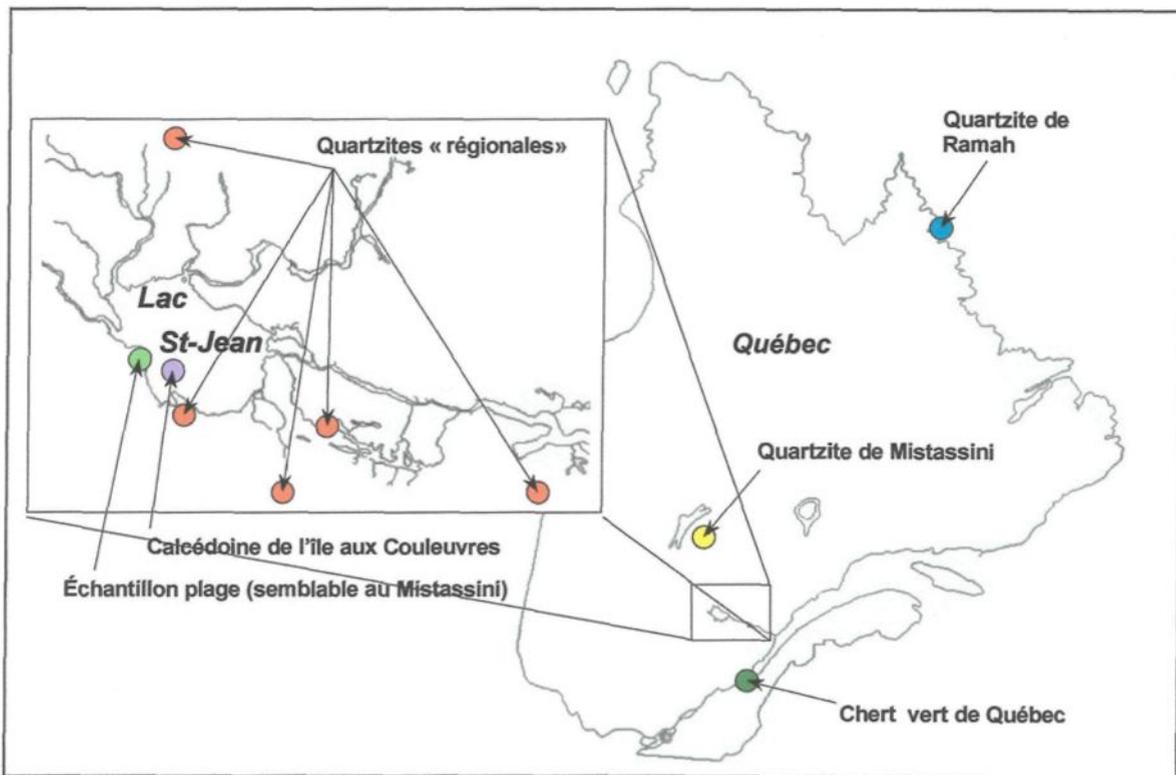


Figure 8 : Localisation des échantillons analysés à la phase 1

7.1.2. Résultats

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus par INAA; la technique d'analyse et le protocole expérimental sont expliqués dans les sections précédentes. La présentation des données obtenues nécessite avant tout une compilation et une analyse préliminaire des données brutes. Cette analyse montre que la quartzite de Mistassini, en raison de ses faibles teneurs élémentaires, affiche de nombreux résultats présentant une importante erreur instrumentale. Il semble donc que plusieurs résultats sont en dessous de la limite de détermination instrumentale. La limite de détermination instrumentale correspond globalement à la limite inférieure jusqu'à laquelle la technique analytique utilisée permet d'obtenir des résultats quantifiables associés à un pourcentage d'erreur acceptable. La limite de détection correspond, pour sa part, à la moitié de la limite de détermination et représente la limite jusqu'à laquelle la technique analytique détecte la présence d'un élément sans toutefois pouvoir le quantifier. La limite de détermination en INAA dépend directement du bruit de fond de l'instrumentation qui est influencé par plusieurs facteurs comme la matrice du matériel analysé et la présence d'éléments causant de l'interférence (Bédard, *comm. pers.*). Dans le cadre de ce projet, la matrice principalement analysée est constituée de silice (quartzite, chert, calcédoine). Elle présente de très faibles teneurs en éléments traces et montre un bruit de fond relativement bas. Le calcul et la connaissance des limites de détection et de détermination permettra de justifier le rejet et le remplacement d'une donnée par une valeur non numérique, tel que \leq [limite détection].

Généralement, les archéométristes s'entendent pour rejeter les résultats présentant une erreur supérieure à 20% (Moreau, *comm. pers.*). Pour ce projet, la limite de détermination représente la somme de la moyenne des résultats présentant une erreur

supérieur ou égale à 20% additionnée de 2 écart-types relatifs à la moyenne obtenue. La limite de détection est obtenue en divisant de moitié la limite de détermination.

Le tableau 1 affiche les limites de détection calculées pour chaque élément chimique analysé lors de la phase 1 du projet. La mention « Ind », pour quelques éléments chimiques du tableau 1, signifie qu'il fut impossible de calculer la limite puisque tous les résultats obtenus pour ces éléments présentaient une erreur inférieure à 20%. Les unités correspondantes aux teneurs présentées au tableau 1 et 2 sont exprimées en ppm ou µg/g sauf lorsque des unités différentes sont spécifiées. Afin de vérifier la validité des résultats obtenus, un standard géochimique fut analysé conjointement aux échantillons de la phase 1. Le standard SH-0040 est un standard géochimique obtenu d'un shale qui est analysé systématiquement au laboratoire de géochimie de l'UQAC. Le tableau 1 présente les résultats expérimentaux obtenus pour ce shale et la moyenne des valeurs élémentaires cumulatives lui

Élément chimique	Limite de détection	SH-0040 Exp.	SH-0040 Moy. (UQAC)	Ecart (%) Exp. / Moy.
Fe ₂ O ₃ -T (%)	Ind	3,684	3,676	0%
K ₂ O (%)	≤ 0,008	9,520	8,162	17%
Na ₂ O (%)	Ind	0,799	0,844	5%
Ag	≤ 0,029	8,166	8,886	8%
As	≤ 0,011	20,840	19,529	7%
Au	Ind	0,010	0,010	2%
Ba	≤ 0,35	682,379	662,714	3%
Ce	≤ 0,025	67,103	65,879	2%
Co	≤ 0,007	25,250	28,850	12%
Cr	≤ 0,023	116,454	115,407	1%
Cs	≤ 0,005	3,065	2,839	8%
Eu	≤ 0,0017	1,410	1,222	15%
Hf	≤ 0,004	4,368	4,053	8%
Ho	≤ 0,005	Ind	ind	ind
La	≤ 0,001	32,370	33,011	2%
Lu	≤ 0,0005	0,471	0,443	6%
Nd	≤ 0,029	28,966	33,568	14%
Ni	≤ 2,57	34,411	40,385	15%
Rb	≤ 0,055	150,588	137,214	10%
Sb	Ind	1,385	1,305	6%
Sc	≤ 0,0003	19,797	19,741	0%
Se	≤ 0,027	3,623	2,875	26%
Sm	Ind	5,748	5,657	2%
Ta	≤ 0,001	1,523	1,289	18%
Tb	≤ 0,006	0,838	0,752	11%
Th	≤ 0,0018	9,653	9,155	5%
U	≤ 0,0022	5,148	4,884	5%
W	≤ 0,004	82,572	91,739	10%
Yb	≤ 0,0013	3,071	2,799	10%
Zn	≤ 0,31	Ind	29,000	ind
Zr	≤ 1,5	253,983	188,000	35%

Tableau 1 : Limite de détection calculée et valeurs obtenues pour le standard de shale (SH-0040) à la phase 1

étant associées. Le pourcentage d'écart relatif entre les valeurs obtenues pour le shale SH-0040 à la phase 1 et les valeurs moyennes cumulatives de l'UQAC sont présentées dans le tableau 1. Les résultats cumulatifs obtenus pour la quartzite de Mistassini sont présentés au tableau 2. La moyenne présentée pour chaque élément tient uniquement compte des valeurs numériques supérieures à la limite de détection. Le nombre de valeurs inférieures à la limite de détection pour les échantillons de Mistassini est présenté au tableau 2. Il est important de comprendre que l'exclusion des valeurs inférieures à la limite de détection augmente la valeur de la moyenne par rapport à la réalité. L'écart-type associé à la moyenne, le coefficient de variation (CV) et les valeurs numériques maximales et minimales observées pour le Mistassini sont aussi présentés au tableau 2. Afin d'alléger le texte, les résultats concernant uniquement des sources lithiques exploitées durant la préhistoire sont présentés, soit : la quartzite de Ramah, le chert vert de Québec et la calcédoine du Lac-Saint-Jean. Ces résultats apparaissent au tableau 2 avec les données de la quartzite de Mistassini. Il est facile de remarquer les différences géochimiques évidentes entre le chert et les autres matières premières lithiques. L'analyse statistique des résultats fut effectuée au moyen du logiciel STATISTICA (édition 1999) utilisé sur une plate forme PC-Windows. L'analyse factorielle en composantes principales (ACP) est sans contredit l'analyse la plus utilisée en archéométrie pour visualiser les différences d'une analyse multiélémentaire comprenant plusieurs variables (Baxter 2003). L'archéométrie utilise aussi fréquemment l'analyse par « clusters » qui présente, sous forme d'arbre hiérarchique (généalogique), le rapprochement entre les échantillons. Afin d'opérer l'analyse statistique, il est important de déterminer les éléments chimiques (variables) utilisés. Pour l'analyse statistique de la phase 1, les variables analysées sont les éléments chimiques ne présentant aucune valeur en dessous de la limite de détection

Élément chimique	Quartzite de Mistassini (11 échantillons)					Nb éch ≤ lim dét	Quartzite	Chert vert	Calcédoine
	moyenne	écart-type	CV	min	max		Ramah	Québec	Lac-Saint-Jean
Fe ₂ O ₃ -T (%)	0,0193	0,0121	63%	0,0031	0,0468	0	0,1433	5,3481	0,0414
K ₂ O (%)	0,0161	0,0104	65%	0,0087	0,0234	9	≤ 0,008	0,6717	≤ 0,008
Na ₂ O (%)	0,0024	0,0007	29%	0,0015	0,0034	0	0,0029	0,6246	0,0089
Ag	0,5090	0,6412	126%	0,0556	0,9624	9	≤ 0,029	8,5555	≤ 0,029
As	0,1805	0,4320	239%	0,0145	1,4795	0	0,0144	14,9861	0,0168
Au	0,0003	0,0002	61%	0,0001	0,0006	0	0,0008	0,0017	0,0012
Ba	4,5664	6,3908	140%	0,6614	11,9416	8	≤ 0,35	224,3774	≤ 0,35
Ce	0,0708	0,0612	86%	0,0274	0,1614	7	1,4271	32,5555	0,2284
Co	0,0384	0,0282	73%	0,0081	0,1075	1	0,0941	21,581	0,0841
Cr	0,7352	1,6301	222%	0,0952	5,3633	1	0,415	27,8057	0,2666
Cs	0,0228	0,0116	51%	0,0061	0,0402	1	≤ 0,005	1,8612	0,0066
Eu	0,0045	0,0045	100%	0,0018	0,0097	8	0,0176	0,1864	0,0034
Hf	0,0276	0,0267	97%	0,0060	0,0656	7	0,1548	1,3866	0,0108
Ho	0,0086	0,0012	14%	0,0073	0,0095	8	0,0219	0,3566	0,0153
La	0,0209	0,0246	117%	0,0024	0,0803	0	0,536	11,9976	0,0976
Lu	0,0007	0,0004	55%	0,0005	0,0012	8	0,0039	0,1447	0,0032
Nd	0,0399	ind	ind	0,0399	0,0399	10	0,4552	10,148	0,0511
Ni	Ind	ind	ind	ind	Ind	11	≤ 2,57	9,1207	≤ 2,57
Rb	0,6483	0,8101	125%	0,1400	1,5825	8	≤ 0,055	44,837	≤ 0,055
Sb	0,0165	0,0108	66%	0,0055	0,0405	0	0,116	4,5249	0,0087
Sc	0,0061	0,0068	110%	0,0007	0,0233	0	0,0217	6,2606	0,0137
Se	0,0366	0,0083	23%	0,0307	0,0424	9	0,2581	0,4476	≤ 0,027
Sm	0,0073	0,0103	140%	0,0014	0,0373	0	0,106	2,1317	0,0222
Ta	0,0154	0,0222	144%	0,0011	0,0559	5	0,1892	0,3113	0,012
Tb	0,0112	ind	ind	0,0112	0,0112	10	0,0169	≤ 0,006	≤ 0,006
Th	0,0567	0,1107	195%	0,0018	0,3446	2	0,5872	4,0544	0,0272
U	0,0277	0,0254	92%	0,0033	0,0806	0	0,1296	0,6171	0,1172
W	0,0161	0,0153	95%	0,0055	0,0336	8	0,0379	0,3984	≤ 0,004
Yb	0,0037	0,0030	81%	0,0014	0,0089	2	0,0261	0,8552	0,0102
Zn	0,5214	0,1956	38%	0,3140	0,7026	8	≤ 0,31	14,9846	≤ 0,31
Zr	2,2702	ind	ind	2,2702	2,2702	10	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Tableau 2 : Données relatives à l'analyse des matières premières lithiques de la phase 1

pour les échantillons de la quartzite de Mistassini (voir colonne 7, tableau 2). Les 9 éléments chimiques suivants ont donc été retenus pour l'analyse statistique : Fe₂O₃-T, Na₂O, As, Au, La, Sb, Sc, Sm et U. Ce choix est conforté par les faibles écarts observés entre les valeurs expérimentales et théoriques pour le standard géochimique SH-0040 (voir colonne 5, tableau 1). Pour l'analyse factorielle (ACP), les résultats non-numériques, présents en nombre restreint pour certains échantillons, sont remplacés par la valeur

numérique de la limite de détection calculée pour l'élément respectif. De cette façon, on évite que le logiciel remplace une valeur non-numérique par la moyenne ou encore qu'il la substitue par une valeur quelconque. La figure 9 montre graphiquement les résultats d'une analyse factorielle (ACP) effectuée sur l'ensemble des échantillons de la phase 1 et impliquant comme variables les 9 éléments chimiques énumérés précédemment. Cette première analyse statistique montre clairement la différence géochimique du chert vert de

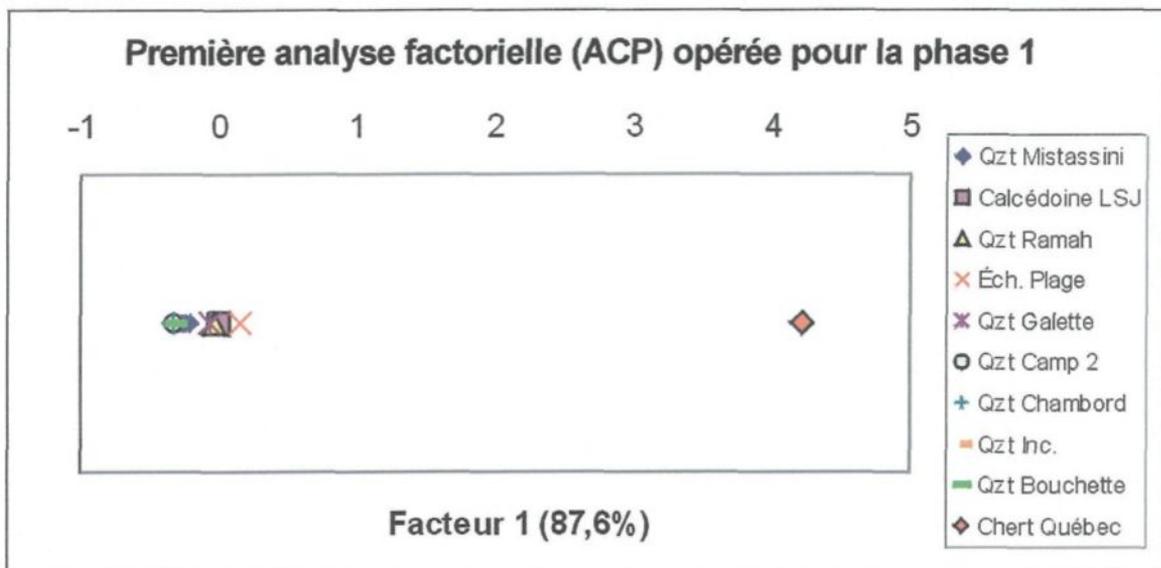


Figure 9 : Première analyse factorielle (ACP) opérée pour la phase 1

Québec par rapport aux autres échantillons. L'analyse factorielle effectue une séparation nette entre le chert vert de Québec et les autres matières siliceuses sur la base d'un seul facteur expliquant à lui seul près de 88% de la variance. Le tableau 3 présente la contribution relative de chaque variable à la valeur propre du facteur obtenu ainsi que la variance expliquée par celui-ci. La contribution relative pour les variables les plus influentes est présentée en rouge.

Variable	Facteur 1
<i>Fe₂O₃-T</i>	0,9926
<i>Na₂O</i>	0,9921
<i>As</i>	0,9897
<i>Au</i>	0,7907
<i>La</i>	0,9863
<i>Sb</i>	0,9916
<i>Sc</i>	0,9917
<i>Sm</i>	0,9845
<i>U</i>	0,6306
Valeur propre	7,8807
Variance expliquée	87,6%

Tableau 3 : Contributions relatives, valeur propre et variance expliquée pour la première analyse factorielle (ACP) de la phase 1

Les résultats obtenus à partir de la première analyse factorielle justifient l'exclusion de l'échantillon de chert et la réalisation d'une deuxième analyse factorielle avec les mêmes variables. Cette seconde analyse est présentée graphiquement à la figure 10. Les facteurs 1 et 2 expliquent un peu plus de 60% de la variance (voir tableau 4). L'utilisation graphique d'ellipses équiprobables permet de localiser graphiquement le domaine géochimique caractérisant une source en particulier et d'identifier rapidement les échantillons qui semblent géochimiquement similaires ou différents de cette source. La figure 10 montre une ellipse équiprobable, calculée au moyen du logiciel SYSTAT, qui englobe statistiquement la variabilité du domaine géochimique pour 95% de la quartzite de Mistassini, selon les 11 échantillons analysés. On remarque que les spécimens « Ramah », « calcédoine », « plage » et une quartzite régionale (quartzite du Parc de la Galette) possèdent une géochimie différente de la quartzite de Mistassini. Toutefois

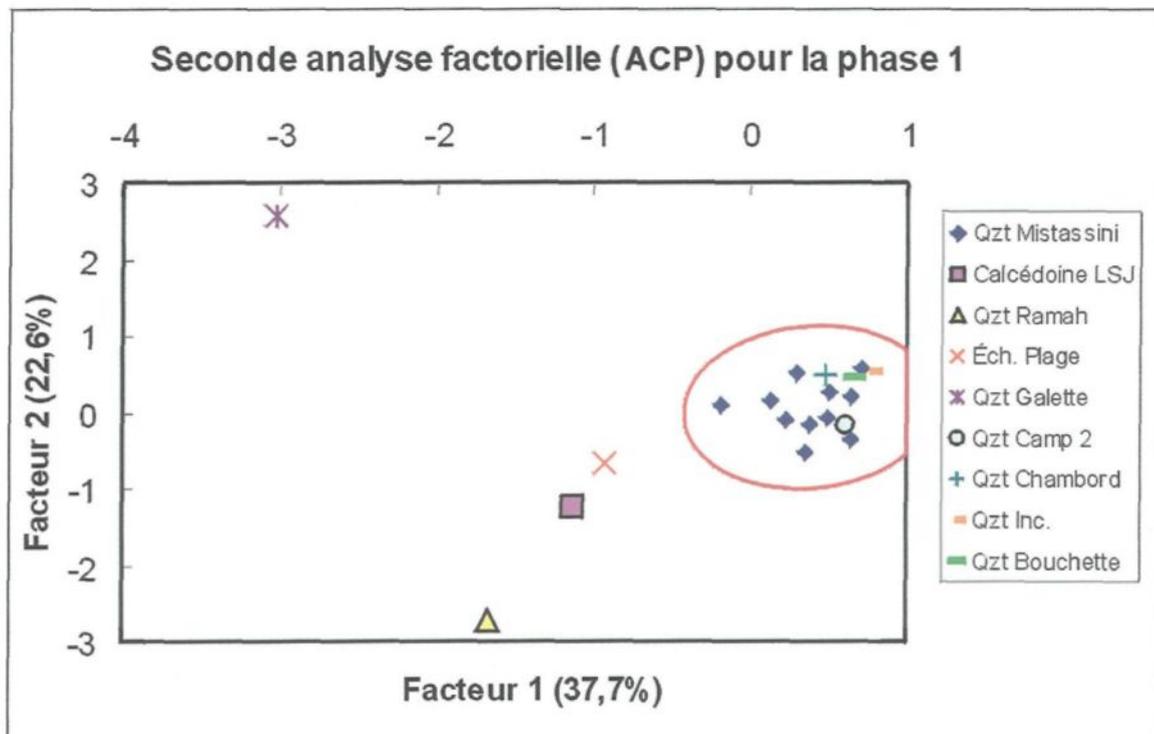


Figure 10 : Deuxième analyse factorielle (ACP) opérée pour la phase 1

quelques spécimens (4) de quartzite, provenant de sources régionales, soit macroscopiquement différentes de la quartzite de Mistassini, recourent et recouvrent le domaine géochimique inclus dans l'ellipse équiprobable de la quartzite de Mistassini, soit : la quartzite du camp 2, la quartzite de Chambord, la quartzite Inc. et la quartzite du lac Bouchette.

Variable	Facteur 1	Facteur 2
Fe_2O_3-T	-0,5026	-0,7604
Na_2O	-0,6421	-0,1176
As	0,0918	-0,1508
Au	-0,4423	-0,6555
La	-0,8642	0,4228
Sb	-0,2433	-0,6973
Sc	-0,8973	0,3170
Sm	-0,8769	0,3983
U	-0,3799	-0,2518
Valeur propre	3,3934	2,0319
Variance expliquée	37,7%	22,6%

Tableau 4 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la seconde analyse factorielle (ACP) de la phase 1

7.1.3. Conclusion

Les objectifs de la phase 1 ont été atteints. Effectivement, malgré les faibles teneurs en éléments traces que présente la quartzite de Mistassini, il fut possible d'analyser par INAA des échantillons provenant de la colline Blanche et de compiler les données afin d'obtenir un signature géochimique caractéristique. Il fut, de plus, possible d'opérer une séparation statistique par analyse factorielle entre des spécimens de la colline Blanche et d'autre spécimens lithiques. Certains des échantillons analysés semblent présenter une géochimie similaire et du même ordre que celle de la quartzite de Mistassini même s'ils sont macroscopiquement différents. Il est important de préciser que l'analyse des spécimens autres que ceux de la colline Blanche est réalisée uniquement dans le but de vérifier, de façon préliminaire, la séparation géochimique et statistique de ces différents échantillons par rapport aux spécimens de la quartzite de Mistassini. Le nombre de spécimens analysés pour ces différentes matières est beaucoup trop réduit pour tirer des conclusions à propos de leur géochimie. Cependant l'analyse de ces quelques spécimens permet de conclure que la quartzite de Mistassini possède une géochimie distincte et différente de plusieurs autres sources siliceuses.

7.2. Phase 2 : Analyses d'échantillons géologiques et archéologiques

La phase 2 du projet fait directement suite à la phase 1 et a été initiée à l'automne 1999. Le but de cette phase consistait à poursuivre l'étude du domaine géochimique de la quartzite de la colline Blanche par l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons. Cette phase vérifie de plus la séparation statistique de la quartzite de Mistassini avec des spécimens géologiques différents de la phase 1 et quelques spécimens archéologiques. Un autre aspect de la phase 2 consiste à réaliser un échantillonnage complet et représentatif des sources étudiées selon une méthodologie appropriée (Garrett 1983; Size 1987). Selon Ciliberto (2001), Cobean *et al.* (1991), Hughes (1988 et 1994) et Shackley (1995), la caractérisation géochimique des sources lithiques repose d'abord et avant tout sur leur échantillonnage respectif.

7.2.1. Échantillonnage de la colline Blanche

Deux expéditions ont permis de se rendre sur la colline Blanche dans le but de prélever des échantillons et d'observer l'éventail de la variété macroscopique représentant la quartzite de Mistassini. La première visite a eu lieu le 9 septembre 1999 et a permis au groupe de 4 personnes, composé d'Erik Langevin (archéologue), Marie-Josée Fortin (archéologue), François LeBlanc (mon père qui a fourni du matériel et qui m'a été d'une aide précieuse) et de moi-même, d'atteindre la colline Blanche. Il est possible de se rendre jusqu'à la rivière Témiscamie par la route 167 reliant le lac Saint-Jean et le lac Albanel via Chibougamau. Ensuite, la colline Blanche est rejointe par bateau en remontant la rivière Témiscamie sur quelques kilomètres à partir du pont de la 167 qui enjambe cette rivière. Une fois sur les lieux, notre groupe a été rattrapé par un autre groupe intéressé par la colline et composé de Charles Martijn (archéologue), David Denton (archéologue), Jean-

Yves Pintal (archéologue), Robert Marquis (géologue) ainsi qu'un guide amérindien, M. Tony Neeposh, de la communauté cris de Mistassini. Cette première visite sur les lieux a permis de recueillir plus de 200 échantillons. Une partie des échantillons, rapportés au laboratoire d'archéologie de l'UQAC, sert de banque pour des fins de comparaison macroscopique avec des échantillons archéologiques. La portion des spécimens prélevés pour l'analyse géochimique est représentée par 121 échantillons et le prélèvement de ces échantillons sur la colline Blanche devait respecter deux critères. Premièrement, on devait recueillir la variabilité macroscopique représentative de la source, comme les différentes teintes et granulométries du matériel. Ensuite, on devait parfois privilégier les variabilités taillables. Il est important de comprendre que la totalité du matériel constituant cette source n'est pas nécessairement considérée comme idéal pour la taille d'outils lithiques. Effectivement, une partie des échantillons représente clairement la matière de haute qualité trouvée sous forme d'outils sur les sites archéologiques alors que plusieurs spécimens prélevés sur la colline Blanche semblent peu propices à la taille. L'étude géochimique de la quartzite de Mistassini doit se faire par l'analyse de la matière typiquement connue mais aussi par l'analyse des variétés moins susceptibles d'avoir voyagé. L'échantillonnage réalisé sur la colline Blanche englobe donc un très large éventail de variétés. Les spécimens récoltés furent localisés et un critère arbitraire de « qualité de taille » fut attribué à chacun. Ce critère veut identifier, selon les observations visuelles faites sur des artefacts contenus dans les assemblages archéologiques, la matière de la colline qui semblait être préférée des autochtones pour la fabrication d'outils. De cette façon, un échantillon présentant une texture homogène et une granulométrie très fine (aphanitique) est associé à une qualité de taille de classe 1. Et, au contraire, si l'échantillon présente une granulométrie grossière et une texture hétérogène, il est associé

à la classe 3. La photo 9 montre des variétés différentes de la quartzite observées sur la source. Les échantillons Mi-99-16 et Mi-99-34 font partie de la classe 1 et les numéros Mi-99-51 et Mi-99-92 sont de classe 3. La classe 2 est caractérisée par la matière

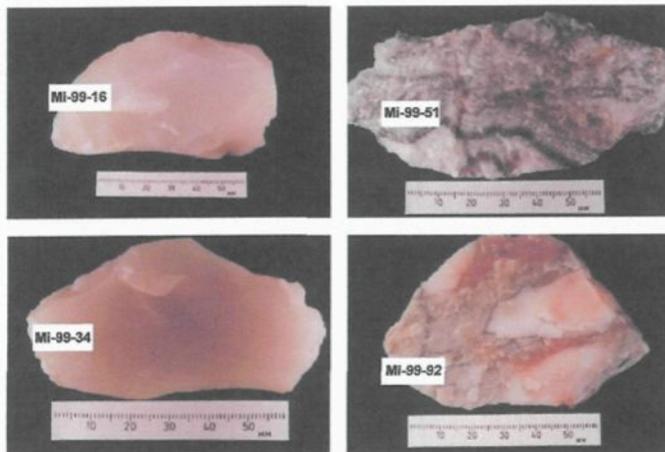


Photo 9 : Différentes variétés de la quartzite de Mistassini

présentant une granulométrie intermédiaire entre la classe 1 et la classe 3. La photo 10 montre différentes teintes que peut afficher la quartzite de Mistassini de classe 1. L'ensemble des échantillons recueillis sont des spécimens prélevés directement du socle

rocheux (roche mère) de la colline alors que d'autres proviennent de talus d'effondrement (détachés). La liste descriptive des échantillons recueillis est présentée en annexe et les photographies présentant chacun des échantillons sont incluses sur le CD-



Photo 10 : Diverses teintes de la quartzite de « classe 1 »

ROM en annexe. Les photos 11, 12 et 13 ont été prises pendant l'échantillonnage sur la colline Blanche. La photo 11 a été prise au début du sentier en bas de la colline (voir figure 11) et montre la partie inférieure d'un talus d'effondrement appelé « carrière de



Photo 11 : Carrière Rogers (talus d'effondrement)

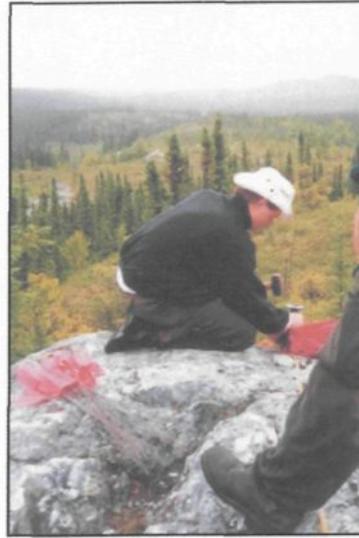


Photo 12 : Échantillonnage sur la colline Blanche



Photo 13 : Localisation des échantillons prélevés

Rogers » (Martijn et Rogers 1969). La photo 12 illustre le prélèvement d'échantillons à l'aide d'un burin et d'une masse sur la colline Blanche. La photo 13 montre un point haut de la colline et illustre l'étape de localisation des spécimens. Quant à la figure 11, elle présente une cartographie réalisée à l'aide du logiciel MapInfo montrant la localisation des spécimens étudiés et prélevés sur la colline Blanche en 1999.

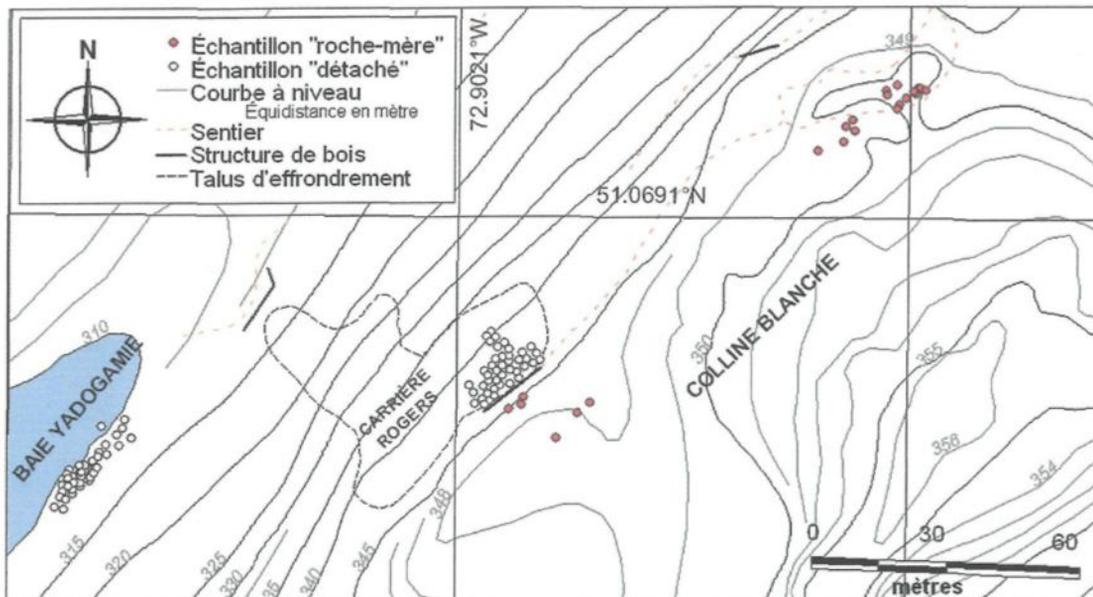


Figure 11 : Cartographie et localisation des échantillons de la colline Blanche

Le second voyage vers la colline Blanche a été fait le 1^{er} octobre 2001. Cette fois, un hydravion de type « Otter » a permis de se rendre directement à l'embouchure de la baie Yadogamie adjacente à la colline. La photo 14 permet d'observer la quartzite blanchâtre du talus d'effondrement (carrière Rogers) de la colline, la baie Yadogamie et la rivière Témiscamie. La figure 12 illustre une représentation cartographique en trois dimensions de la colline Blanche opérée par les logiciels MapInfo et Vertical Mapper.

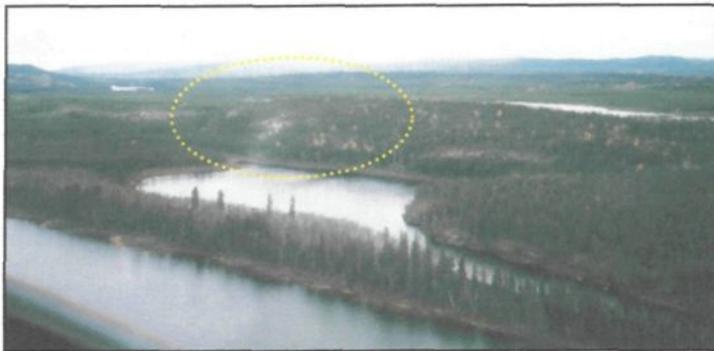


Photo 14 : Vue aérienne de la colline Blanche et de la baie Yadogamie

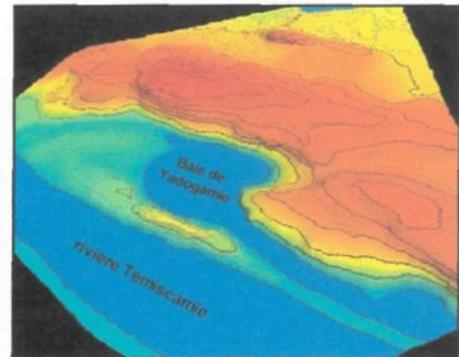


Figure 12 : Représentation 3D de la colline Blanche

L'équipe pour cette visite était composée de Jean-François Moreau (archéologue), Pierre Cousineau (géologue), Alain Rioux (technicien archéologue), Isabelle Duval (anthropologue) ainsi que moi-même. Cette seconde expédition a permis à Pierre Cousineau d'observer la géologie locale et d'initier les travaux réalisés par Walter (2003). Ces travaux ont permis d'accroître la connaissance du mode de formation géologique de la colline. Six (6) échantillons supplémentaires présentant de nouvelles variétés (couleur et granulométrie) ont été ajoutés à ceux prélevés en 1999 pour l'étude de la géochimie de la quartzite de Mistassini. Les photos 15 et 16 ont été prises sur la colline en 2001. La photo 15 montre le socle rocheux proéminent d'où origine une partie des fragments rocheux du talus d'effondrement (carrière de Rogers). La photo 16 montre la zone supérieure du talus et, en bas, la baie Yadogamie.

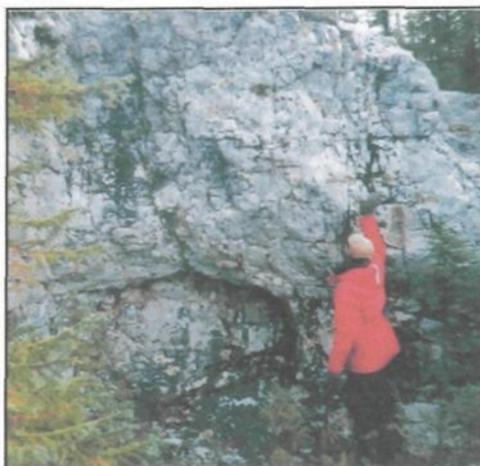


Photo 15 : Socle rocheux de la colline Blanche



Photo 16 : Talus d'effondrement et baie Yadogamie

7.2.2. Échantillonnage de l'île aux Couleuvres

Le prélèvement de la calcédoine du Lac-Saint-Jean sur l'île aux Couleuvres selon un échantillonnage exhaustif ne semblait pas, à priori, une nécessité parce que le laboratoire d'archéologie de l'UQAC possède une importante collection d'échantillons de cette matière. Cette collection, prélevée sur l'île aux Couleuvres par un particulier, a été léguée au laboratoire. En dépit de ce fait, l'organisation et la réalisation d'une excursion a permis d'atteindre l'île aux Couleuvres au mois d'octobre 2000. Pour des raisons d'accessibilité de la matière, décrites à la section 6.3 de ce document, la visite sur l'île a été planifiée en fonction du niveau de l'eau du lac Saint-Jean contrôlé par le barrage hydroélectrique d'Isle-Maligne à Alma. La rive ouest de l'île a été atteinte par l'équipe, composée d'Erik Langevin et de moi-même, à partir du quai de Roberval par bateau. La distance séparant ces deux points est d'environ 3 kilomètres. L'utilisation d'une embarcation adéquate est nécessaire en raison des vents qui peuvent rapidement générer des vagues d'une ampleur inquiétante.

La visite de l'île a permis de recueillir plus d'une centaine d'échantillons. On constate que la matière première lithique est présente de façon quasi exclusive sur la rive nord-ouest de l'île aux Couleuvres. La figure 13 présente une cartographie de l'île réalisée avec le logiciel MapInfo à partir de plans fournis par la compagnie ALCAN et montre la zone où la calcédoine du Lac-Saint-Jean a été principalement recueillie. Il est important de comprendre que la baisse du niveau de l'eau entraîne une augmentation importante de la superficie de l'île. Le retrait des eaux permet donc à la plage, dans la zone de prélèvement des échantillons, d'émerger sur une distance supplémentaire allant jusqu'à 200 mètres. Les photo 5, 6 et 7 (section 6.3) montrent des nodules tels qu'ils sont découverts sur la plage. La



Figure 13 : Localisation de la matière première lithique sur l'île aux Couleuvres

variété macroscopique de la calcédoine présente et observée sur l'île n'est pas très étendue. Les nodules de calcédoine recueillis ont pratiquement tous le même aspect de couleur et de granulométrie. Les nodules semblent soit appropriés pour la taille ou soit inutilisables à cause de la présence de géodes et de fractures. Les nodules qui présentent une silicification complète sont ceux qui semblent avoir été utilisés et préférés pour la taille. À l'exception du cortex rugueux de couleur brune, la matière siliceuse de ces spécimens est de couleur gris bleuté, souvent rubanée et montre un éclat cireux. Sous forme d'éclats et à la lumière, cette matière est semi-opaque. La photo 17 montre des échantillons de calcédoine caractérisés par un remplacement complet du corail par la silice, sans géodes ou fractures, et pour lesquels le cortex a été éliminé. Ces échantillons

correspondent à la matière historiquement utilisée pour la fabrication d'outils lithiques (Moreau 1998b). Les échantillons considérés comme inutilisables sont caractérisés par une matrice de silice souvent fracturée et par la présence de géodes ou de vides (voir photo 5 et 6, section 6.3). Du nombre d'échantillons

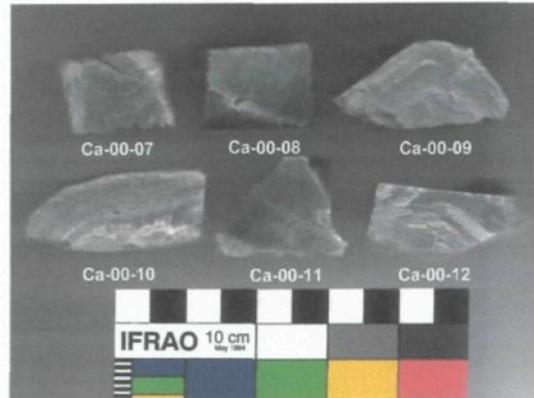


Photo 17 : Calcédoine du Lac-Saint-Jean

prélevés sur l'île à l'automne 2000, un total de 31 spécimens ont été préparés pour l'analyse géochimique. La majorité des autres échantillons recueillis ont contribué à la connaissance du mode de formation des nodules de calcédoine (voir section 6.3) trouvés sur l'Île aux Coulevres et ont été ajoutés à la collection de référence du laboratoire d'archéologie de l'UQAC. Les planches photographiques présentant les échantillons préparés pour l'INAA sont incluses sur le CD-ROM en annexe.

7.2.3. Échantillons analysés

Une partie des échantillons prélevés lors de l'échantillonnage de la colline Blanche en 1999 a été analysée à la phase 2. Au total, 26 spécimens de quartzite de Mistassini ont été analysés par activation neutronique. De plus, deux spécimens provenant de sources géologiques différentes et présentant une ressemblance macroscopique avec la quartzite de Mistassini ont aussi été analysés. Un de ces échantillons, appelé quartzite de « Giant » et macroscopiquement semblable au Mistassini, provient de l'île Manitoulin située dans la région des Grands-Lacs. La quartzite de Giant présente de grandes similitudes macroscopiques avec la quartzite de Sheguiandah exploitée historiquement, elle aussi, sur l'île Manitoulin et analysée par Long, Julig et Hancock (2002). La photo 18 montre la

correspondance visuelle entre la quartzite de Giant et la quartzite de Mistassini. L'autre échantillon de source géologique est appelé quartzite de « Dolbeau » et affiche aussi une similarité visuelle avec la quartzite de Mistassini tel qu'on le remarque à la photo 18. Ce matériel a été remarqué et identifié lors d'une fouille



Photo 18 : Échantillons des quartzites de Giant, de Dolbeau et de Mistassini

archéologique à la confluence des rivières Mistassini et Mistassibi, au nord du lac Saint-Jean. Cette quartzite origine de protubérances siliceuses remarquées à la surfaces de blocs erratiques de nature sédimentaire (voir la photo 19). Selon l'analyse visuelle de l'assemblage lithique du site archéologique DfFb-1, situé à proximité des blocs erratiques, ce type de matière première a été utilisée localement pour la fabrication d'outils lithiques (Langevin et LeBlanc 1998). Comme à la phase 1, les analyses appliquées sur les matériaux provenant de différentes source géologiques, autre que la colline Blanche ou l'Île aux Coulevres, n'est réalisée qu'a titre exploratoire. Ceci explique le faible nombre de spécimens analysés pour ces différentes sources.



Photo 19 : Protubérance siliceuse sur bloc erratique

Les autres échantillons analysés au cours de la phase 2 sont de nature archéologique. L'analyse d'artefacts provenant de sites archéologiques permet de vérifier la correspondance d'éclats ou d'outils avec la source mise en hypothèse, en l'occurrence la colline Blanche. Une fois de plus, l'analyse de ces spécimens n'est réalisée qu'à titre

exploratoire. L'échantillonnage très modeste de ces sites archéologiques, choisis aléatoirement, permettra uniquement de vérifier la correspondance géochimique entre quelques artefacts, considérés visuellement comme de la quartzite de Mistassini, et la colline Blanche. C'est donc dix artefacts provenant de différents assemblages archéologiques qui ont été analysés à la phase 2. Le tableau 5 présente chacun de artefacts analysés et identifie la provenance de chacun d'eux à l'aide du code Borden (Borden 1952) associé au site archéologique d'où ils proviennent. Le tableau 5 indique aussi le cours d'eau en relation avec le site archéologique et permet d'avoir une meilleure idée de la provenance géographique des artefacts.

Spécimens archéologiques analysés		
Localisation (code Borden)	Couleur de la matière	Cours d'eau à proximité
EgFf-10	Gris-rouge-vert	Rivière Témiscamie
Ind.	Blanc	Réservoir Gouin
DfFb-1	Blanc	Rivière Mistassini
DeEx-5	Blanc	Rivière Péribonka
DdEw-12	Blanc	Rivière Grande-décharge
DcFa-11	Noir	Rivière Ouiatchouane
DcEp-2	Blanc	Rivière Saguenay
DbEI-9	Blanc	Rivière Saguenay
DbEI-4 (1)	Gris	Rivière Saguenay
DbEI-4 (2)	Blanc	Rivière Saguenay

Tableau 5 : Spécimens archéologiques analysés

Les photo 20 et 21 montrent les spécimens archéologiques provenant des sites EgFf-10 et DcFa-11. On constate, selon les caractéristiques physiques similaires à la quartzite de Mistassini, que la provenance de ces échantillons est associée avec raison à la colline Blanche.



Photo 20 : Artefact (biface) du site EgFf-10 analysé par INAA



Photo 21 : Artefact (éclat) du site DcFa-11 analysé par INAA

7.2.4. Résultats

Avant d'aller plus loin, il est important de préciser que la lecture des échantillons irradiés a été interrompue par une panne électrique affectant le laboratoire de géochimie de l'UQAC. Le nombre élevé de spécimens à la phase 2 a nécessité le regroupement de ceux-ci en deux lots pour l'envoi vers le réacteur et pour la lecture sur le spectromètre. Un lot d'échantillons contient généralement 24 capsules. La panne de courant a entraîné un problème de lecture pour les 6 derniers échantillons du premier lot analysé ainsi que pour 1 échantillon du deuxième lot. C'est donc dire qu'aucun résultat n'a été obtenu pour 7 échantillons de la deuxième phase, soit : 4 échantillons de Mistassini et 3 capsules servant de test (1 standard de shale SH-0040, 1 capsule de sucre et 1 capsule vide). À l'origine, les résultats de 32 échantillons de Mistassini devaient être obtenus mais, en raison de ce problème, les résultats concernant la quartzite de Mistassini s'appuient sur 26 échantillons.

Les résultats de la phase 2 sont présentés de la même façon que ceux de la phase 1. La limite de détection a été recalculée en fonction des erreurs instrumentales associées aux résultats obtenus de la phase 2. Le calcul de la limite de détection est expliqué à la section 7.1.2 et les résultats de cette limite, pour la phase 2, sont présentés au tableau 6. Les teneurs affichées aux tableaux 6 et 7 sont exprimées en ppm ou µg/g sauf lorsque des unités différentes sont spécifiées. Afin de vérifier la validité des résultats expérimentaux obtenus à la phase 2, le standard géochimique SH-0040 a été analysé parallèlement avec les différents échantillons. Pour chacun des lots envoyés vers le réacteur, un standard géochimique a été associé; toutefois pour les raisons décrites ci-haut, les résultats d'un seul échantillon SH-0040 sont présentés au tableau 6. Ce tableau présente de plus le pourcentage d'écart entre les valeurs de concentration obtenues expérimentalement et la

valeur moyenne compilée par l'UQAC pour ce standard. Logiquement, il est envisageable de croire que les éléments chimiques pour lesquels les résultats sont les plus fiables et dont la répétitivité instrumentale est la meilleure, sont ceux qui présentent un pourcentage d'écart faible entre la moyenne compilée et les résultats expérimentaux obtenus pour ce shale. Le tableau 7 présente les concentrations élémentaires obtenues pour les différents échantillons lithiques provenant de sources géologiques, soit : les 26 échantillons de quartzite de Mistassini, le spécimen

Élément Chimique	limite de détection	SH-0040 Exp.	SH-0040 Moy. (UQAC)	Écart (%) Exp./Moy.
Fe ₂ O ₃ -T (%)	≤ 0,003	3,6545	3,6757	1%
K ₂ O (%)	≤ 0,04	9,3217	8,1617	14%
Na ₂ O (%)	Ind	0,8734	0,8438	4%
Ag	≤ 0,08	1,442	8,8858	84%
As	≤ 0,03	23,0571	19,5286	18%
Au	≤ 0,0002	0,0178	0,0102	75%
Ba	≤ 2,1	731,3005	662,7143	10%
Ce	≤ 0,07	77,2446	65,8793	17%
Co	Ind	28,0528	28,85	3%
Cr	Ind	117,9113	115,4071	2%
Cs	≤ 0,02	3,0494	2,8386	7%
Eu	≤ 0,005	1,2803	1,2221	5%
Hf	≤ 0,01	3,5226	4,0529	13%
Ho	≤ 0,01	1,5136	ind	Ind
La	≤ 0,008	33,0798	33,0107	0%
Lu	≤ 0,0007	0,3559	0,4432	20%
Nd	≤ 0,08	28,0948	33,5679	16%
Ni	≤ 1,5	73,0702	40,3846	81%
Rb	≤ 0,3	145,8646	137,2143	6%
Sb	Ind	1,4726	1,305	13%
Sc	Ind	20,1852	19,7414	2%
Sm	≤ 0,003	5,9519	5,6571	5%
Ta	≤ 0,004	1,573	1,2886	22%
Tb	≤ 0,004	≤ 0,004	0,7521	Ind
Th	≤ 0,006	10,2015	9,155	11%
U	≤ 0,03	5,406	4,8836	11%
W	≤ 0,04	77,4519	91,7385	16%
Yb	≤ 0,003	2,7141	2,7993	3%
Zn	≤ 1,2	11,7883	29	59%
Zr	≤ 8,4	29,0557	188	85%

Tableau 6 : Limite de détection calculée et valeurs obtenues pour le standard SH-0040 à la phase 2

de quartzite de Giant et celui de Dolbeau. On remarque clairement, en consultant le tableau 7, les différences géochimiques entre la quartzite de Giant et celle de Mistassini, alors que la quartzite de Dolbeau se fonde complètement dans le domaine géochimique de la colline Blanche analysé jusqu'à maintenant. Les résultats géochimiques obtenus de l'analyse des artefacts ne sont pas présentés dans cette section afin d'alléger le texte. Cependant les données de toutes les analyses effectuées

pour ce projet se retrouvent sur le CD-ROM en annexe.

Élément chimique	Quartzite de Mistassini (26 échantillons)					Nb éch ≤ lim dét	Quartzite Giant	Quartzite Doibeau
	moyenne	écart-type	CV	min	max			
<i>Fe₂O₃-T (%)</i>	0,0107	0,0098	91%	0,0030	0,0494	2	0,0232	0,0054
<i>K₂O (%)</i>	0,1312	0,0479	37%	0,0791	0,1734	23	0,1258	≤ 0,04
<i>Na₂O (%)</i>	0,0045	0,0021	46%	0,0013	0,0099	0	0,0098	0,0052
<i>Ag</i>	0,1500	0,0812	54%	0,0804	0,3516	14	0,2157	≤ 0,08
<i>As</i>	0,3914	0,7271	186%	0,0406	2,7016	8	0,107	≤ 0,03
<i>Au</i>	0,0005	0,0005	92%	0,0002	0,0011	23	≤ 0,0002	0,0004
<i>Ba</i>	5,4959	3,5652	65%	2,8247	11,8530	17	14,7626	6,0024
<i>Ce</i>	0,3685	0,3392	92%	0,1047	1,5428	4	15,1273	0,3496
<i>Co</i>	0,2631	0,2865	109%	0,1195	1,5052	0	0,0902	0,1326
<i>Cr</i>	1,6384	1,1931	73%	0,4211	4,8007	0	3,7186	0,913
<i>Cs</i>	0,0838	0,0346	41%	0,0306	0,1819	0	0,0877	0,1011
<i>Eu</i>	0,0093	0,0033	36%	0,0051	0,0206	5	0,1761	0,0084
<i>Hf</i>	0,0512	0,0558	109%	0,0128	0,1912	9	4,0772	0,072
<i>Ho</i>	0,0144	0,0008	54%	0,0137	0,0154	22	0,2066	0,0149
<i>La</i>	0,2325	0,3748	161%	0,0112	1,8724	0	13,469	0,1831
<i>Lu</i>	0,0017	0,0012	70%	0,0008	0,0047	16	0,0938	≤ 0,0007
<i>Nd</i>	0,2430	0,2164	89%	0,1034	0,5643	22	10,5837	0,1012
<i>Ni</i>	11,8128	1,5954	14%	8,4726	15,2528	0	11,2716	9,6712
<i>Rb</i>	1,1821	1,1864	100%	0,3429	3,8413	12	3,8459	1,4526
<i>Sb</i>	0,0248	0,0228	92%	0,0064	0,1044	0	0,1754	0,0076
<i>Sc</i>	0,0732	0,0560	76%	0,0114	0,2350	0	0,4278	0,1063
<i>Sm</i>	0,0253	0,0198	78%	0,0030	0,0877	0	1,3965	0,041
<i>Ta</i>	0,0103	0,0082	79%	0,0010	0,0359	1	0,2021	0,0226
<i>Tb</i>	ind	Ind	Ind	0,0000	0,0000	26	≤ 0,004	≤ 0,004
<i>Th</i>	0,0880	0,0783	89%	0,0087	0,2832	0	2,8987	0,158
<i>U</i>	0,0687	0,0433	63%	0,0316	0,2000	9	0,5152	0,1092
<i>W</i>	0,0644	0,0202	31%	0,0501	0,0786	24	0,2222	0,0406
<i>Yb</i>	0,0110	0,0099	90%	0,0030	0,0430	5	0,6328	0,0114
<i>Zn</i>	3,0936	3,2291	104%	1,2175	9,5768	20	4,3296	≤ 1,2
<i>Zr</i>	8,4660	Ind	Ind	8,4660	8,4660	25	154,9628	≤ 8,4

Tableau 7 : Données relatives à l'analyse des matières premières lithiques de la phase 2

Dans le but de réaliser la comparaison statistique des différents échantillons analysés, il est préalablement nécessaire de déterminer quels éléments chimiques seront retenus comme variables pour l'analyse statistique. De la même façon que pour la phase 1, le choix des éléments s'est fait selon deux facteurs. On retient les éléments chimiques qui présentent peu de valeurs sous la limite de détection pour la quartzite de Mistassini (voir tableau 7) et ceux qui montrent le pourcentage d'écart le plus faible entre la moyenne compilée et les résultats expérimentaux obtenus pour le shale SH-0040 (voir tableau 6). L'analyse statistique tient donc compte des éléments chimiques suivants : $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$, Na_2O , Co, Cr, Cs, La, Ni, Sb, Sc, Sm et Th. La figure 14 montre les résultats d'une analyse factorielle (ACP) opérée avec tous les échantillons géologiques et archéologiques de la phase 2 selon les variables énumérées précédemment. Le tableau 8 présente la contribution relative de chaque variable aux valeurs propres des facteurs obtenus et la variance expliquée par ceux-ci. La contribution relative pour les variables les plus influentes est présentée en rouge. Plus de 66% de la variance est expliquée par les deux principaux facteurs obtenus de l'analyse factorielle (ACP). À la figure 14, la présence de l'ellipse équiprobable permet de ceinturer statistiquement le domaine géochimique pour 95% de la population de la colline Blanche. Cette analyse statistique confirme la différence géochimique entre la quartzite de Giant et celle de Mistassini. On remarque aussi qu'un des échantillons archéologiques provenant du site DbEI-4 (1) présente statistiquement une géochimie différente de la quartzite de Mistassini, alors que les archéologues attribuaient la provenance de cette matière première à la colline Blanche. Quelques autres échantillons archéologiques se démarquent du groupement principal formé par la quartzite de Mistassini. Une nouvelle analyse factorielle, calculée sans les spécimens identifiés comme différents et distants de la quartzite de Mistassini, permettra de vérifier la

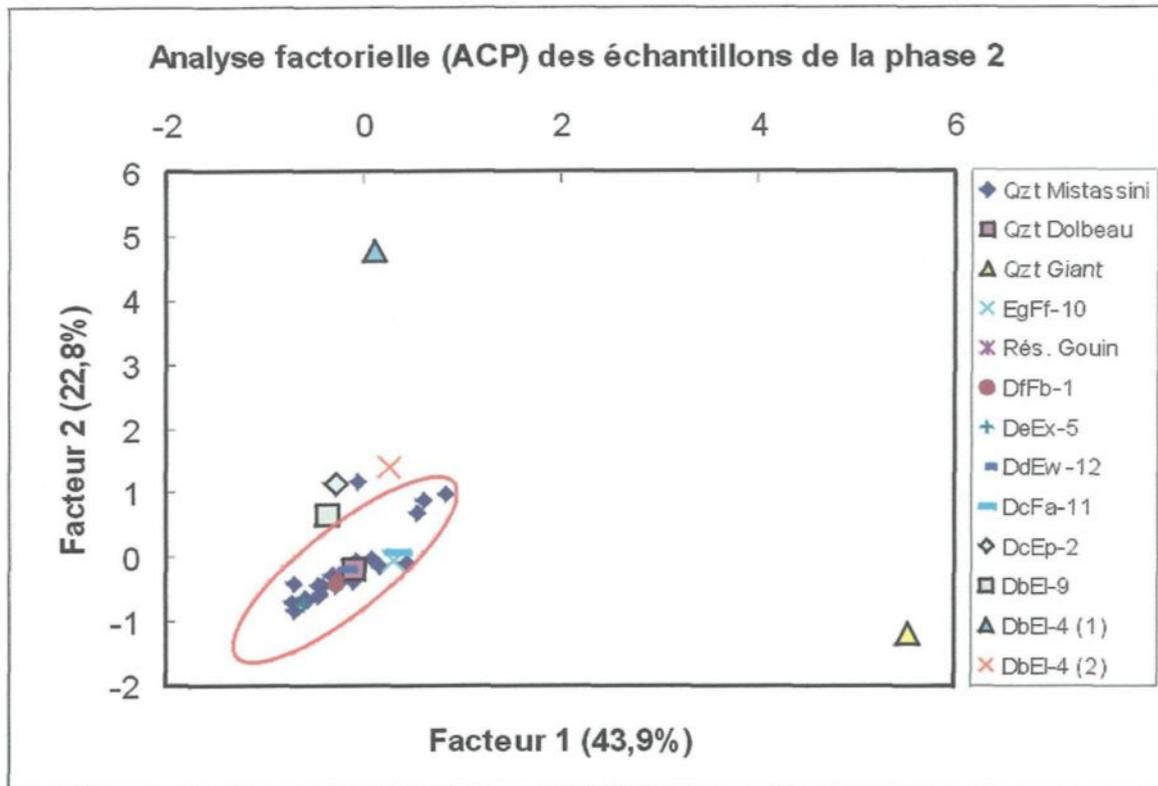


Figure 14 : Analyse factorielle (ACP) comprenant tous les échantillons de la phase 2

séparation de ces échantillons archéologiques. La figure 15 illustre la deuxième analyse factorielle (ACP) calculée sans les deux échantillons considérés comme différents suite à la première analyse. Les facteurs 1 et 2 pour la seconde analyse permettent d'expliquer 58,2% de la variance (voir tableau 9) et, une fois de plus, l'ellipse équiprobable encercle la zone correspondant à 95% des spécimens de quartzite de Mistassini. Cette seconde analyse confirme la différence géochimique entre la quartzite de Mistassini et les échantillons archéologiques DbEI-4(2) et DcFa-11 considérés, à

Variable	Facteur 1	Facteur 2
<i>Fe₂O₃-T</i>	0,1754	0,0780
<i>Na₂O</i>	0,6857	0,4625
<i>Co</i>	0,0151	0,7282
<i>Cr</i>	0,1594	0,0571
<i>Cs</i>	0,1790	0,9368
<i>La</i>	0,9359	-0,1940
<i>Ni</i>	0,0026	0,8780
<i>Sb</i>	0,8530	-0,0474
<i>Sc</i>	0,9237	0,0450
<i>Sm</i>	0,9457	-0,1902
<i>Th</i>	0,9576	-0,1679
Valeur propre	4,8268	2,5084
Variance expliquée	43,9%	22,8%

Tableau 8 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la première analyse factorielle (ACP) de la phase 2

priori, comme du matériel de la colline Blanche. On remarque que les échantillons archéologiques DcEp-2, DbE1-9 et EgFf-10 sont à l'extérieur mais à proximité de l'ellipse equiprobable qui englobe statistiquement 95% des spécimens de Mistassini. La présence de quelques échantillons de Mistassini à l'extérieur de l'ellipse prouve qu'il existe une zone grise. Il semble donc préférable de ne pas trancher sur l'association de ces artefacts avec la colline Blanche. Il est important de noter que la géochimie de l'échantillon de la quartzite de Dolbeau est statistiquement semblable à la quartzite de Mistassini alors qu'il ne provient assurément pas de cet endroit.

Variable	Facteur 1	Facteur 2
Fe_2O_3-T	0,5063	-0,4742
Na_2O	0,8102	0,3463
Co	0,3326	0,5549
Cr	0,4398	-0,4953
Cs	0,5207	0,7640
La	0,5508	-0,1424
Ni	0,1271	0,8057
Sb	0,4593	0,0162
Sc	0,8539	-0,0082
Sm	0,7159	-0,5583
Th	0,8222	-0,0362
Valeur propre	3,9361	2,4644
Variance expliquée	35,8%	22,4%

Tableau 9 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la seconde analyse factorielle (ACP) de la phase 2

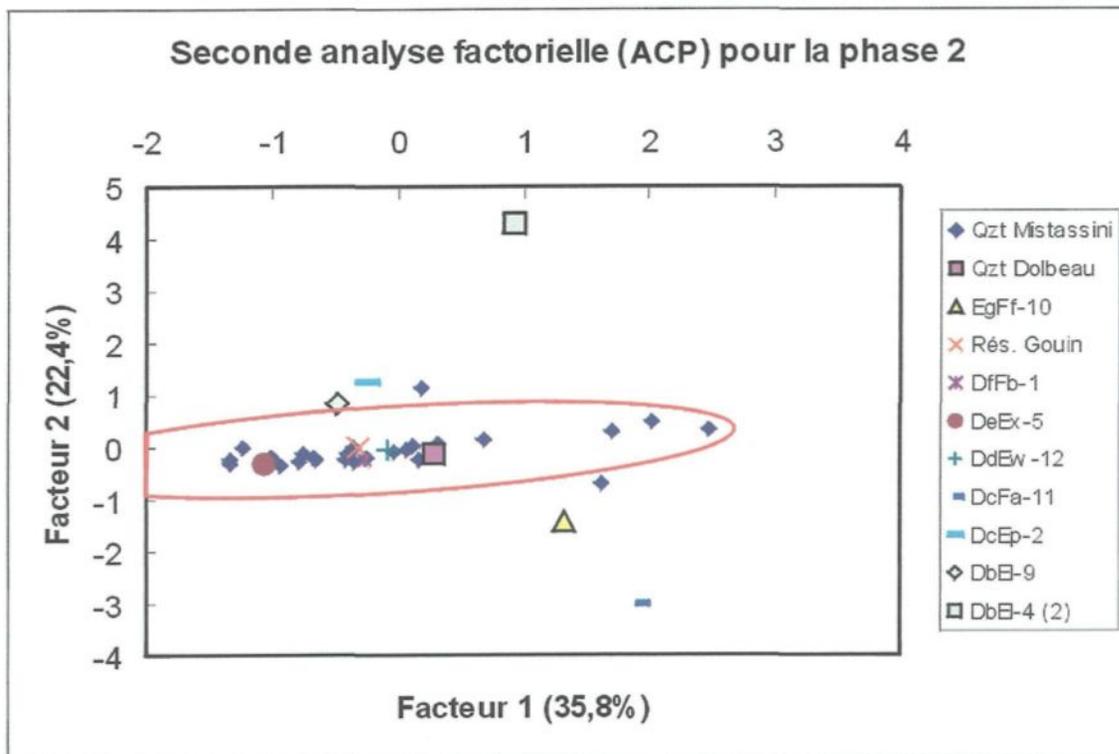


Figure 15 : Seconde analyse factorielle (ACP) réalisée pour la phase 2

7.2.5. Conclusion

Les analyses de la phase 2 ont permis d'obtenir par INAA des données géochimiques supplémentaires pour la quartzite de Mistassini du même ordre que celles observées à la phase 1. Malgré le nombre encore restreint d'échantillons de quartzite de Mistassini analysés, la provenance de spécimens archéologiques a pu être vérifiée par rapport à la source de la colline Blanche. La provenance des artefacts avait été suggérée selon des observations macroscopiques et on constate, selon les analyses statistiques effectuées, que pour les dix échantillons de nature archéologique analysés, 4 ne semblent pas provenir de la colline Blanche tel que spécifié. À l'inverse, la géochimie de l'échantillon géologique quartzite de Dolbeau, d'origine géographique éloignée de la colline Blanche, se confond totalement avec la quartzite de Mistassini. Cet échantillon est, sur une base macroscopique, similaire à la quartzite de la colline Blanche (voir photo 18). On constate donc que l'utilisation de la géochimie permet principalement de dissocier, d'une source lithique connue, un spécimen qui présente une composition chimique différente. La validité de cette dissociation repose toutefois sur l'homogénéité et le nombre d'échantillons analysés pour la source. Selon Bowan, Asaro et Perlman (1973) il est possible d'avoir une hétérogénéité intrinsèque dans les sources lithiques et il est parfois nécessaire de décortiquer les sources en sous-sources afin d'arriver à une empreinte significative. En consultant les figures 14 et 15, on remarque que certains échantillons de la quartzite de Mistassini sont éloignés du groupe principal formé statistiquement par cette quartzite. Sommes-nous confrontés à une certaine hétérogénéité de cette source? La validité des résultats obtenus jusqu'à maintenant est vérifiée selon un standard géochimique présentant des teneurs d'un ordre de grandeur différent aux échantillons analysés. Quelle est alors la notion de confiance à accorder aux résultats obtenus? L'utilisation de

standards de référence plus appropriés serait souhaitable et permettrait de vérifier le degré d'incertitude entourant les faibles teneurs analysées.

7.3. Phase 3 : Vérification du processus expérimental

La phase 3 a été initiée à la fin de l'année 2000 et s'est poursuivie en 2001. Cette phase du projet répond directement aux questions soulevées par la conclusion de la phase 2. Ainsi différents tests et analyses permettent de vérifier la notion de confiance à accorder aux résultats obtenus par activation neutronique à l'UQAC pour les matières étudiées qui présentent de très faibles teneurs en éléments traces. Certains facteurs comme la contamination induite par le protocole expérimental, la pertinence d'une lecture des éléments à courte demi-vie, l'évaluation du processus expérimental à l'aide de standards présentant des teneurs géochimiques du même ordre que les matières étudiées dans ce projet sont vérifiés. La phase 3 est aussi caractérisée par la création d'un standard géochimique maison, « QztMi-1 », obtenu et réalisé à partir d'échantillons de la colline Blanche.

7.3.1. Échantillons et analyses

Les analyses de la phase 3 réunissent les résultats géochimiques de 5 lots distincts d'échantillons analysés séparément. Les analyses et les résultats pour 3 de ces lots ont été obtenus à l'UQAC par INAA et une lecture supplémentaire des isotopes à courte demi-vie a été obtenue directement de l'École Polytechnique de Montréal. Ces 3 lots réunissent un nombre total de 31 spécimens, soit : 13 échantillons lithiques (11 quartzites de Mistassini [9 échantillons différents et 2 répliqués] et 2 calcédoines du Lac-Saint-Jean) et 18 capsules de standards géochimiques de référence (12 SpS et 6 JCh-1).

Les standards géochimiques utilisés et analysés sont présentés à la section suivante. Le tableau 12 présente la limite de détection calculée pour chaque élément chimique à partir des standards géochimiques analysés par INAA à l'UQAC. Les 2 autres lots d'échantillons ont été analysés, d'une part, par INAA au Collège Militaire Royal de Kingston et, d'autre part, par LA-ICP-MS dans les laboratoires de la Commission Géologique de la Norvège (NGU). Les analyses d'activation neutronique faites à Kingston par le Dr. R.G.V. Hancock comptent au total 15 échantillons standards, soit : 5 SpS, 5 JCh-1 et 5 QztMi-1 et les analyses obtenues par LA-ICP-MS et effectuées par le Dr. Belinda Flem comptent au total 5 échantillons de quartzite de Mistassini. L'ensemble des analyses de la phase 3 réunit donc un total de 51 échantillons analysés.

7.3.2. Les standards géochimiques

Les matériaux de référence sont présents dans la plupart des ouvrages géochimiques réalisés en sciences de la terre. La fonction principale de ces matériaux de références ou standards géochimiques consiste à vérifier la précision et la justesse de la technique analytique pour ainsi valider les résultats analytiques obtenus. Tel que spécifié aux sections 7.1.2 et 7.2.4, l'utilisation du standard SH-0040 a permis jusqu'à maintenant de valider les résultats géochimiques obtenus pour les phases 1 et 2. Cependant la grande différence entre les teneurs géochimiques propres à ce standard et celles observées dans les matières siliceuses étudiées dans ce projet laisse croire que l'utilisation du standard SH-0040 est inappropriée. Le standard utilisé doit permettre de vérifier la validité des résultats obtenus et ce pour des teneurs du même ordre. Il est connu que l'incertitude associée aux résultats géochimiques est inversement proportionnelle aux teneurs que l'échantillon présente. Plus les teneurs sont faibles et plus

le degré d'erreur augmente. Il est donc nécessaire de vérifier la précision et la justesse de la méthode en utilisant des standards présentant des teneurs du même ordre que celles présentées par les matériaux siliceux analysés.

On discute rarement de l'utilisation de standards géochimiques en archéométrie. Pourtant les travaux de Perlman et Asaro (1969) sur la céramique expliquent l'importance d'utiliser un matériel standard de référence approprié. Ils vont même jusqu'à créer leur propre standard de céramique. La publication des teneurs pour différents standards géochimiques de référence, par Govindaraju (1994) dans Geostandards Newsletter, a permis de cibler deux standards présentant des teneurs en éléments traces du même ordre que celles des matériaux étudiés dans ce projet. Le premier standard obtenu est une poudre de verre (silice) appelée SpS; il est produit et fourni par l'Institut Breitländer de Tchécoslovaquie. Le second, JCh-1, est produit à partir du chert Ashio par la Commission Géologique du Japon. Les résultats obtenus par activation neutronique à l'UQAC pour ces standards sont présentés au tableau 10. Les résultats obtenus expérimentalement sont comparés à ceux de la littérature publiés par Govindaraju (1994). En supposant que les standards soient homogènes tel que prétendu, le coefficient de variation (CV) calculé permet d'évaluer la précision instrumentale pour chacun des éléments chimiques analysés. Le CV est calculé à partir de l'écart-type et de la moyenne des teneurs pour chaque élément contenu dans les standards. En assumant qu'une valeur basse de CV représente une bonne précision, on remarque au tableau 10 que la précision instrumentale semble meilleure pour certains éléments chimiques (La, Sm ou Yb) comparativement à d'autres (Ag, Au ou Ta). Le pourcentage d'écart présenté entre les valeurs obtenues expérimentalement et celles de la littérature permet, pour sa part, de cibler les éléments chimiques pour lesquels la calibration de la méthode instrumentale

permet d'obtenir les résultats les plus justes. De cette façon, on remarque que les résultats obtenus pour certains éléments ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$, Na_2O ou Sc) montrent une meilleure justesse en comparaison avec d'autres (Cr, Ni ou Sr).

Afin d'utiliser un échantillon de référence géochimique adéquat supplémentaire pour des analyses futures sur les matériaux lithiques siliceux en INAA, un standard de référence fut créé à partir d'échantillons de la colline Blanche. La création de ce standard se résume à la réduction en poudre d'environ 20 kilogrammes de roches provenant de la colline Blanche de qualité de taille variée (quartzite de Mistassini). La méthode de réduction de la roche en poudre est sensiblement la même que la méthode décrite pour la préparation des spécimens pour l'activation neutronique à la section 5. Une étape supplémentaire a permis de réduire en poudre très fine le standard QztMi-1 et cette étape est caractérisée par l'utilisation d'un broyeur à pastille de tungstène. Une fois réduite en poudre, la totalité du standard fut placée dans un grand contenant en plastique et agitée sur un mélangeur afin de le rendre homogène. Les premiers résultats obtenus pour le standard géochimique maison QztMi-1 sont présentés au tableau 11 et furent obtenus en activation neutronique par R.G.V. Hancock au Collège Militaire Royal de Kingston. Les résultats permettent de vérifier les teneurs pour 19 éléments chimiques différents. On remarque que l'utilisation du broyeur à pastille de tungstène a contaminé grandement le standard en tungstène (W). Afin de vérifier la validité des résultats de QztMi-1, les échantillons standards SpS et JCh-1 ont été analysés simultanément. Un plus grand nombre d'échantillons du standard QztMi-1 est analysé à la phase 4 par activation neutronique à l'UQAC et les résultats y sont présentés.

Élément Chimique	SpS (8 échantillons)				JCh-1 (6 échantillons)			
	Teneur exp. moyenne	CV	Littérature	Écart teneur exp./litt. (%)	Teneur exp. moyenne	CV	Littérature	Écart teneur exp./litt. (%)
Al ₂ O ₃ (%)	0,2667	36%	0,248	8%	0,6413	1%	0,734	13%
Fe ₂ O ₃ -T (%)	0,0368	17%	0,037	1%	0,3586	3%	0,356	1%
K ₂ O (%)	0,0906	10%	0,058	56%	0,2196	25%	0,221	1%
MnO (%)	0,0007	3%	ind	Ind	0,0174	1%	0,0173	1%
Na ₂ O (%)	0,0477	3%	0,044	8%	0,0300	8%	0,0305	2%
TiO ₂ (%)	0,0369	8%	0,035	5%	0,0247	24%	0,0316	22%
Ag	0,6353	43%	1,75	64%	0,2186	47%	0,0041	5233%
As	0,1813	23%	ind	Ind	0,2587	30%	0,567	54%
Au	0,0007	46%	ind	Ind	0,0004	83%	ind	Ind
Ba	27,4423	4%	27,7	1%	282,0959	6%	302	7%
Ce	8,2976	13%	5,9	41%	4,6795	2%	5,21	10%
Cl	ind	ind	ind	Ind	24,3855	ind	14	74%
Co	0,6265	12%	0,47	33%	14,3978	1%	15,5	7%
Cr	2,9349	40%	0,98	199%	12,3607	30%	7,04	76%
Cs	0,0649	42%	0,12	46%	0,2830	12%	0,243	16%
Dy	1,2150	59%	ind	Ind	0,3523	26%	0,378	7%
Eu	0,0544	27%	0,06	9%	ind	ind	0,0594	Ind
Hf	1,5998	32%	1,9	16%	ind	ind	0,195	Ind
Ho	0,1032	18%	ind	Ind	0,0988	17%	0,112	12%
In	Ind	Ind	ind	Ind	ind	ind	ind	Ind
La	3,0109	3%	2,5	20%	1,4614	4%	1,52	4%
Lu	0,0453	3%	0,06	24%	0,0218	10%	0,0344	37%
Nd	2,2188	6%	ind	Ind	1,1516	12%	2,05	44%
Ni	33,6265	13%	2,84	1084%	36,3531	86%	8,76	315%
Rb	1,7996	33%	2,2	18%	7,3577	17%	8,61	15%
Sb	0,0991	7%	0,74	87%	0,0751	11%	ind	Ind
Sc	0,2841	3%	0,29	2%	0,9880	2%	0,979	1%
Sm	0,5266	3%	0,61	14%	0,3298	4%	0,359	8%
Sr	22,9290	5%	4,51	408%	23,0697	ind	4,2	449%
Ta	0,0877	35%	ind	Ind	0,1020	35%	0,182	44%
Tb	0,0685	10%	0,1	31%	0,0333	12%	0,0385	14%
Th	1,3156	4%	1,08	22%	0,6293	4%	0,735	14%
U	0,4155	5%	0,39	7%	0,5873	8%	0,736	20%
V	2,6492	51%	ind	Ind	10,2029	5%	10,4	2%
W	0,1736	9%	0,22	21%	68,8632	3%	92,3	25%
Yb	0,2857	5%	0,32	11%	0,1612	4%	0,182	11%
Zn	217,3696	5%	72,1	201%	22,4516	16%	7,93	183%
Zr	50,5574	35%	65,4	23%	ind	ind	11,5	Ind

Tableau 10 : Résultats géochimiques obtenus par INAA à l'UQAC pour les standards SpS et JCh-1

Élément chimique	SpS (5 échantillons)				JCh-1 (5 échantillons)				QztMi-1 (5 éch.)	
	Teneur exp. moy.	CV	Littérature	Écart teneur exp./litt. (%)	Teneur Exp. moy.	CV	Littérature	Écart teneur exp./litt. (%)	Teneur exp. Moy.	CV
Al ₂ O ₃ (%)	0,6280	6%	0,7340	14%	0,3840	1%	0,2480	55%	0,4100	2%
CaO (%)	0,0386	24%	0,0449	14%	0,0275	9%	0,0290	-5%	0,0107	35%
MgO (%)	0,1913	11%	0,0754	154%	0,0580	13%	0,0071	717%	0,1114	2%
MnO (%)	0,0184	4%	0,0173	6%	0,0007	2%	Ind	ind	0,0012	4%
Na ₂ O (%)	0,0314	4%	0,0305	3%	0,0482	1%	0,0440	10%	0,0076	2%
SiO ₂ (%)	97,8532	1%	97,8100	0%	99,2652	0%	99,3200	0%	95,8422	1%
TiO ₂ (%)	0,0217	22%	0,0316	31%	0,0329	6%	0,0350	-6%	0,0064	4%
Ba	235,4000	5%	302,0000	22%	25,8000	10%	27,7000	-7%	9,9000	1%
Br	4,4200	16%	Ind	ind	0,5400	10%	Ind	ind	22,8000	2%
Cl	13,6000	20%	14,0000	3%	8,4000	37%	Ind	ind	71,4000	5%
Cu	41,0000	17%	15,3000	168%	11,0000	9%	Ind	ind	11,8000	7%
Dy	0,1116	16%	0,3780	70%	0,0250	5%	Ind	ind	0,0462	5%
I	0,8380	17%	Ind	ind	0,1360	4%	Ind	ind	0,2200	3%
In	0,0164	16%	Ind	ind	0,0042	11%	Ind	ind	0,0048	9%
Sn	36,6000	21%	2,0000	1730%	6,2000	7%	Ind	ind	10,2000	4%
Sr	47,0000	16%	4,2000	1019%	7,6000	7%	Ind	ind	12,8000	7%
U	0,1560	21%	0,7350	79%	0,0300	0%	Ind	ind	0,0460	12%
V	9,5400	5%	10,4000	8%	1,0800	12%	Ind	ind	3,5000	2%
W	86,0000	32%	92,3000	7%	4,9400	5%	Ind	ind	725,8000	2%

Tableau 11 : Résultats obtenus par INAA au Collège Militaire Royal de Kingston par R.G.V. Hancock pour SpS, JCh-1 et QztMi-1

7.3.3. L'analyse des éléments à courte demi-vie

Les analyses géochimiques réalisées à l'UQAC par activation neutronique permettent d'obtenir les teneurs d'une trentaine d'éléments chimiques pour chaque échantillon étudié. Le temps de décroissance rapide des isotopes à courte demi-vie ne permet pas d'obtenir une lecture pour ces éléments chimiques en raison du temps de transport entre le réacteur nucléaire SLOWPOKE II de l'École Polytechnique de Montréal et le spectromètre gamma de l'UQAC. Les résultats d'analyses factorielles obtenus avec la calcédoine du Lac-Saint-Jean et la quartzite de Mistassini à la phase 1 et 2 montrent que la lecture des éléments à courte demi-vie n'est pas nécessaire à la séparation statistique des différents matériaux. Toutefois, afin d'explorer davantage la signature géochimique des matériaux, la lecture des éléments à courte demi-vie a été effectuée

pour quelques échantillons :

2 échantillons de calcédoine

(Ca-00-23 et 24) et 9 de

quartzite de Mistassini (Mi-

99-59, 61, 62, 64, 66, 67, 68,

110 et 116). Ainsi s'ajoutent

les teneurs des 8 éléments

suivants : Al_2O_3 , TiO_2 , MnO ,

Cl, Dy, In, Sr et V aux 30

éléments lus à l'UQAC (voir

tableau 12). La précision et

la justesse des résultats

obtenus pour ces éléments,

selon l'analyse des

standards SpS et JCh-1, est

présentée au tableau 10.

L'analyse des éléments à

courte demi-vie permet de

prendre connaissance de la

très grande différence des

teneurs géochimiques en

chlore (Cl) entre la

calcédoine du Lac Saint-

Jean et la quartzite de Mistassini.

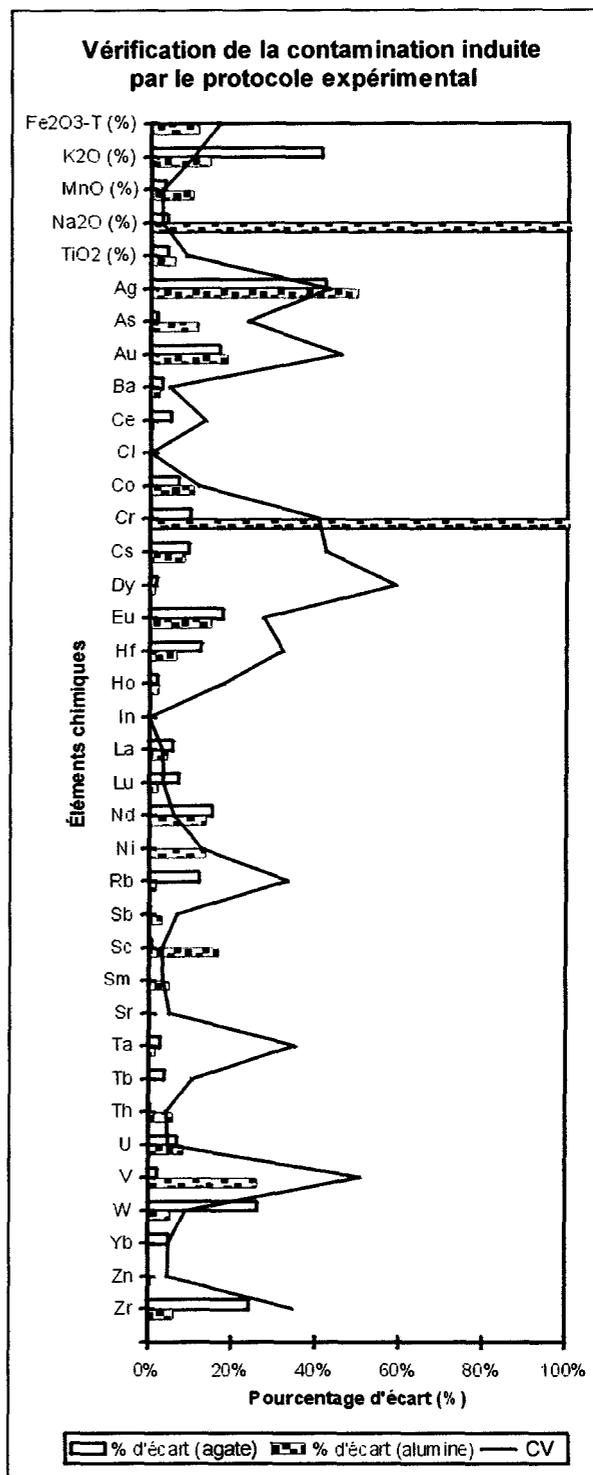
Élément chimique	Limite de détection	Calcédoine LSJ (2 éch.)		Qtz. Mistassini (9 éch.)	
		Teneur exp. moyenne	CV	Teneur exp. moyenne	CV
Al_2O_3 (%)	Ind	0,3202	5%	0,2771	14%
Fe_2O_3-T (%)	$\leq 0,003$	0,1026	19%	0,0113	43%
K_2O (%)	$\leq 0,04$	ind	Ind	0,1100	Ind
MnO (%)	Ind	0,0060	119%	0,0001	122%
Na_2O (%)	Ind	0,0638	1%	0,0051	48%
TiO_2 (%)	$\leq 0,01$	ind	Ind	ind	Ind
Ag	$\leq 0,08$	0,1213	Ind	ind	Ind
As	$\leq 0,03$	0,2956	41%	0,2250	154%
Au	$\leq 0,0002$	0,0002	0%	0,0002	0%
Ba	$\leq 2,1$	4,2033	2%	4,8133	80%
Ce	$\leq 0,07$	1,3842	109%	1,9620	154%
Cl	$\leq 12,4$	1759,8085	2%	57,6062	57%
Co	Ind	1,3158	5%	0,4003	61%
Cr	Ind	1,9745	47%	4,0228	26%
Cs	$\leq 0,02$	0,0437	0%	0,0453	63%
Dy	$\leq 0,23$	ind	Ind	ind	Ind
Eu	$\leq 0,005$	0,0252	55%	0,0090	48%
Hf	$\leq 0,01$	ind	Ind	0,0286	38%
Ho	$\leq 0,01$	0,0172	Ind	0,0148	23%
In	$\leq 4,8$	73,2149	127%	ind	Ind
La	$\leq 0,008$	0,5107	86%	0,5243	216%
Lu	$\leq 0,0007$	0,0069	Ind	0,0023	86%
Nd	$\leq 0,08$	0,2690	Ind	1,1936	66%
Ni	$\leq 1,5$	19,1656	Ind	25,7412	18%
Rb	$\leq 0,3$	ind	Ind	1,8100	108%
Sb	Ind	0,0000	Ind	0,0472	103%
Sc	Ind	0,0386	7%	0,0314	109%
Sm	$\leq 0,003$	0,1230	98%	0,0255	126%
Sr	≤ 18	39,5174	31%	ind	Ind
Ta	$\leq 0,004$	0,0065	Ind	0,0098	71%
Tb	$\leq 0,004$	0,0207	Ind	ind	ind
Th	$\leq 0,006$	0,0234	22%	0,0556	180%
U	$\leq 0,03$	0,0778	Ind	0,0775	15%
V	$\leq 0,2$	0,2185	Ind	0,5419	26%
W	$\leq 0,04$	ind	Ind	0,0453	ind
Yb	$\leq 0,003$	0,0274	121%	0,0147	74%
Zn	$\leq 1,2$	178,6915	121%	9,5287	123%
Zr	$\leq 8,4$	ind	Ind	ind	ind

Tableau 12 : Résultats obtenus par INAA incluant les éléments à courte demi-vie pour la calcédoine du Lac-Saint-Jean et la quartzite de Mistassini

7.3.4. Vérification de quelques aspects du processus expérimental

Afin d'accroître le niveau de confiance pouvant être accordé aux résultats obtenus, certains aspects du processus expérimental ont été vérifiés. Des tests ont été effectués afin d'évaluer la contamination induite dans les échantillons par la méthode de réduction et de broyage utilisée pour la préparation des échantillons pour l'INAA. La contamination induite est évaluée en analysant des échantillons standards considérés homogènes. Quelques échantillons du standard SpS ont donc été soumis au protocole. Ils ont été manipulés et broyés de la même façon que les échantillons géologiques ou archéologiques. Les tests vérifient la contamination induite par l'utilisation d'un mortier et d'un pilon d'alumine ainsi que par l'utilisation d'un mortier-pilon en agate. Ainsi 2 échantillons du standard SpS furent soumis au protocole pour chaque mortier-pilon, alumine et agate. Les résultats obtenus pour les échantillons SpS traités à l'aide des différents mortier-pilons ont été comparés aux résultats obtenus d'échantillons SpS non-traités. Il est ainsi possible de déterminer le pourcentage d'écart entre les valeurs moyennes obtenus d'échantillons SpS traités versus ceux non-soumis au protocole. Les teneurs contaminées sont alors caractérisées par un écart important entre ces valeurs. La contamination induite est rapportée graphiquement à la figure 16. Mentionnons que la différence observée peut aussi provenir de la précision associée à l'élément chimique analysé. Pour remédier à ce facteur, une courbe représentant le CV est associée aux histogrammes présentés à la figure 16. Il est donc inutile de tenir compte des écarts notés en dessous des valeurs de CV. Les résultats obtenus montrent que l'utilisation du mortier-pilon d'alumine semble induire une certaine contamination aux échantillons en Na_2O et en Cr.

Un test différent a été effectué afin de vérifier l'effet de l'aspect physique de la matrice des échantillons sur les résultats géochimiques obtenus. L'INAA permet d'effectuer, dans certains cas, l'analyse d'échantillons artefacts entiers, sans broyage préalable, selon le volume du specimen et des capsules d'analyse utilisées. L'analyse des échantillons géologiques et archéologiques sous forme de poudre a pour effet de réduire la masse d'échantillon insérée dans chaque capsule d'analyse (environ 2 grammes). Le calcul des teneurs chimiques par l'émission des rayons gamma des spécimens irradiés dépend directement de la masse d'échantillon contenue dans les capsules. Des échantillons (2) de quartzite de Mistassini (Mi-99-62 et 116) ont été taillés en forme de petits cylindres afin de remplir entièrement les capsules d'analyse et d'y insérer une masse maximale (environ 4 grammes). Des répliquats des mêmes échantillons ont été réduits en poudre et insérés dans des capsules. L'analyse des



réplicats irradiés sous différentes formes physiques n'a pas permis d'observer de différences notables.

7.3.5. Analyse neutronique et spectrométrie de masse

L'utilisation d'un spectromètre de masse à source plasma à couplage inductif utilisant une ablation au laser (LA-ICP-MS) pour les analyses géochimiques en archéométrie a connu au cours des deux dernières décennies une augmentation remarquable (Young et Pollard 1997 et 2001). Plusieurs facteurs expliquent cette hausse : la fermeture progressive des réacteurs nucléaires nécessaires à l'INAA et le développement de la technique non-destructive LA-ICP-MS qui permet d'étudier les échantillons en entier. Globalement, cette méthode analytique est tout aussi puissante que l'INAA et permet d'obtenir une lecture pour des teneurs très faibles, et ce, pour un grand nombre d'éléments chimiques. Le principal problème observé par l'utilisation de la technique LA-ICP-MS réside dans l'analyse d'une partie ou d'une masse infime de l'échantillon. La technique utilisée le plus souvent est caractérisée par le couplage d'un rayon laser au spectromètre de masse. Le laser vaporise sous forme de plasma une partie infinitésimale de l'échantillon vers le spectromètre pour l'analyse élémentaire. De ce fait, si l'échantillon présente une certaine hétérogénéité géochimique intrinsèque, les résultats obtenus par l'analyse dépendent de la portion analysée de l'échantillon. Ce problème est atténué en utilisant l'INAA parce que l'analyse utilise une portion massique beaucoup plus importante de l'échantillon. La technique INAA permet d'obtenir les teneurs globales d'un échantillon alors que LA-ICP-MS analyse la géochimie *in-situ* pour un échantillon donné. Différentes recherches ont été menées afin de comparer ces deux techniques analytiques (Dai Kin *et al.* 1999, Flem et Bédard 2002). Afin d'explorer les

possibilités futures d'analyse et d'obtenir une signature géochimique à partir d'une autre méthode que l'INAA, quelques échantillons de quartzite de Mistassini (Mi-99-64, 66, 67, 68 et 110) ont été analysés par LA-ICP-MS. Ces échantillons (5) ont été préparés et envoyés au Dr. Belinda Flem pour être analysés dans les laboratoires de la Commission Géologique de la Norvège (NGU). Des répliqués des mêmes échantillons ont été analysés par INAA à l'UQAC afin de comparer les résultats obtenus. Le tableau 13 montre la moyenne générée par les 5 échantillons pour les 46

Éléments chimique	ICP-MS-LA (NGU)				INAA (UQAC)	
	Teneur exp. moyenne	CV	Teneur minimum	Teneur maximum	Teneur exp. moyenne	CV
Al	329,4313	60%	48,5000	639,5000	715,5316	3%
Ba	4,8294	57%	1,9600	11,9000	2,9220	0%
Be	0,4283	24%	0,2660	0,6440	-	-
Ca	555,6667	79%	113,0000	1770,0000	-	-
Ce	0,2658	60%	0,1450	0,5690	2,5095	160%
Co	1,6152	119%	0,3580	4,8500	0,5025	67%
Cr	2,6217	49%	1,5500	4,6700	4,9463	6%
Cu	Ind	ind	Ind	ind	-	-
Dy	0,0661	54%	0,0305	0,1660	-	-
Er	0,0485	64%	0,0132	0,1190	-	-
Eu	0,1410	ind	0,1410	0,1410	0,0151	ind
Fe	261,2000	78%	80,6000	780,0000	40,1475	41%
Gd	0,0606	45%	0,0298	0,1220	-	-
Ge	1,0131	36%	0,5650	1,9400	-	-
Hf	0,0777	70%	0,0168	0,1870	0,0328	35%
Ho	0,0275	54%	0,0101	0,0536	0,0173	ind
K	127,2000	62%	34,5000	316,0000	ind	ind
La	0,1419	47%	0,0512	0,2810	0,7628	206%
Li	14,0267	58%	5,5300	27,9000	-	-
Lu	0,0147	105%	0,0034	0,0510	0,0019	81%
Mg	158,1753	150%	6,4300	944,0000	-	-
Mn	3,1517	87%	0,6270	11,1000	-	-
Mo	0,1575	73%	0,0560	0,2730	-	-
Nb	0,2010	61%	0,1300	0,4480	-	-
Nd	0,0828	56%	0,0224	0,1640	1,7484	ind
Ni	1,3433	7%	1,2600	1,4400	28,1447	6%
Pb	0,4567	63%	0,2100	1,2250	-	-
Pr	0,0989	64%	0,0425	0,2370	-	-
Rb	0,6489	58%	0,1460	1,2500	-	-
Sb	0,7786	27%	0,5010	1,2000	0,0783	76%
Sc	0,1277	84%	0,0430	0,3660	0,0414	92%
Sm	0,0435	47%	0,0213	0,0891	0,0309	135%
Sn	0,8456	27%	0,5635	1,3150	-	-
Sr	1,5621	46%	0,5990	2,8600	ind	ind
Ta	0,0374	65%	0,0185	0,1160	0,0060	46%
Tb	0,0360	87%	0,0140	0,1400	ind	ind
Th	0,0557	61%	0,0117	0,1350	0,0127	64%
Ti	6,0809	76%	1,8600	15,3000	ind	ind
Tm	0,0187	96%	0,0045	0,0678	-	-
U	0,4945	20%	0,3540	0,6150	0,0698	16%
V	1,6386	72%	0,4580	3,8100	0,5974	24%
W	ind	ind	Ind	ind	ind	ind
Y	0,1882	69%	0,0140	0,4000	-	-
Yb	0,0522	43%	0,0209	0,1010	0,0131	63%
Zn	6,2463	74%	1,2300	13,5000	17,8362	ind
Zr	3,0709	92%	0,3280	8,7000	ind	ind

Tableau 13 : Comparaison des résultats obtenus par INAA et LA-ICP-MS pour quelques échantillons de la quartzite de Mistassini

éléments chimiques analysé par LA-ICP-MS. Une lecture de 22 éléments chimiques a été obtenue tant par LA-ICP-MS que par INAA. La comparaison des teneurs géochimiques obtenues selon les deux techniques analytiques montre des différences évidentes mais ces teneurs restent comparables et les teneurs obtenues sont généralement du même ordre (voir tableau 13). Il est important de remarquer que les valeurs minimales et maximales obtenues par ICP-MS affichent de grands écarts dû, probablement, à l'analyse *in-situ* qui cible parfois des portions de silice très pure et d'autres fois des portions comprenant plus d'impuretés et d'éléments traces.

7.3.6. Conclusion

Les différentes analyses menées à la phase 3 permettent d'augmenter le niveau de confiance à accorder aux résultats géochimiques obtenus pour les matériaux lithiques à faibles teneurs en éléments traces. L'utilisation de matériaux de références plus appropriés permet d'évaluer la précision et la justesse de la méthode pour une grande partie des teneurs élémentaires obtenus par INAA à l'UQAC. La lecture des éléments à courte demi-vie a permis d'explorer les concentrations et les différences géochimiques, notamment en chlore (Cl), pour les matériaux principalement caractérisés par ce projet. La vérification de la contamination induite par le protocole expérimental à l'aide d'échantillons standards permet de cibler les éléments pouvant présenter une teneur faussée par la contamination. L'analyse de la quartzite de Mistassini par LA-ICP-MS ouvre la porte à de futures analyses selon cette technique analytique mais les résultats obtenus démontre que l'INAA semble plus appropriée en raison de l'analyse d'une portion (masse) plus grande de l'échantillon comparativement aux analyses *in-situ* de la méthode LA-ICP-MS.

7.4. Phase 4 : Analyse des sources lithiques

À ce point de l'exercice et à la lumière des phases 1, 2 et 3, la phase 4 est caractérisée principalement par l'analyse de l'ensemble des échantillons prélevés sur la colline Blanche et sur l'île aux Coulevres et par l'analyse de matières siliceuses provenant de sources géologiques différentes de celles analysées jusqu'à maintenant. Une partie des échantillons géologiques de la phase 1 et 2 fut analysée de nouveau, et ce, en raison de modifications apportées à certains paramètres de l'INAA par le laboratoire de géochimie de l'UQAC ainsi qu'en raison de l'utilisation de standards géochimiques plus adéquats. De plus, l'échantillonnage et l'analyse d'un gisement de quartzite régional, la carrière du Petit Lac Malbaie, fut effectué dans le but de confronter et de comparer statistiquement les résultats des deux sources lithiques principalement étudiées à un autre ensemble d'échantillons.

7.4.1. Échantillonnage de la quartzite du Parc de la Galette

L'échantillonnage et l'analyse de spécimens de la quartzite du Parc de la Galette a été effectuée dans le but de vérifier la séparation statistique obtenue à la phase 1 entre un spécimen provenant de cette source et des échantillons de la colline Blanche. L'analyse de cette quartzite permet aussi de confronter statistiquement les résultats obtenus de la colline Blanche et ceux de l'île aux Coulevres au groupe de spécimens prélevés de cette source de matière siliceuse qui présente des teneurs géochimiques du même ordre (LeBlanc 1998). La source de la quartzite du Parc de la Galette, appelée carrière du Petit Lac Malbaie (*lat. :47°45'47"N, long. :-70°39'21"W*), se situe à proximité de la route 381 à mi-chemin entre ville LaBaie et la Malbaie. Une route secondaire permet d'atteindre la carrière située à quelques kilomètres à l'est de la route principale d'où l'on peut apercevoir

les monticules de quartzite générés par son exploitation (voir photo 22). Ce gisement de quartzite, propriété de la compagnie Silicium de Bécancour Inc., est exploité par la société Sitec Inc. La silice qu'on y extrait sert notamment à la fabrication de contenant en verre, de verre plat, d'abrasifs et est

utilisée comme fondant en métallurgie. La visite de la carrière a eu lieu le 13 novembre 2001 et a permis, avec l'autorisation du personnel sur place, de recueillir une



Photo 22 : Carrière du Petit Lac Malbaie (quartzite du Parc de la Galette)

trentaine d'échantillons. Les échantillons ont été prélevés directement sur les parois de la carrière (voir photo 23) de façon à recueillir l'ensemble de la variabilité macroscopique observée sur les lieux. Les échantillons de quartzite prélevés de cette carrière n'ont rien à

voir avec une matière lithique typique et aucun indice ne suggère qu'elle a été utilisée au cours de la préhistoire.



Photo 23 : Prélèvement d'échantillons de la quartzite du Parc de la Galette sur les parois de la carrière du Petit Lac Malbaie

Contrairement à la quartzite de Mistassini ou à la calcédoine du Lac-Saint-Jean, qui présentent des textures microcristallines ou aphanitiques, la quartzite du Parc de la Galette est composée principalement de cristaux de quartz d'une dimension variant de 1 à 3 millimètres et d'un

ciment de silice. De ce fait, cette métaquartzite présente une texture irrégulière et rugueuse ne permettant pas d'obtenir les propriétés physiques recherchées pour la taille d'outils lithiques. La photo 24 montre quelques-uns des spécimens de quartzite prélevés à la carrière du Petit Lac Malbaie. Du nombre des échantillons recueillis, vingt (20) ont été préparés pour l'analyse par activation neutronique.

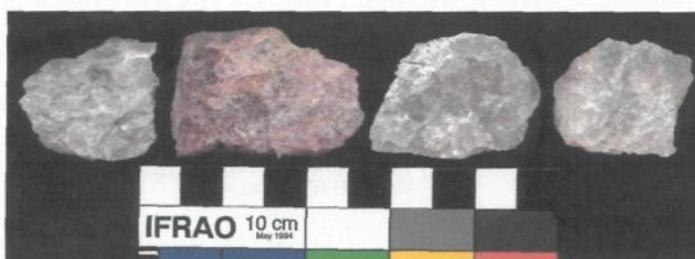


Photo 24 : Échantillons de la quartzite du Parc de la Galette

7.4.2. Échantillons analysés

Tel que spécifié en introduction, la phase 4 repose sur l'analyse géochimique de l'ensemble des échantillons recueillis sur les sources que sont la colline Blanche et l'île aux Coulevres. L'utilisation de standards géochimiques plus appropriés et les modifications apportées à certains paramètres de l'INAA pour quelques éléments chimiques encouragent une nouvelle analyse pour plusieurs des échantillons de sources géologiques analysés au cours des phases précédentes.

C'est un nombre total de 230 échantillons, regroupés et envoyés vers le réacteur en 10 lots séparés, qui a été analysé par INAA à la phase 4; soit : 127 spécimens de quartzite de Mistassini réunissant les échantillons recueillis lors des deux campagnes d'échantillonnage sur la colline Blanche (voir section 7.2.1.), les 31 échantillons de la calcédoine du Lac-Saint-Jean prélevés sur l'île aux Coulevres (voir section 7.2.2.), les 20 échantillons de la quartzite du Parc de la Galette prélevés à la carrière du Petit Lac Malbaie (voir section précédente), 22 échantillons de matière siliceuse prélevés de différentes sources géologiques (voir tableau 14) et, finalement, 30 échantillons de

standards géochimiques. Les trois (3) standards SpS, JCh-1 et QztMi-1 ont été systématiquement associés à chacun des dix (10) lots d'échantillons soumis à l'INAA.

Le tableau 14 identifie chacun des échantillons analysés à la phase 4. Dans tous les cas, il s'agit d'un seul spécimen analysé pour chaque formation siliceuse. L'analyse de spécimens uniques, pour ces différentes sources géologiques, s'explique du fait qu'il s'agit d'analyses exploratoires. On remarque à la deuxième colonne du tableau 14 que deux (2) spécimens sont considérés comme « calcédoine ». Ces deux échantillons, C-1 et C-2, proviennent des municipalités de Canton-Tremblay et de Saint-Honoré, au nord de Chicoutimi, et sont associés directement à la formation sédimentaire Ordovicienne de ce secteur (Desbiens et Lespérance, 1989). Comme le

montre la photo 25, les deux échantillons sont macroscopiquement similaires à la calcédoine prélevée sur l'île aux Coulevres et pourraient facilement tromper l'archéologue voulant déterminer leurs origines. Les autres échantillons présentés au

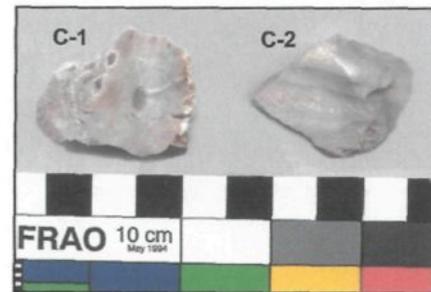


Photo 25 : Spécimens C-1 et C-2 de type « calcédoine »

tableau 14 sont de type « quartzite », que ce soit d'origine sédimentaire, hydrothermale et/ou métamorphique, et la plupart de ces échantillons ont été prélevé dans la région du Saguenay–Lac-Saint-Jean et aux environs à l'exception des spécimens Q-5 et Q-15 provenant respectivement de la baie de Ramah, au Labrador, et de la municipalité de Danby, au Vermont.

Parmi les 22 échantillons présentés au tableau 14, les spécimens Q-5 (Qzt. Ramah), Q-6 (Qzt. Mistassibi ou Camp 2), Q-7 (Qzt. Chambord), Q-8 (Qzt. Galette), Q-13 (Qzt. Dolbeau) et Q-14 (Qzt. Bouchette) ont été analysés une première fois par INAA soit à la phase 1 ou à la phase 2. Les résultats obtenus pour ces échantillons ont été

respectivement présentés lors de la description des phases 1 et 2, y compris leurs annexes.

Une bonne partie des échantillons affichés au tableau 14 sont des matériaux qui

Échantillon	Type	Provenance	Localisation géographique	
			latitude	longitude
C-1	calcédoine	Canton-Tremblay, PQ	48° 28'10"N	71° 06'09"W
C-2	calcédoine	Saint-Honoré, PQ	Ind	Ind
Q-1	quartzite	Baie Sainte-Catherine, PQ	48° 06'27"N	69° 43'46"W
Q-2	quartzite	Saint-Siméon, PQ	48° 02'00"N	69° 47'49"W
Q-3	quartzite	Rivière Malbaie, PQ	47° 03'26"N	70° 28'37"W
Q-4	quartzite	Rivière Saguenay, PQ	48° 15'39"N	70° 03'37"W
Q-5	quartzite	Baie de Ramah, Labrador	58° 51'52"N	63° 19'46"W
Q-6	quartzite	Rivière Mistassibi, PQ	Ind	Ind
Q-7	quartzite	Chambord, PQ	Ind	Ind
Q-8	quartzite	Parc de la Galette, PQ	47° 45'47"N	70° 39'21"W
Q-9	quartzite	Lac Suzor-Côté, PQ	48° 01'31"N	71° 26'33"W
Q-10	quartzite	Rivière Saguenay, PQ	48° 07'41"N	69° 44'55"W
Q-11	quartzite	Lac Aigremont, PQ	49° 17'13"N	73° 50'17"W
Q-12	quartzite	Cap Sainte-Marguerite, PQ	48° 14'06"N	69° 56'24"W
Q-13	quartzite	Dolbeau, PQ	48° 53'28"N	72° 13'01"W
Q-14	quartzite	Lac Bouchette, PQ	Ind	Ind
Q-15	quartzite	Danby, Vermont	Ind	Ind
Q-16	quartzite	Escoumin, PQ	48° 13'41"N	69° 33'07"W
Q-17	quartzite	Rivière Mistassini, PQ	48° 53'22"N	72° 14'59"W
Q-18	quartzite	Rivière au Tonnerre, PQ	49° 23'17"N	74° 05'26"W
Q-19	quartzite	Rivière Témiscamie, PQ	51° 03'43"N	72° 54'39"W
Q-20	quartzite	Lac Tchitogama, PQ	Ind	Ind

semblent inadéquats pour être taillés, toutefois certains montrent une texture et une granulométrie adéquate à la confection d'outils lithiques. C'est le cas des spécimens de type « calcédoine » C-1 et C-2 (voir photo 25) et des échantillons de type « quartzite » Q-5, Q-12, Q-13, Q-15 et Q-20. Les spécimens Q-5 et Q-13 sont respectivement les

Tableau 14 : Spécimens de sources géologiques diverses analysés à la phase 4

quartzites de Ramah et de Dolbeau. Il est connu que ces matériaux ont été historiquement utilisés par les autochtones (Langevin et LeBlanc 1998). L'échantillon Q-12, qui présente des caractéristiques physiques propices à la taille, a été prélevé à courte distance des sites archéologiques de la baie Sainte-Marguerite (DbEI-4, 9 et 10). Sa source est une géode de quartz (voir photo 26) localisée au bas du Cap Sainte-Marguerite, un escarpement rocheux caractéristique du Fjord du Saguenay. Cette source est accessible uniquement par bateau et la matière disponible forme de gros cristaux de quartz blanc

laiteux (voir photo 27). Ce type de matière a grandement été utilisé sur les sites

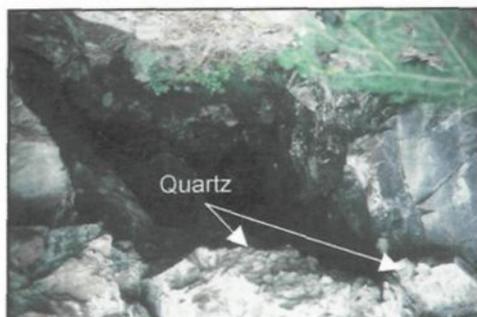


Photo 26 : Géode de quartz laiteux du Cap Sainte-Marguerite, Saguenay

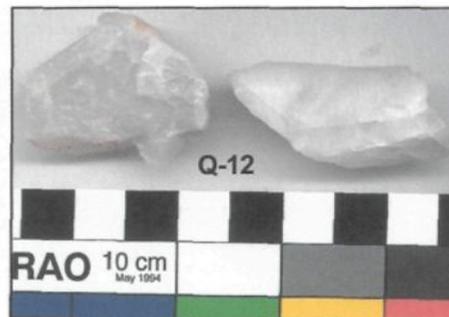


Photo 27 : Cristaux de quartz laiteux prélevés dans la géode

archéologiques à proximité de la source (Langevin *et al.* 2001). Le matériel représenté par l'échantillon Q-15, fourni par le professeur Adrian L. Burke de l'Université de Montréal, est appelé « quartzite de Hommer » (voir photo 28). Cette quartzite dont la source est localisée à Danby, au Vermont, a aussi été historiquement utilisée pour la fabrication d'outils (Burke, *comm. pers.*). Le spécimen Q-20 est une quartzite qui a été fournie par M. Gérard Girard, prospecteur. Cette quartzite présente les caractéristiques d'une matière première lithique typique (voir photo 29) mais rien n'indique qu'elle a été utilisée historiquement.

La localisation précise de la source n'a pu être déterminée, mais M. Girard soutient que cette source se trouve à proximité du Lac Tchitogama qui fait



Photo 28 : Quartzite de Hommer, Danby (Vermont)

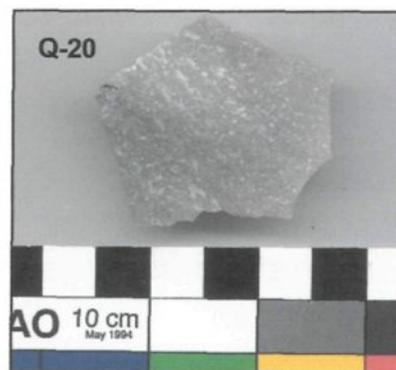


Photo 29 : Quartzite du lac Tchitogama

partie du réseau hydrographique de la rivière Péribonka au nord du lac Saint-Jean.

Parmi les échantillons de type « quartzite » représentant des matières moins propices à la taille d'outils lithiques, certains ont été analysés à la phase 1 alors que la géochimie des autres spécimens n'a encore jamais été vérifiée. C'est le cas des

spécimens Q-1, Q-2, Q-3, Q-4, Q-9, Q-10, Q-11, Q-16, Q-17, Q-18 et Q-19. La quartzite disponible dans la plupart de ces gisements est formée par la recristallisation de la silice contenue dans les fluides hydrothermaux circulant par les fractures des formations géologiques régionales. La photo 30 montre la source de l'échantillon Q-2 qui a été



Photo 30 : Source de la quartzite Q-2, Saint-Siméon

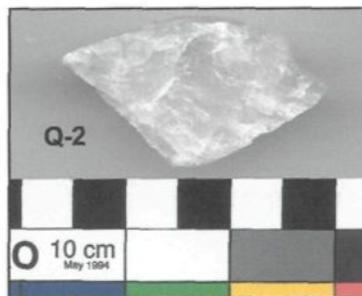


Photo 31 : Spécimen Q-2, quartzite Saint-Siméon

récolté près de Saint-Siméon, en bordure de la route 138. La photo 31 montre de plus près un échantillon de la quartzite prélevée sur cet affleurement.

La photo 32 illustre la source de la quartzite Q-1 située au cœur de Baie Sainte-Catherine, aussi en bordure de la route 138. La photo 33 montre de plus près la texture de la quartzite Q-1 prélevée à Baie Sainte-Catherine. L'ensemble des photographies concernant les échantillons de la phase 4 sont disponibles en annexe.



Photo 32 : Affleurement de Q-1, Baie Sainte-Catherine



Photo 33 : Spécimens de la quartzite Q-1 prélevée à Baie Sainte-Catherine

L'analyse des résultats géochimiques obtenus à la phase 2, qui a été réalisée à partir des 26 spécimens de quartzite de Mistassini, soulève une interrogation à propos de l'homogénéité intrinsèque de la colline Blanche. Rappelons que les recherches menées par Bowan, Asaro et Perlman (1973) montrent qu'il est possible d'observer une

hétérogénéité intrinsèque à une source et qu'il est parfois nécessaire de décortiquer la source en sous-sources afin d'arriver à une empreinte significative. Dans cet esprit et à la lumière de l'analyse des résultats de la phase 2, les échantillons de la colline Blanche ont été subdivisés en sous-groupes. Ceux représentant macroscopiquement la « quartzite de Mistassini » typique, la matière trouvée sur les sites archéologiques sous forme d'outils lithiques et dont la provenance est attribuée sans aucun doute à la colline Blanche, ont été réunis pour former le sous-groupe « Ms ». Les autres échantillons qui, selon leur texture et leur granulométrie, semblaient présenter une qualité secondaire pour la fabrication d'outils composent le sous-groupe « Mi ». Ainsi, le sous-groupe « Ms » réunit les échantillons montrant une qualité de taille de classe 1 et le « Mi », ceux de classe 2 et 3 (voir section 7.2.1.). D'un point de vue anthropologique, la matière du sous-groupe « Mi » est moins susceptible de "voyager" que la matière réunie dans le sous-groupe « Ms ». La photo 34, illustrant les mêmes spécimens qu'à la photo 9, montre le regroupement, selon leur texture et leur qualité de taille estimée, des échantillons Mi-99-16 et Mi-99-34 au sous-groupe « Ms » et le regroupement de Mi-99-51 et Mi-99-92 au sous-groupe « Mi ». Le sous-groupe « Ms » rassemble un total de 63 échantillons à texture chertreuse (aphanitique) sans fractures ni veinules (stylolites), qui correspondent autant à la métaquartzite et à la conglomérite de Gagnon (1988) qu'à la silexite de Walter (2003). Le sous-groupe « Mi »

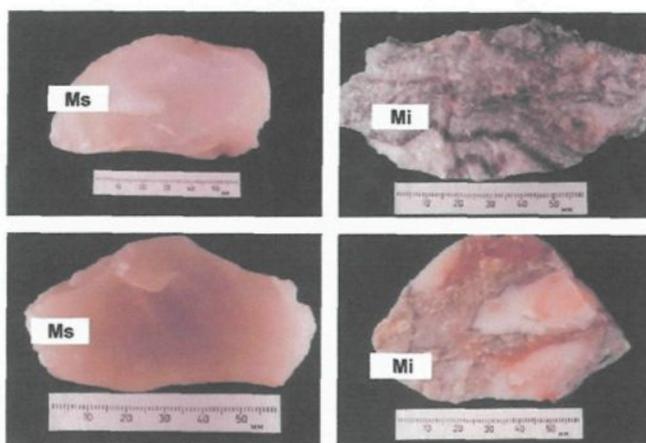


Photo 34 : Échantillons de la colline Blanche regroupés en sous-groupes « Ms » et « Mi »

regroupe 64 échantillons et représente les types 2 et 3 de Walter (2003). Le groupe formé

par l'ensemble des échantillons de la colline Blanche est appelé « Mis », de telle sorte que le groupe « Mis » comprend les sous-groupes « Ms » et « Mi ».

7.4.3. Résultats et analyses statistiques

Les travaux géochimiques effectués à l'UQAC jusqu'à maintenant, sur la quartzite de Mistassini, la calcédoine du Lac-Saint-Jean et d'autres matières siliceuses, ont permis de clarifier plusieurs aspects de l'analyse de ces matériaux par INAA. Il suffit de penser à la détermination de la limite de détection instrumentale (voir section 7.1.2.), la calibration plus adéquate de l'INAA pour certains éléments chimiques et l'utilisation de standards géochimiques plus appropriés.

La limite de détection instrumentale de l'INAA à l'UQAC pour les matériaux présentant une matrice de silice pratiquement pure a été calculée et déterminée de nouveau pour la phase 4 (voir tableau 15). Celle-ci correspond sensiblement à la limite présentée par Flem et Bédard (2002). Le calcul de détermination de la limite a été réalisé à partir des 230 échantillons analysés à la phase 4. Le tableau 15 affiche les résultats géochimiques, en $\mu\text{g/g}$, obtenus à partir des 30 échantillons de référence. La moyenne des teneurs expérimentales obtenue à partir de JCh-1 et de SpS, suite à l'analyse de 10 spécimens pour chaque standard, est comparée aux données publiées par Govindaraju (1994). Il est donc possible de déterminer les éléments pour lesquels la technique instrumentale semble la plus juste et précise. Tel qu'expliqué à la phase 3, l'écart observé entre la moyenne expérimentale obtenue pour chaque standard et les données de la littérature permet de déterminer la justesse de chacun des éléments chimiques. La précision, synonyme de la répétabilité instrumentale pour chaque élément chimique, est vérifiée à partir du coefficient de variation (CV) obtenu pour chaque élément contenu dans

chacun des standards. Le coefficient de variation, pour un élément chimique donné, représente le pourcentage obtenu par le rapport de l'écart-type sur la moyenne. Évidemment l'estimation de la précision à l'aide du coefficient de variation (CV) sous-entend et nécessite que les standards géochimiques soient homogènes, tel que spécifié. Les résultats obtenus pour le standard créé à partir d'échantillons provenant de la colline Blanche, QztMi-1, sont présentés au tableau 15. Les teneurs moyennes présentées par l'analyse du QztMi-1 sont du même ordre que celles contenues dans JCh-1 et SpS. Pour les éléments qui se recoupent, les résultats obtenus pour le QztMi-1 concordent avec les analyses effectuées par Hancock (section 7.3.2.). La figure 17 traduit la justesse et la précision instrumentale pour quelques éléments chimiques. Les résultats géochimiques sont estimés justes, pour ces quelques éléments, lorsque la valeur expérimentale obtenue à partir d'un standard superpose graphiquement la valeur certifiée du matériel de référence. La précision est représentée graphiquement par l'absence de barres d'erreur

qui représentent l'écart-type autour de la moyenne. Les éléments présentant donc une excellente justesse et une bonne précision sont ceux pour lesquels il y a peu ou pas de barres d'erreur et des points superposés.

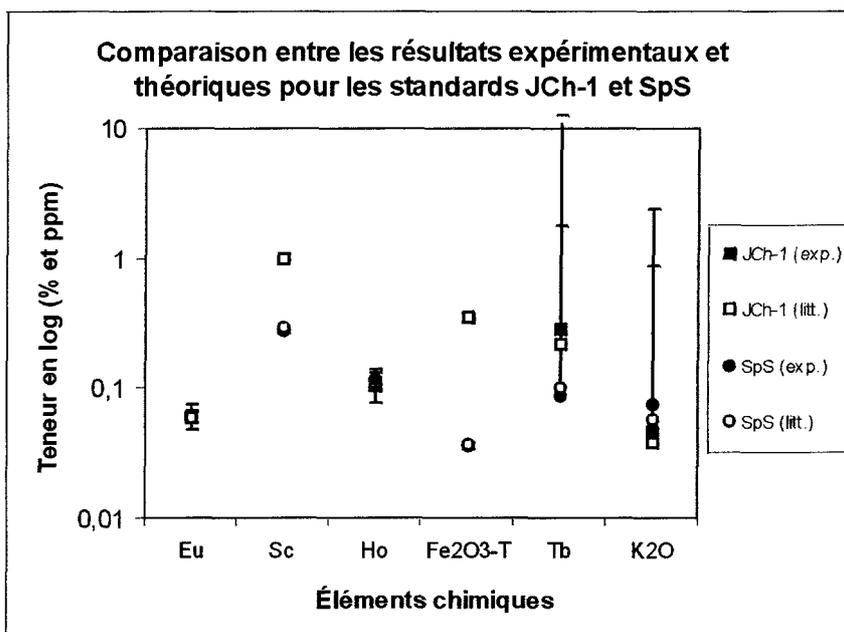


Figure 17 : Vérification de la justesse et de la précision

Élément chimique	Limite de détection	JCh-1 (10 éch.)			SpS (10 éch.)			QztMi-1 (10 éch.)	
		Teneur exp. moyenne	CV	Littérature	Teneur exp. moyenne	CV	Littérature	Teneur exp. moyenne	CV
Fe ₂ O ₃ -T (%)	≤ 0,003	0,3472	2%	0,356	0,0356	6%	0,037	0,0625	10%
K ₂ O (%)	≤ 0,04	0,2865	28%	0,221	0,0865	20%	0,058	0,1733	38%
Na ₂ O (%)	≤ ind.	0,0307	6%	0,0305	0,0488	6%	0,044	0,0088	23%
Ag	≤ 0,08	0,1183	26%	0,0041	0,2756	74%	1,75	0,1465	22%
As	≤ 0,03	0,4104	11%	0,567	0,2109	8%	nd	0,4627	16%
Au	≤ 0,0002	0,0006	ind	0,00017	0,0004	59%	nd	0,0010	ind
Ba	≤ 2,1	287,4185	4%	302	28,1339	6%	27,7	9,0064	53%
Ce	≤ 0,07	4,7709	5%	5,21	7,7543	8%	5,9	0,5605	33%
Co	≤ 0,04	14,4010	3%	15,5	0,5226	45%	0,47	76,0301	9%
Cr	≤ 0,25	8,4155	9%	7,04	1,9056	33%	0,98	8,1469	13%
Cs	≤ 0,02	0,2804	24%	0,243	0,0856	41%	0,12	0,0643	39%
Eu	≤ 0,005	0,0616	21%	0,0594	0,0602	9%	0,06	1,2376	66%
Hf	≤ 0,01	0,1358	82%	0,195	1,9158	4%	1,9	0,0238	47%
Ho	≤ 0,01	0,1056	26%	0,112	0,1176	19%	nd	0,0318	53%
La	≤ 0,008	1,4859	3%	1,52	3,0851	3%	2,5	0,6813	11%
Lu	≤ 0,0007	0,0234	13%	0,0344	0,0493	16%	0,06	0,0024	40%
Nd	≤ 0,08	1,2220	15%	2,05	2,4073	14%	nd	0,2353	57%
Ni	≤ 1,5	5,6132	46%	8,76	5,1537	78%	2,84	3,6857	102%
Rb	≤ 0,3	7,4575	25%	8,61	1,8027	21%	2,2	2,7151	23%
Sb	≤ 0,005	0,0860	7%	nd	0,0998	3%	0,74	0,0303	26%
Sc	≤ 0,002	0,9861	1%	0,979	0,2782	3%	0,29	0,1106	10%
Sm	≤ 0,003	0,3479	4%	0,359	0,5399	3%	0,61	0,0402	13%
Ta	≤ 0,004	0,0901	30%	0,182	0,1146	5%	nd	3,3444	23%
Tb	≤ 0,004	0,0464	25%	0,0385	0,0758	7%	0,1	0,0197	134%
Th	≤ 0,006	0,6454	2%	0,735	1,2916	3%	1,08	0,1333	81%
U	≤ 0,03	0,6016	6%	0,736	0,4170	4%	0,39	0,1111	32%
W	≤ 0,04	72,7924	4%	92,3	0,1918	24%	0,22	598,5691	13%
Yb	≤ 0,003	0,1439	33%	0,182	0,2813	22%	0,32	0,0243	49%
Zn	≤ 1,2	8,1245	10%	7,93	67,8315	3%	72,1	3,5514	58%
Zr	≤ 8,4	24,9983	83%	11,5	66,5288	10%	65,4	530,0521	89%

Tableau 15 : Limite de détection et données géochimiques des standards analysés pour la phase 4

Le tableau 16 présente les teneurs élémentaires moyennes (µg/g) obtenues pour les groupes d'échantillons « Ms » et « Mis » de la colline Blanche. On remarque clairement que les teneurs élémentaires sont plus faibles pour le sous-groupe « Ms » comparativement à celles obtenues pour l'ensemble « Mis ». Cette observation souligne un appauvrissement en éléments traces dans le sous-groupe « Ms » et semble ainsi

soutenir les hypothèses émises par Walter (2003). La dissolution et la recristallisation de la matrice siliceuse originale par des fluides hydrothermaux acides et oxydants (Walter 2003) explique l'appauvrissement observé dans le « Ms ». Ce processus entraîne le lessivage des éléments traces contenus dans la matrice originale constituée d'un grès très riche en quartz. Précisons à nouveau que les moyennes calculées et présentées pour

Élément chimique	Quartzite de Mistassini									
	Ensemble des échantillons « Mis » (127 éch.)					Sous-groupe « Ms » (63 éch.)				
	Teneur exp. moyenne	Écart-type	CV	Min	Max	Teneur exp. moyenne	Écart-type	CV	Min	Max
Fe ₂ O ₃ -T (%)	0,0404	0,1330	329%	0,0030	1,2636	0,0071	0,0062	87%	0,0033	0,0387
K ₂ O (%)	0,2540	0,7258	286%	0,0418	3,5663	0,0521	0,0070	13%	0,0455	0,0594
Na ₂ O (%)	0,0046	0,0040	87%	0,0001	0,0395	0,0037	0,0021	57%	0,0001	0,0120
Ag	0,2680	0,2099	78%	0,0829	0,7711	0,2228	0,1869	84%	0,1119	0,4386
As	0,4410	0,7066	160%	0,0301	3,9033	0,3324	0,7555	227%	0,0301	3,6563
Au	0,0005	0,0003	62%	0,0002	0,0011	0,0005	0,0003	63%	0,0002	0,0011
Ba	14,6212	41,9366	287%	2,1156	245,1009	5,8522	5,2556	90%	2,4790	17,4192
Ce	1,2025	3,3682	280%	0,0701	20,8118	0,4421	1,1821	267%	0,0727	7,1873
Co	0,1982	0,2468	125%	0,0447	1,8344	0,1190	0,0955	80%	0,0447	0,5576
Cr	1,4634	0,7088	48%	0,5546	4,9109	1,2522	0,3491	28%	0,6107	2,1889
Cs	0,0777	0,0751	97%	0,0217	0,7995	0,0678	0,0253	37%	0,0228	0,1231
Eu	0,0188	0,0285	152%	0,0050	0,1414	0,0091	0,0068	75%	0,0050	0,0262
Hf	0,1239	0,2101	170%	0,0110	0,9329	0,0303	0,0463	153%	0,0110	0,1815
Ho	0,0243	0,0227	93%	0,0101	0,1148	0,0202	0,0080	40%	0,0119	0,0282
La	0,6053	1,9594	324%	0,0083	12,7299	0,2390	0,8716	365%	0,0083	6,3528
Lu	0,0033	0,0059	183%	0,0007	0,0469	0,0017	0,0021	122%	0,0007	0,0089
Nd	1,2997	2,0759	160%	0,0896	8,0081	0,8662	1,0526	122%	0,0896	2,7106
Ni	10,4123	11,8410	114%	1,5323	39,6155	9,7959	11,7268	120%	1,5323	39,5620
Rb	2,3814	9,0889	382%	0,3011	65,3493	0,4859	0,2759	57%	0,3020	1,3851
Sb	0,0205	0,0216	105%	0,0052	0,1677	0,0148	0,0184	124%	0,0052	0,1075
Sc	0,0488	0,0686	141%	0,0068	0,5165	0,0300	0,0153	51%	0,0068	0,0710
Sm	0,0383	0,0873	228%	0,0031	0,6239	0,0136	0,0220	162%	0,0031	0,1481
Ta	0,0111	0,0147	132%	0,0040	0,1041	0,0076	0,0093	121%	0,0042	0,0508
Tb	0,0156	0,0220	141%	0,0040	0,0854	0,0070	0,0023	32%	0,0050	0,0094
Th	0,0896	0,2049	229%	0,0064	1,9952	0,0398	0,0302	76%	0,0077	0,2095
U	0,0983	0,1241	126%	0,0300	0,8150	0,0491	0,0253	51%	0,0300	0,1118
W	0,0674	0,0403	60%	0,0401	0,2252	0,0547	0,0273	50%	0,0401	0,1761
Yb	0,0200	0,0400	200%	0,0030	0,2951	0,0082	0,0107	130%	0,0030	0,0469
Zn	4,4721	7,3536	164%	1,3464	23,9990	1,6440	0,0510	3%	1,6079	1,6800
Zr	19,3429	5,7746	30%	14,6329	27,5086	ind	ind	ind	0,0000	0,0000

Tableau 16 : Teneurs géochimiques de la quartzite de Mistassini et de la colline Blanche

chaque groupe d'échantillons sont biaisées par la présence de valeurs manquantes ou "missing values". Les valeurs manquantes représentent des résultats trop incertains pour être présentés et sont donc considérées comme des résultats absents. La moyenne obtenue pour chaque élément tient compte uniquement des valeurs numériques. Ainsi, les teneurs les plus faibles, celles sous la limite de détection, sont exclues du calcul de la moyenne. La valeur de la moyenne est ainsi augmentée. Certains auteurs proposent des calculs statistiques permettant d'estimer la moyenne réelle d'une population contenant des valeurs manquantes (Chung 1985; Kuttatharmmakul *et al.* 2001; Kuttatharmmakul, Coomans et Noack 2000). Ces traitements statistiques permettent de corriger la moyenne biaisée et de la remplacer par un estimateur du maximum de vraisemblance (*maximum likelihood estimation* [MLE]).

Les résultats géochimiques obtenus de la colline Blanche seront statistiquement comparés à ceux d'autres sources. Afin de rendre valables les statistiques factorielles et comparatives, il semble nécessaire de vérifier si les échantillons de la source obéissent à la loi normale. L'analyse des résultats obtenus à partir d'échantillons provenant de la colline Blanche, a permis d'observer que des éléments traces de la quartzite de Mistassini obéissent à une distribution bimodale logarithmique. Les graphiques de normalité révèlent la présence de deux populations à l'intérieur de la source. Ce phénomène s'observe graphiquement à la figure 18 par l'intersection de la courbe de fréquence cumulée (courbe en S) avec celle du logarithme naturel (la droite). Les valeurs d'intersection sont des "thresholds" qui indiquent le début du mélange des deux populations. Selon la méthode de Sinclair (1974), il est possible de séparer deux populations, mais dans le cas présent, la division statistique adéquate des populations est impensable, puisque les courbes se superposent à 80 % (LeBlanc et Duval *à paraître*). L'observation de la présence de deux

populations géochimiques regroupées dans la colline Blanche valide la division de l'ensemble des échantillons de cette source en sous-groupes, permettant ainsi d'obtenir une certaine normalité.

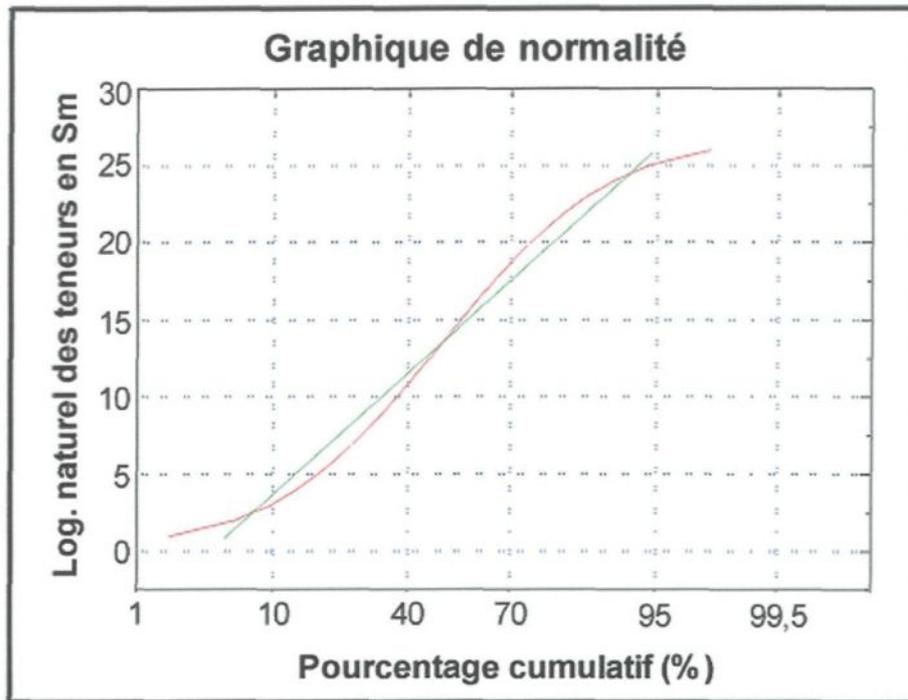


Figure 18 : Graphique de normalité pour le samarium dans la colline Blanche

Les résultats géochimiques obtenus pour la calcédoine du Lac-Saint-Jean et la quartzite du Parc de la Galette sont présentés au tableau 17. Ce tableau, comme le précédent, montre, pour chaque source, la moyenne calculée, l'écart-type autour de la moyenne, le coefficient de variation et les valeurs minimales et maximales observées pour chaque élément chimique. Les données concernant la calcédoine ont été calculées à partir des résultats géochimiques des 31 échantillons analysés. Dans le cas de la quartzite du Parc de la Galette, 20 échantillons ont été analysés.

Élément chimique	Calcdéoine du Lac-Saint-Jean « Ca » (31 éch.)					Quartzite de Parc du la Galette « Qz » (20 éch.)				
	Teneur exp. moyenne	Écart-type	CV	Min	Max	Teneur exp. moyenne	Écart-type	CV	Min	Max
Fe ₂ O ₃ -T (%)	0,1623	0,2361	145%	0,0119	1,0999	0,0245	0,0391	159%	0,0034	0,1283
K ₂ O (%)	0,0757	0,0333	44%	0,0413	0,1370	0,0646	0,0163	25%	0,0531	0,0761
Na ₂ O (%)	0,0757	0,0171	23%	0,0112	0,0966	0,0033	0,0040	122%	0,0005	0,0182
Ag	0,1559	0,0651	42%	0,1098	0,2019	0,1241	0,0448	36%	0,0886	0,2347
As	0,7257	0,7302	101%	0,0612	3,2699	0,0812	0,0675	83%	0,0334	0,1289
Au	0,0003	0,0003	88%	0,0002	0,0016	0,0011	0,0017	162%	0,0002	0,0036
Ba	4,2069	2,1947	52%	2,3102	13,1990	8,8408	12,2718	139%	2,2888	30,7191
Ce	0,5531	0,7654	138%	0,0964	3,2286	16,5731	18,2774	110%	0,2065	65,8592
Co	0,9739	0,4279	44%	0,0671	2,0089	0,1550	0,0731	47%	0,0775	0,3565
Cr	2,0705	0,5798	28%	1,0268	3,1670	4,0075	2,1157	53%	1,5487	8,9248
Cs	0,0306	0,0098	32%	0,0206	0,0615	0,0282	0,0079	28%	0,0202	0,0427
Eu	0,0139	0,0124	89%	0,0056	0,0611	0,1755	0,1587	90%	0,0053	0,4769
Hf	0,0179	0,0107	60%	0,0104	0,0455	1,2575	0,9329	74%	0,2916	4,0141
Ho	0,0203	0,0092	45%	0,0119	0,0432	0,1101	0,1211	110%	0,0153	0,5036
La	0,1949	0,2654	136%	0,0143	1,0423	6,1369	6,8095	111%	0,0557	24,0303
Lu	0,0024	0,0023	96%	0,0007	0,0084	0,0396	0,0379	96%	0,0099	0,1723
Nd	0,7169	1,0082	141%	0,0813	2,9535	6,1136	6,5144	107%	0,2220	24,5493
Ni	2,1764	0,5247	24%	1,5654	2,9512	2,4733	0,6878	28%	1,5631	3,5180
Rb	0,4222	0,0908	22%	0,3580	0,4864	0,6547	0,3229	49%	0,3527	1,2259
Sb	0,0122	0,0043	36%	0,0052	0,0214	0,0149	0,0191	129%	0,0055	0,0683
Sc	0,0164	0,0240	147%	0,0031	0,1095	0,0859	0,0843	98%	0,0050	0,3811
Sm	0,0427	0,0571	134%	0,0079	0,2585	1,0713	1,1314	106%	0,0153	4,0095
Ta	0,0077	0,0027	35%	0,0058	0,0096	0,0842	0,1024	122%	0,0166	0,3924
Tb	0,0120	0,0104	86%	0,0041	0,0349	0,1166	0,1205	103%	0,0085	0,4366
Th	0,0337	0,0464	138%	0,0066	0,1716	0,9424	0,9484	101%	0,0377	3,5031
U	0,0723	0,0255	35%	0,0367	0,1410	0,1431	0,0649	45%	0,0517	0,3041
W	0,0674	0,0185	27%	0,0464	0,0993	0,5907	0,6812	115%	0,0578	2,6431
Yb	0,0112	0,0093	83%	0,0030	0,0294	0,2680	0,2711	101%	0,0591	1,2161
Zn	22,9443	31,0510	135%	1,4846	142,3461	3,9839	4,0521	102%	1,4456	8,6571
Zr	9,5136	Ind	ind	9,5136	9,5136	48,8715	33,9222	69%	9,9636	129,6844

Tableau 17: Teneurs géochimiques de la calcdéoine du Lac-Saint-Jean et de la quartzite du Parc de la Galette

Parmi les 30 éléments chimiques quantifiés par activation neutronique, 9 éléments font partie du groupe des Terres rares, soit : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb et Lu. L'abondance de ces éléments, exprimée sous forme graphique, est utilisée fréquemment afin de caractériser et de différencier l'affinité géochimique de différentes roches. La différence des teneurs en Terres rares s'exprime graphiquement par la forme différente

des courbes obtenues à partir des teneurs en Terres rares pour chaque source. La figure 19 montre les patrons des Terres rares obtenus à partir de la quartzite de la colline Blanche et de la calcédoine de l'île aux Coulevres. Les valeurs présentées à la figure 19 sont des ratios obtenus à partir des teneurs expérimentales moyennes normalisées par les valeurs d'une chondrite. Les valeurs chondritiques utilisées pour le calcul du ratio ($\text{ratio} = [\text{exp.}] / [\text{chond.}]$) sont celles d'Anders et Grevesse (1989). On remarque, à la figure

19, une légère différence des teneurs entre les deux sources pour La, Nd et Sm. On remarque aussi que la forme des courbes diffère légèrement pour chacune des sources.

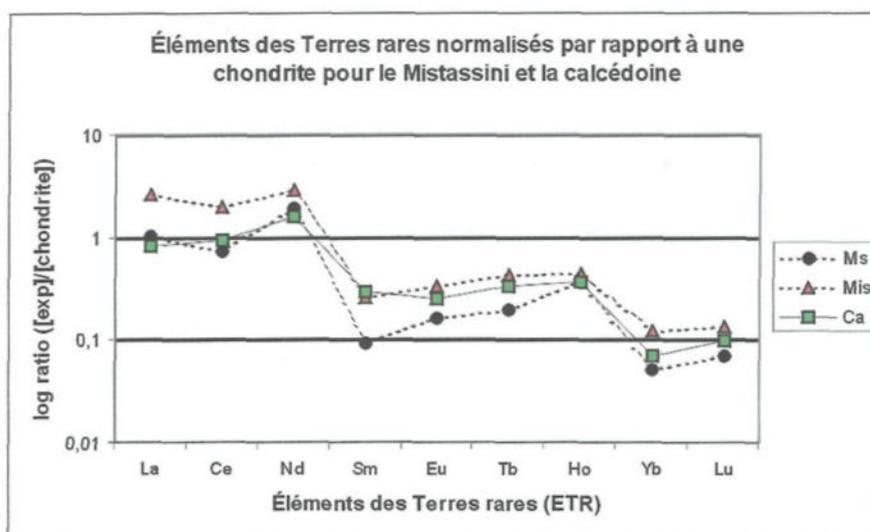


Figure 19 : Patron des Terres rares pour la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean

La figure 20 montre une première analyse factorielle pour la phase 4 (analyse des composantes principales) réalisée à partir de 178 échantillons et tenant compte de tous les éléments chimiques analysés (30 éléments). Les 127 échantillons de la colline Blanche font partie de l'analyse et sont subdivisés en sous-groupes, soit 63 spécimens « Ms » et 64 « Mi ». L'analyse comprend de plus les résultats analytiques des 31 échantillons de la calcédoine de l'île aux Coulevres (Ca) et des 20 échantillons de la quartzite du Parc de la Galette (Qz). Les résultats analytiques complets de la colline Blanche et des autres sources sont présentés en annexe. L'analyse factorielle présentée à la figure 20 montre

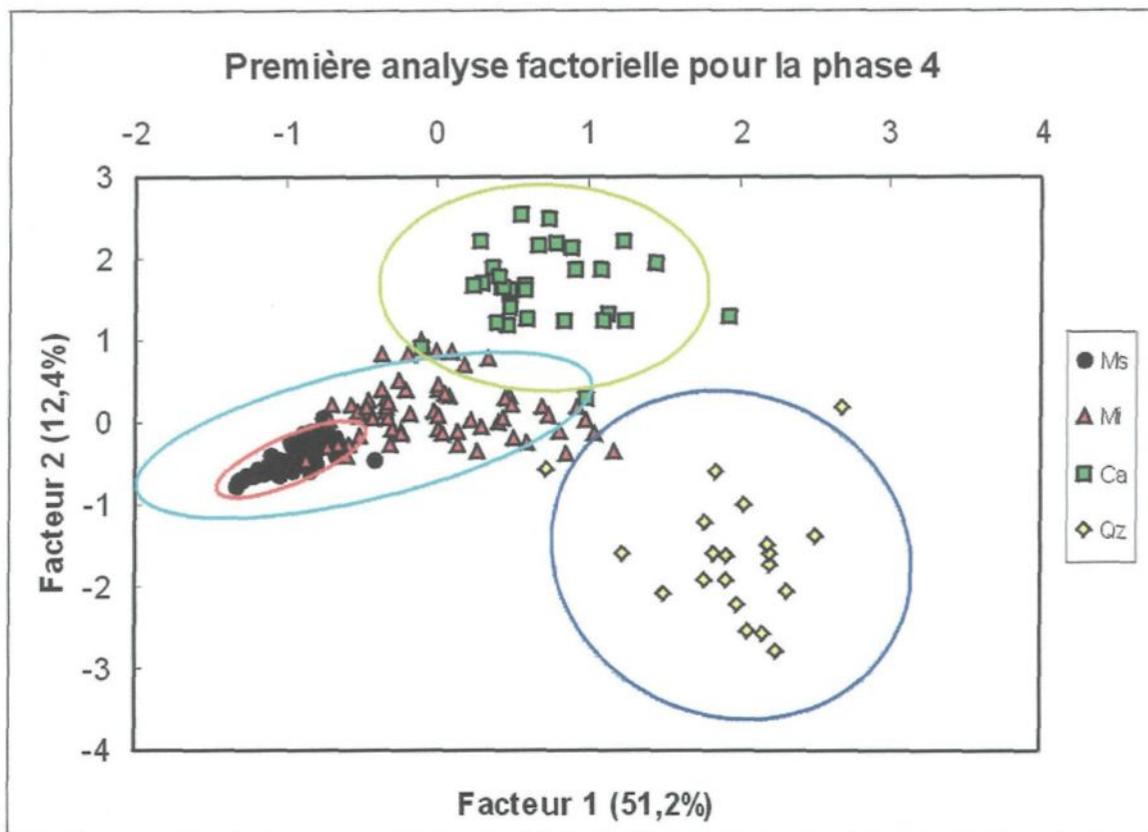


Figure 20 : Première analyse factorielle (ACP) pour la phase 4

clairement la séparation et la différence statistique entre les différents groupes géochimiques. On remarque que les deux sous-groupes « Ms » et « Mi » sont très rapprochés et forment en quelque sorte un groupement unique pour la colline Blanche, « Ms » étant inclu dans « Mi ». Les ellipses équiprobables, réalisées à l'aide du logiciel SYSTAT, englobent 95% de la population pour chaque groupement. Dans le cas de la quartzite de Mistassini, la petite ellipse encercle la population du sous-groupe « Ms » alors que la plus grande renferme 95% des échantillons de l'ensemble « Mi », ceci explique le fait que l'ellipse formée par « Ms » est comprise dans la population « Mi ». Les deux autres matières siliceuses, la calcédoine du Lac-Saint-Jean et la quartzite du Parc de la Galette, forment deux regroupements statistiquement distincts qui recoupent légèrement,

pour quelques échantillons, le domaine géochimique de la colline Blanche. Les facteurs 1 et 2 obtenus par l'analyse factorielle (ACP) expliquent au total 63,6% de la variance. Le tableau 18 présente la contribution relative de chaque variable aux valeurs propres des facteurs obtenus et la variance expliquée par ceux-ci. La contribution relative pour les variables les plus influentes est présentée en rouge. Il est important de souligner que toutes les valeurs de concentrations élémentaires utilisées pour l'analyse factorielle sont des valeurs numériques. C'est donc dire que le calcul statistique ne tient compte d'aucune valeur manquante. Ces valeurs ont été substituées par les valeurs numériques représentant la limite de détection respective pour chaque élément chimique. De cette façon, nous évitons la substitution par la moyenne pour un échantillon ou son rejet par le logiciel STATISTICA.

Variable	Facteur 1	Facteur 2
Fe ₂ O ₃ -T	0,7423	0,4490
K ₂ O	0,3903	0,3036
Na ₂ O	0,6463	0,4407
Ag	0,4406	-0,3065
As	0,4244	0,8021
Au	0,0386	0,2339
Ba	0,5539	0,5432
Ce	0,8830	0,0530
Co	0,8940	0,2801
Cr	0,9310	0,2404
Cs	0,4343	0,1151
Eu	0,8959	-0,0286
Hf	0,7989	-0,3867
Ho	0,8364	-0,2301
La	0,9257	0,1829
Lu	0,8200	-0,4325
Nd	0,8550	-0,2110
Ni	0,4256	-0,1072
Rb	0,4160	-0,1784
Sb	0,5425	0,3459
Sc	0,8671	0,1966
Sm	0,9134	0,1051
Ta	0,7175	-0,5418
Tb	0,8039	-0,4418
Th	0,8564	-0,0384
U	0,9194	0,1050
W	0,7393	-0,3569
Yb	0,8416	-0,3387
Zn	0,4512	0,5774
Zr	0,6823	-0,5496
Valeur propre	15,8615	3,8377
Variance expliquée	0,5117	0,1238

Tableau 18 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la première analyse factorielle (ACP) de la phase 4

La première séparation statistique obtenue par analyse factorielle à la phase 4 est efficace et convaincante. Cependant, il semble important de vérifier la possibilité d'effectuer une séparation statistique à partir d'un nombre plus réduit d'éléments chimiques. De plus, il paraît logique et nécessaire d'utiliser principalement les éléments chimiques considérés justes et précis, selon la vérification effectuée par l'analyse des standards géochimiques. Quels sont donc les éléments justes et précis

permettant d'obtenir une séparation statistique efficace entre les différentes sources analysées à la phase 4 ? À ce point, il faut préciser que les éléments qui sont discriminants pour deux sources données ne permettent pas nécessairement d'effectuer une séparation statistique pour d'autres sources et que les éléments chimiques discriminants doivent témoigner des anomalies et des différences entre les populations géochimiques des sources concernées. Ces différences varient d'une source à l'autre (Baxter 1989, 2001 et 2003). Les éléments, ou variables, qui sont les plus utiles à la séparation statistique des sources étudiées à la phase 4 ont été identifiés en soumettant les différents groupes (populations) à des tests de Student. Le test de Student permet de vérifier si des séries d'échantillons viennent de populations ayant des moyennes différentes (Davis 1973). L'exercice a permis de déterminer les éléments affichant des moyennes élémentaires différentes pour chacune des sources.

L'utilisation du test de Student a nécessité la vérification préalable de la variance de chacun des groupes à l'aide du test de Fisher. Il existe une façon plus simple et visuellement plus explicite de vérifier les différences entre les moyennes de différentes populations; les boîtes à moustaches. Appelées en anglais "box plot", les boîtes à moustaches illustrent la

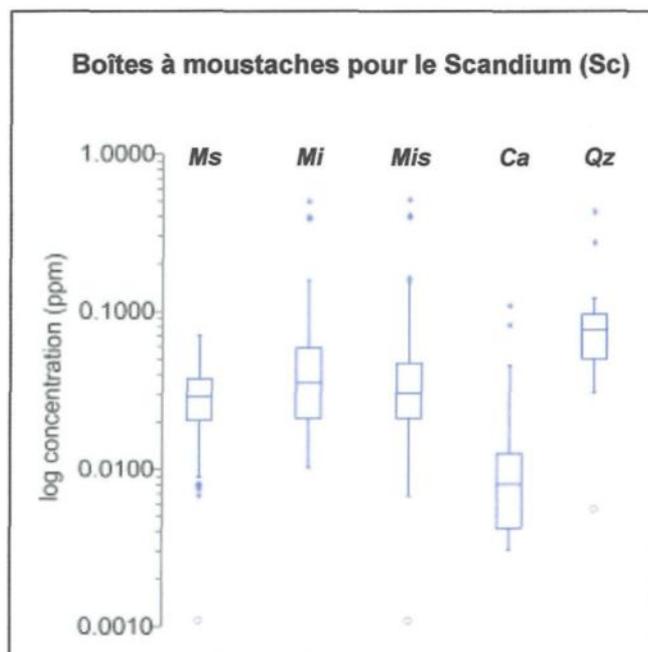


Figure 21 : Comparaison avec les boîtes à moustaches des teneurs en Sc entre les différentes sources

moyenne et l'écart-type découlant d'une population par rapport à un élément chimique donné. La figure 21 montre les boîtes à moustaches réalisées à l'aide du logiciel SYSTAT

exprimant la moyenne et l'écart-type des teneurs en scandium obtenues pour chacune des sources. On remarque clairement la différence des moyennes pour le scandium entre les trois sources géologiques que sont la colline Blanche (Mis), l'île aux Coulevres (Ca) et la carrière du Petit Lac Malbaie (Qz). On y remarque aussi la différence entre les deux populations « Ms » et « Mi » qui constituent l'ensemble « Mis » représentant tous les échantillons de la colline Blanche. À la lumière des expérimentations statistiques de comparaison des moyennes, seuls les éléments « utiles » pour la séparation statistique des sources de la phase 4 ont été conservés. Parmi ces éléments chimiques, on conserve ceux qui présentent le moins de valeurs en dessous de la limite de détection instrumentale. Une sélection supplémentaire permet de conserver les éléments qui montrent le plus haut degré de précision et de justesse selon les tests effectués à l'aide des standards géochimiques de référence. C'est donc dire que parmi la série de 30 éléments chimiques lus à l'UQAC, les 13 éléments chimiques suivants sont jugés « fiables et utiles » pour la séparation statistique des sources étudiées à la phase 4 : $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$, Na_2O , As, Eu, Ho, La, Sc, Sm, Tb, Th, U, W, Zn.

La figure 22 montre graphiquement la seconde analyse factorielle qui illustre la séparation des différentes sources. Dans ce cas, l'analyse statistique est calculée à partir des 178 échantillons utilisés pour l'analyse factorielle présentée précédemment et tient compte des 13 éléments chimiques « fiables et utiles » énumérés au paragraphe précédent. Les facteurs 1 et 2, obtenus par cette analyse factorielle (ACP), expliquent au total près de 79% de la variance. La contribution relative de chaque variable, la valeur propre et la variance expliquée par chacun des facteurs obtenus par cette seconde analyse factorielle pour la phase 4 sont présentés au tableau 19. Les ellipses de confiance, ou équiprobables, englobent 95% de la population pour chaque source. La

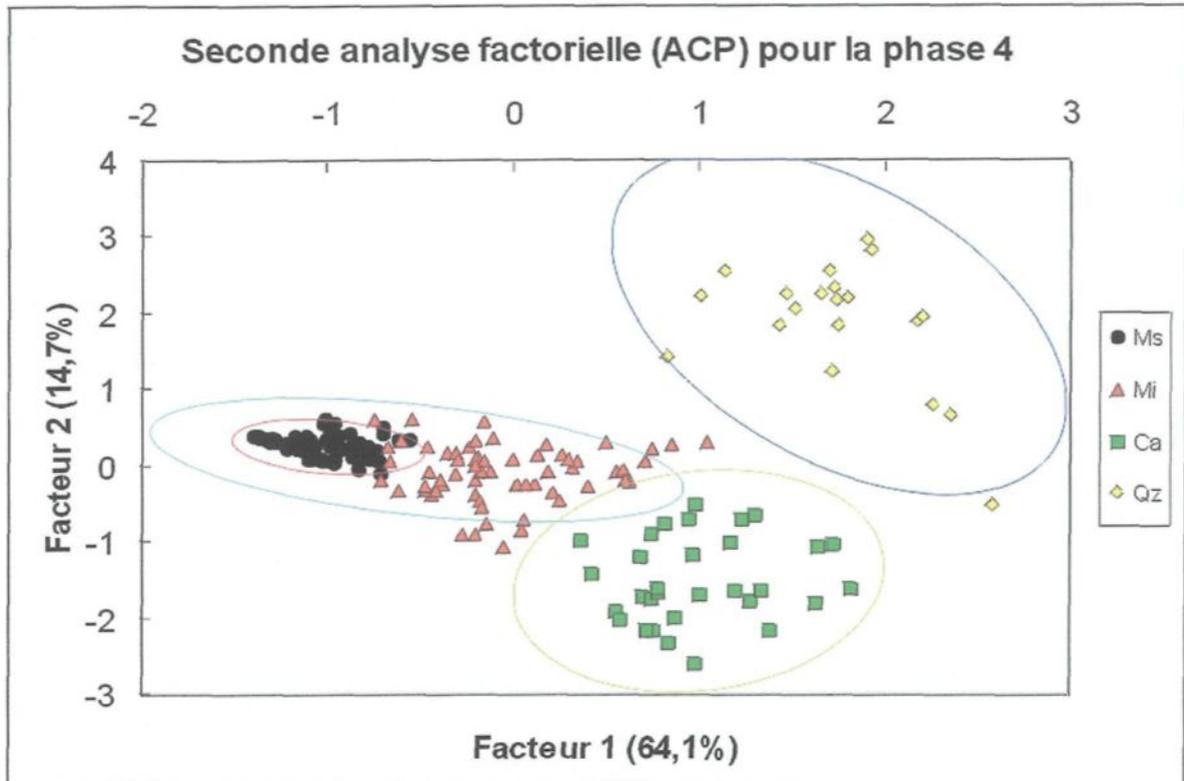


Figure 22 : Seconde analyse factorielle (ACP) pour la phase 4

séparation statistique s'opère sensiblement de la même façon qu'à l'analyse précédente. On remarque cependant que la séparation entre chaque population géochimique est plus précise et qu'aucun échantillon ne recoupe plus d'un domaine géochimique. Il importe de rappeler que l'ellipse recouvrant l'ensemble des échantillons provenant de la colline Blanche a été réalisée à partir de « Mis ». On remarque de nouveau que l'ellipse entourant les échantillons « Ms » fait partie intégrante du domaine géochimique de la colline Blanche « Mis ».

Variable	Facteur 1	Facteur 2
<i>Fe₂O₃-T</i>	0,8023	-0,3762
<i>Na₂O</i>	0,7346	-0,3924
<i>As</i>	0,5255	-0,7660
<i>Eu</i>	0,8986	0,1599
<i>Ho</i>	0,8202	0,3490
<i>La</i>	0,9402	-0,0239
<i>Sc</i>	0,8799	-0,0286
<i>Sm</i>	0,9214	0,0422
<i>Tb</i>	0,7509	0,5241
<i>Th</i>	0,8287	0,1668
<i>U</i>	0,9306	0,0230
<i>W</i>	0,6869	0,4872
<i>Zn</i>	0,5471	-0,5784
Valeur propre	8,3347	1,9077
Variance expliquée	0,6411	0,1467

Tableau 19 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la seconde analyse factorielle (ACP) de la phase 4

L'exercice qui consiste à déterminer les éléments chimiques les plus discriminants entre les différentes sources analysées montre qu'il est possible d'effectuer la séparation des sources à l'aide d'un nombre très réduit d'éléments chimiques. La figure 23 illustre la séparation des sources analysées à la phase 4 sur la base de seulement trois éléments chimiques, soit : Fe_2O_3-T , Sm et Sc. Le graphique ternaire, réalisé au moyen du logiciel SigmaPlot, montre un regroupement des différentes sources à chacun des sommets du

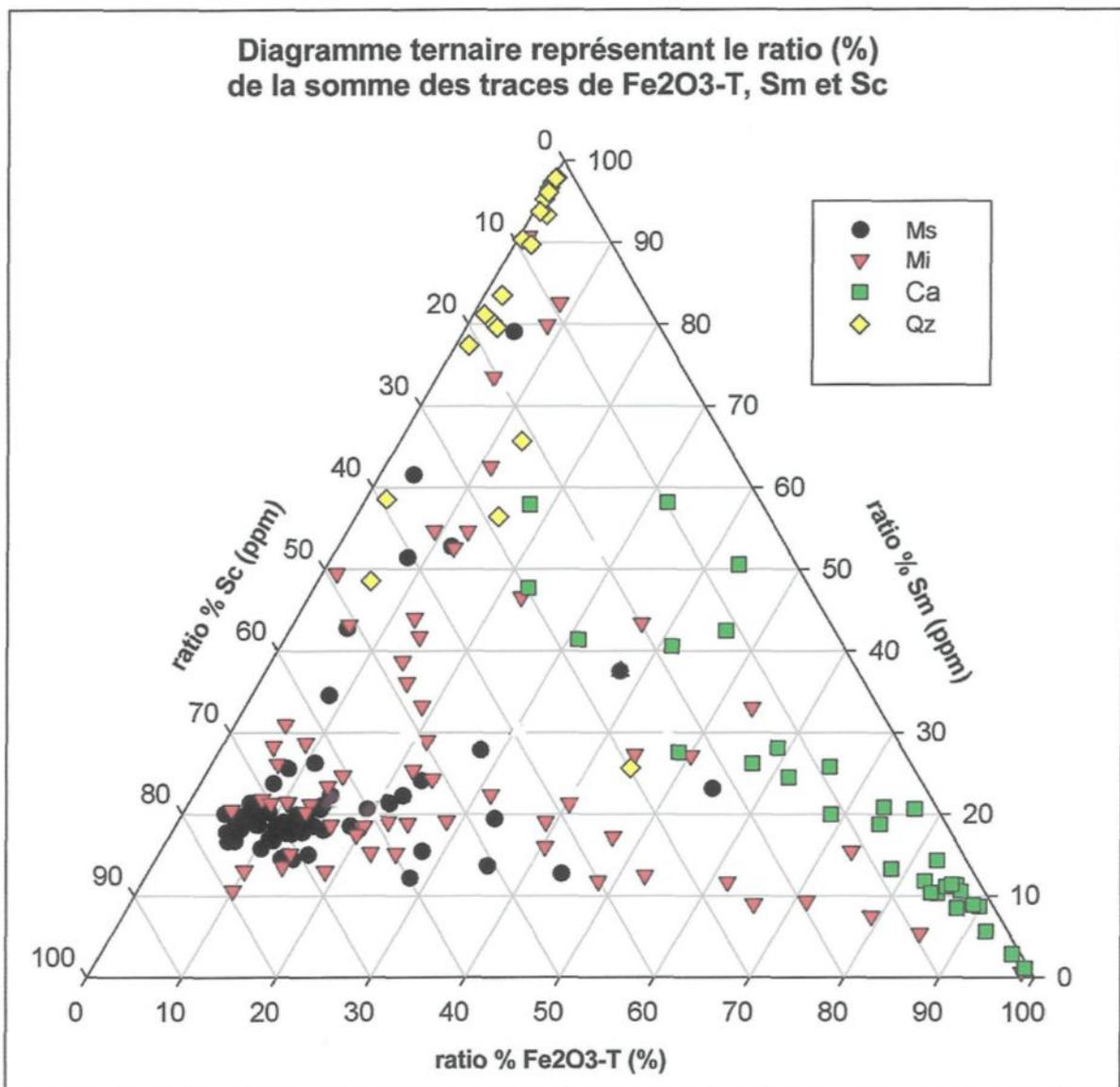


Figure 23 : Séparation des sources à partir de Fe_2O_3-T , Sm et Sc

graphique. Dans ce cas, il ne s'agit pas d'une séparation statistique, la séparation s'effectue à partir du ratio (%) représentant la contribution de la teneur de chaque élément chimique à la somme de la teneur totale de ces trois éléments. Il est donc possible, en sélectionnant les éléments les plus discriminants, de séparer la colline Blanche des autres sources avec très peu d'éléments chimiques.

La séparation des trois sources, pour lesquelles plusieurs spécimens ont été prélevés et analysés, a été vérifiée à l'aide d'analyses statistiques comparatives, de ratios et en utilisant un nombre varié et différent d'éléments chimiques. Il est maintenant temps d'opérer la séparation statistique entre ces trois (3) principales sources et les 22 autres sources géologiques pour lesquelles un spécimen unique a été analysé à la phase 4 (voir tableau 14). L'analyse statistique comparative présentée à la figure 24 comprend l'ensemble des spécimens géologiques analysés à la phase 4, soit un total de 200 échantillons. Les 13 éléments chimiques précédemment qualifiés de « fiables et utiles » sont utilisés pour le calcul de cette troisième analyse factorielle (ACP) reliée à la phase 4. Les facteurs obtenus expliquent en tout 71,6% de la variance. Le tableau 20 présente la contribution relative de chaque variable, la valeur propre et la variance expliquée par chacun des facteurs obtenus pour cette analyse statistique. En consultant le graphique présenté en figure 24, on remarque la présence de 6 échantillons à l'intérieur du domaine géochimique de la colline Blanche qui est représenté par les sous-groupes « Ms » et « Mi » et dont l'ensemble est délimité par une ellipse équiprobable à 95%. Ces échantillons sont : la quartzite de Baie Sainte-Catherine (Q-1) dont le symbole est graphiquement dissimulé par celui de l'échantillon Q-18, la quartzite de Saint-Siméon (Q-2), une quartzite prélevée sur les abords de la rivière Saguenay (Q-4), la quartzite de Chambord (Q-7), la quartzite du lac Bouchette (Q-14) et la quartzite de la rivière au

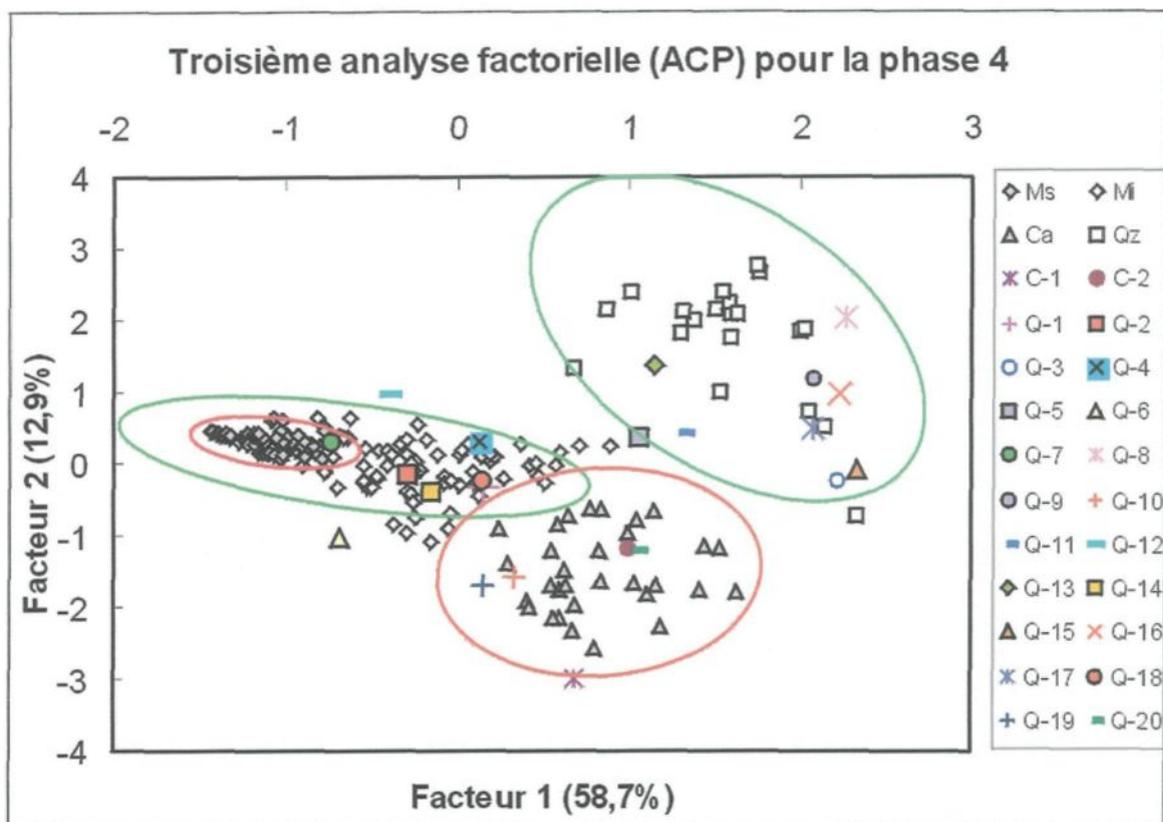


Figure 24 : Troisième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4

Tonnerre (Q-18). Parmi ces 6 spécimens, un seul est inclus dans le domaine géochimique du sous-groupe « Ms » de la colline Blanche, la quartzite de Chambord (Q-7). Il est important de souligner que l'aspect physique et les caractéristiques macroscopiques de ces matériaux diffèrent fortement de celui de la quartzite de Mistassini. Au delà de la limite établie par l'ellipse pour le « Mis », trois (3) spécimens se positionnent à proximité du domaine géochimique de la colline Blanche, soit : la quartzite de la baie de Ramah (Q-5), la quartzite

Variable	Facteur 1	Facteur 2
Fe_2O_3-T	0,7848	-0,2989
Na_2O	0,6961	-0,3606
As	0,4254	-0,7362
Eu	0,8854	0,1378
Ho	0,8063	0,3267
La	0,9099	-0,0527
Sc	0,8450	-0,0695
Sm	0,8865	0,0666
Tb	0,7611	0,4233
Th	0,8261	0,1044
U	0,8908	0,0672
W	0,5649	0,4758
Zn	0,4587	-0,6019
Valeur propre	7,6278	1,6824
Variance expliquée	0,5868	0,1294

Tableau 20 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la troisième analyse factorielle (ACP) de la phase 4

Mistassibi (Q-6), désignée quartzite Camp 2 à la phase 1, et le quartz du Cap Sainte-Marguerite (Q-12). En ce qui concerne la calcédoine du Lac-Saint-Jean, un des spécimens de type calcédoine provenant de Saint-Honoré (C-2) est précisément inclu dans le domaine géochimique de la matière prélevée sur l'île aux Coulevres. L'autre spécimen du même type, prélevé à Canton-Tremblay (C-1), se positionne directement sur la limite du domaine géochimique de la calcédoine du Lac-Saint-Jean établie par l'ellipse de confiance à 95%. Il ne semble donc pas possible, sur la base des éléments chimiques utilisés, de faire la différence entre la provenance des spécimens C-1, C-2 et les échantillons de l'île aux Coulevres. La correspondance visuelle et géochimique des spécimens C-1 et C-2 avec la calcédoine du Lac-Saint-Jean prélevée sur l'île aux Coulevres soulève des interrogations. Ces similarités sont peut-être associées à un processus de formation semblable pour chacun des spécimens. De plus, il est connu que ces matériaux (C-1 et C-2), dont les sources ne sont pas très éloignées de l'île aux Coulevres à l'échelle géologique, proviennent de formations sédimentaires datant aussi de l'Ordovicien. D'autres échantillons (3) sont inclus dans l'aire représentant statistiquement le domaine géochimique de la calcédoine, soit : Q-10 (une autre quartzite prélevée sur les abords de la rivière Saguenay), Q-19 (la quartzite Témiscamie qui est différente de celle de la colline Blanche et qui a été prélevée à l'embouchure de la Témiscamie à proximité du lac Albanel) et Q-20 (la quartzite Tchitogama). En ce qui concerne le domaine géochimique de la quartzite du Parc de la Galette, on remarque que l'échantillon Q-8 se positionne dans l'ellipse générée par les spécimens de la carrière du Petit Lac Malbaie. Le spécimen Q-8 provient de cette même source et a été fourni par Elkem Métal pour être analysé à la phase 1. Les échantillons Q-13 (Qzt. Dolbeau) et Q-15 (Qzt. Hommer), qui ont été historiquement utilisés pour la taille, sont à l'intérieur du

domaine de la quartzite du Parc de la Galette. Sont aussi statistiquement positionnés dans le domaine géochimique de cette source, les spécimens Q-3, Q-9, Q-11, Q-16 et Q-17 qui représentent différents affleurements de quartzite inappropriés pour la taille d'outils. Il est important de souligner que le spécimen de la quartzite de Dolbeau, analysé à la phase 2 et statistiquement inclus dans le domaine géochimique de la quartzite de Mistassini, est maintenant situé à l'extérieur du domaine géochimique de la colline Blanche. Ceci pourrait s'expliquer du fait que l'échantillon analysé à la phase 4 constitue un tout autre spécimen, même s'il est visuellement semblable et que la source reste la même. Il est toutefois plus probable que le choix des éléments sélectionnés pour la séparation statistique en constitue la cause. Dans le cas des sources pour lesquelles un échantillon a été analysé à la phase 1 et dont un nouveau spécimen a été soumis à l'INAA à la phase 4, les résultats statistiques obtenus sont sensiblement identiques. Les spécimens qui étaient inclus dans le domaine géochimique de la colline Blanche à la phase 1 (Qzt. Chambord, Bouchette et Camp 2) se retrouvent à nouveau dans l'ellipse de confiance (Qzt. Chambord et Bouchette) ou à proximité (Qzt Camp 2).

La quatrième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4, comme pour les prochaines analyses factorielles de cette phase, a été calculée à partir des mêmes treize variables que l'analyse statistique précédente, soit : $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$, Na_2O , As, Eu, Ho, La, Sc, Sm, Tb, Th, U, W, Zn. Cette comparaison statistique met en relation l'ensemble « Mis » de la colline Blanche, soit « Ms » et « Mi » (127 spécimens), et les 22 spécimens prélevés sur différentes sources. La figure 25 montre un groupement distinct créé par l'ensemble des échantillons de la colline Blanche. L'ensemble « Mis » comprenant, une fois de plus, le domaine géochimique du sous-groupe « Ms ». Les facteurs 1 et 2 obtenus par la quatrième analyse statistique comparative expliquent au total 65,4% de la variance. Le

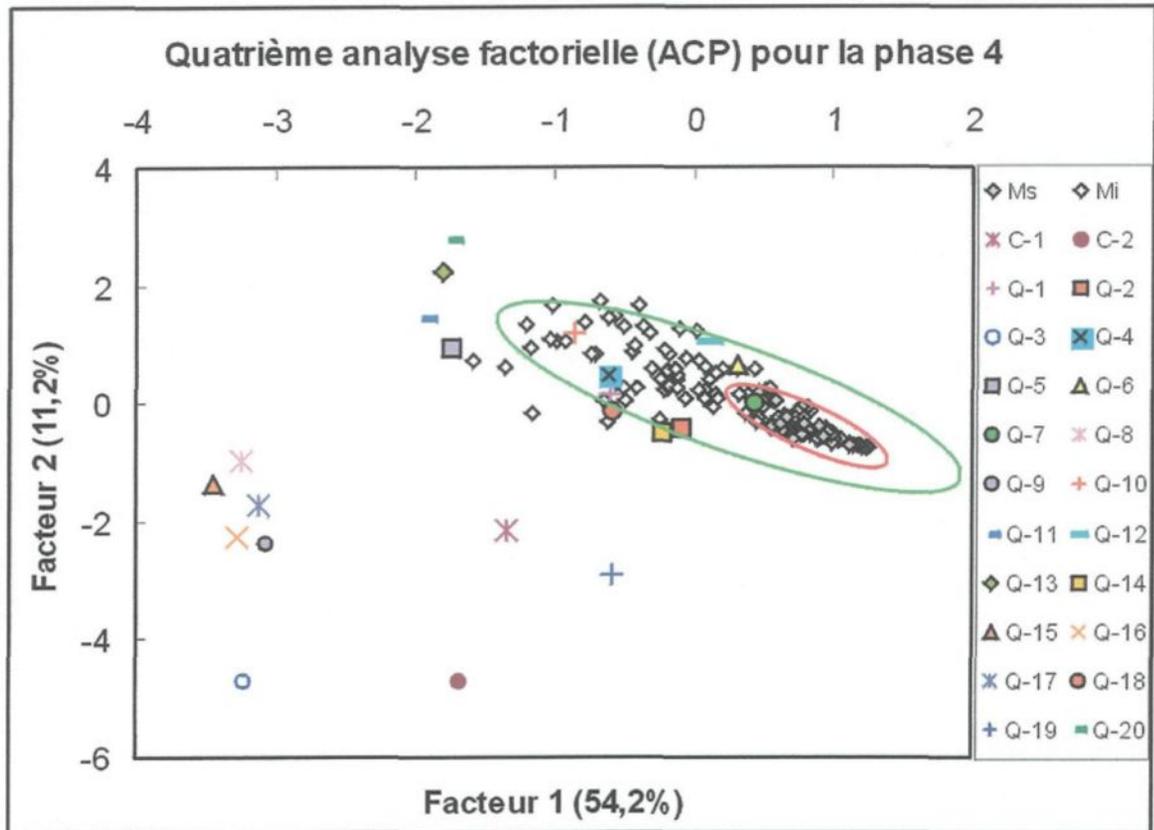


Figure 25 : Quatrième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4

tableau 21 présente la contribution relative de chaque variable, la valeur propre et la variance expliquée par chacun des facteurs obtenus grâce à l'analyse factorielle. On remarque clairement à la figure 25 que les échantillons de la colline Blanche présentent une géochimie statistiquement différente de la plupart des autres spécimens analysés. Les échantillons qui sont à l'intérieur ou à proximité du domaine géochimique de la colline Blanche, représenté par une ellipse de confiance à 95%, sont principalement les mêmes que ceux

Variable	Facteur 1	Facteur 2
<i>Fe₂O₃-T</i>	-0,7996	0,1160
<i>Na₂O</i>	-0,6877	-0,3048
<i>As</i>	-0,8890	0,1416
<i>Eu</i>	-0,8521	0,3077
<i>Ho</i>	-0,7372	-0,3284
<i>La</i>	-0,7323	-0,5057
<i>Sc</i>	-0,5037	0,4231
<i>Sm</i>	-0,8565	0,1328
<i>Tb</i>	-0,8747	0,1939
<i>Th</i>	-0,8266	0,0642
<i>U</i>	-0,3650	0,4937
<i>W</i>	-0,8267	-0,2626
<i>Zn</i>	-0,3020	-0,5676
Valeur propre	7,0518	1,4580
Variance expliquée	0,5424	0,1122

Tableau 21 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la quatrième analyse factorielle (ACP) de la phase 4

observés à la figure 24, soit : Q-1, Q-2, Q-4, Q-6, Q-7, Q-10, Q-12, Q-14 et Q-18. Il est important de souligner que le seul spécimen qui se loge à l'intérieur du domaine représentant le sous-groupe « Ms » de la colline Blanche est l'échantillon Q-7 et la même observation a été faite à la figure 24 découlant de l'analyse factorielle précédente.

La cinquième analyse factorielle réalisée dans le cadre de la phase 4 présente cette fois la comparaison statistique entre les échantillons du sous-groupe « Ms » et les spécimens provenant des 22 différentes sources. Cette analyse tient donc compte d'un total de 85 spécimens en fonction des 13 éléments chimiques précédemment énumérés. La variance totale expliquée par les deux facteurs obtenus est de 67,7%. Le tableau 22 réunit les valeurs représentant la contribution relative de chaque variable, la valeur propre et la variance expliquée par chacun des facteurs obtenus pour cette cinquième analyse factorielle (ACP). Tel qu'on le remarque à la figure 26, le domaine géochimique des

spécimens du sous-groupe « Ms » est graphiquement circonscrit par deux ellipses de confiance. La plus petite et la plus grande représentent respectivement 95% et 99% de la population des spécimens « Ms ». On constate encore une fois que le seul échantillon qui semble présenter une géochimie statistiquement similaire aux spécimens « Ms » est la quartzite de Chambord (Q-7). Tous les autres échantillons présentent une géochimie statistiquement différente de cette population. Il importe de rappeler que l'aspect macroscopique de l'échantillon Q-7 est complètement différent des spécimens « Ms ».

Variable	Facteur 1	Facteur 2
<i>Fe₂O₃-T</i>	0,8320	-0,1348
<i>Na₂O</i>	0,7556	0,3453
<i>As</i>	0,4161	0,2890
<i>Eu</i>	0,8846	-0,0773
<i>Ho</i>	0,7876	-0,0050
<i>La</i>	0,8945	0,0321
<i>Sc</i>	0,8662	0,0862
<i>Sm</i>	0,8626	-0,2880
<i>Tb</i>	0,8035	0,1185
<i>Th</i>	0,8910	-0,0057
<i>U</i>	0,8367	-0,2260
<i>W</i>	0,2721	-0,7017
<i>Zn</i>	0,3567	0,6683
Valeur propre	7,4746	1,3225
Variance expliquée	0,5750	0,1017

Tableau 22 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la cinquième analyse factorielle (ACP) de la phase 4

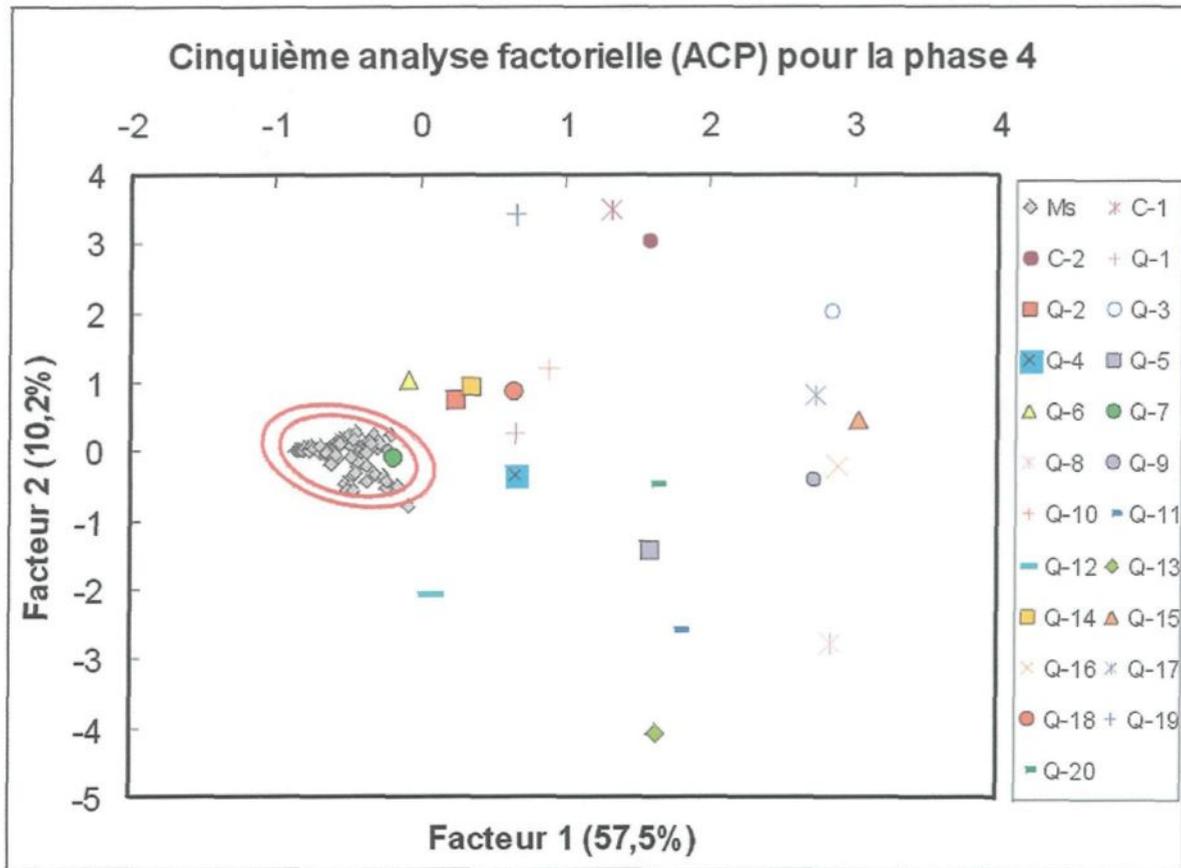


Figure 26 : Cinquième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4

La sixième et dernière analyse factorielle réalisée pour la phase 4 montre, à la figure 27, la comparaison statistique entre les spécimens de la calcédoine du Lac-Saint-Jean, prélevés sur l'île aux Coulevres, et les spécimens provenant des 22 sources différentes. La contribution relative de chaque variable, la valeur propre et la variance expliquée par chacun des facteurs obtenus pour cette sixième analyse factorielle sont présentés au tableau 23. On constate à la figure 27, la présence de deux ellipses équiprobables représentant le domaine géochimique de 95% de la population des spécimens prélevés sur l'île aux Coulevres, dans le cas de la plus petite ellipse, et de 99% de la population, dans le cas de la plus grande. On remarque clairement le groupement des spécimens de la calcédoine de l'île aux Coulevres généré par l'analyse

factorielle (ACP). La majeure partie des échantillons provenant des autres sources est graphiquement séparée des spécimens de l'île aux Coulevres. Les quelques spécimens qui sont statistiquement inclus dans le domaine géochimique de la calcédoine (voir figure 27) diffèrent légèrement de ceux qui y étaient inclus lors de la troisième analyse factorielle de la phase 4. Cependant les spécimens C-1 et C-2 qui sont macroscopiquement semblables à la calcédoine de l'île aux Coulevres se retrouvent, dans les deux cas, à l'intérieur des ellipses délimitant le domaine géochimique de la calcédoine.

Variable	Facteur 1	Facteur 2
Fe2O3-T	-0,6425	-0,5435
Na2O	-0,3251	0,2054
As	-0,0336	-0,7500
Eu	-0,7862	-0,2066
Ho	-0,7637	0,0286
La	-0,6102	0,2564
Sc	-0,3372	0,6792
Sm	-0,6829	-0,1397
Tb	-0,7917	0,2547
Th	-0,5037	0,4075
U	-0,7276	-0,2818
W	-0,1034	-0,0567
Zn	-0,0706	-0,5346
Valeur propre	4,0987	2,0895
Variance expliquée	0,3153	0,1607

Tableau 23 : Contributions relatives, valeurs propres et variances expliquées pour la sixième analyse factorielle (ACP) de la phase 4

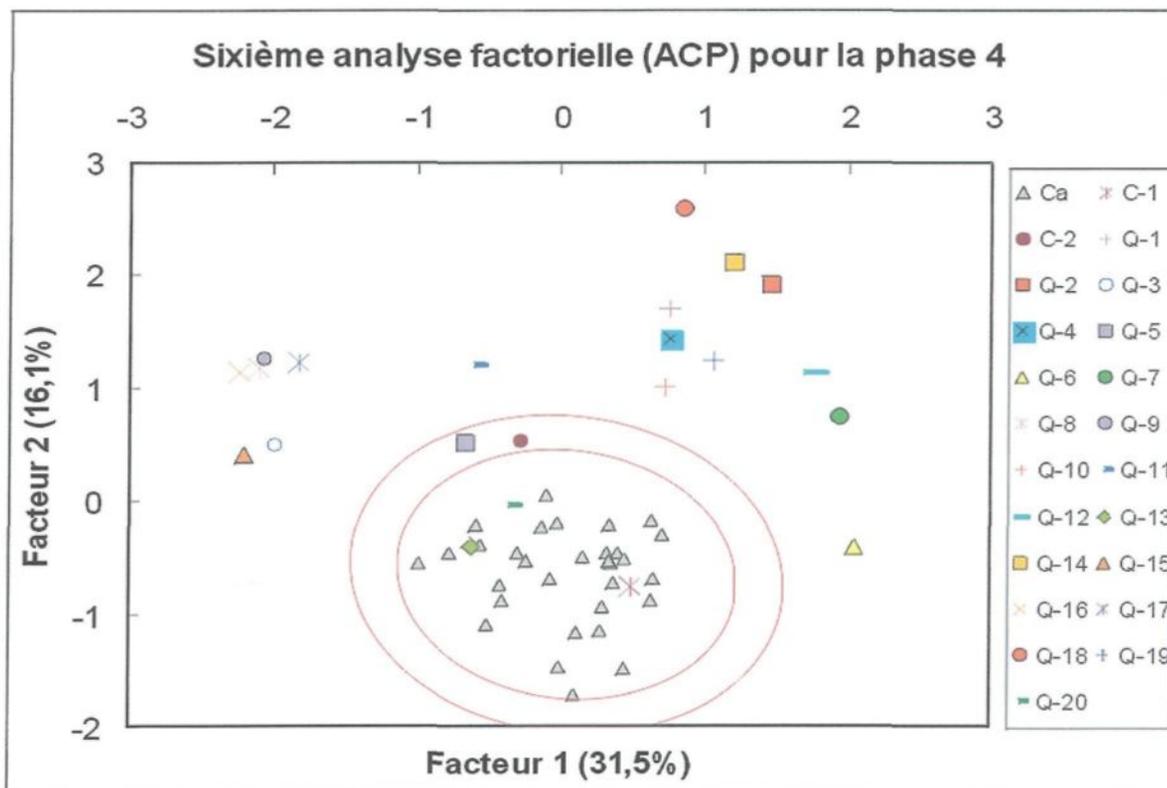


Figure 27 : Sixième analyse factorielle (ACP) pour la phase 4

7.4.4. Conclusion

Les analyses géochimiques de la phase 4 ont permis de déterminer la signature géochimique de l'ensemble de la colline Blanche « Mis ». La division et l'analyse des spécimens de la colline Blanche en sous-groupes a permis d'appuyer l'hypothèse de Walter (2003) concernant le mode de formation particulier de la quartzite de Mistassini (silexite) tant prisée par les autochtones. Effectivement, on remarque que le sous-groupe « Ms », représentant la silexite de Walter (2003), présente des teneurs en éléments traces plus faibles que le sous-groupe « Mi ». La signature géochimique de la calcédoine du Lac-Saint-Jean prélevée à l'île aux Coulevres et de la quartzite du Parc de la Galette a aussi été déterminée. Les analyses géochimiques ont permis de présenter graphiquement le patron des Terres rares normalisées caractéristique à chacune des sources. Les résultats des analyses faites à partir des standards géochimiques JCh-1 et SpS ont été utilisés afin de cibler les éléments justes et précis pour la phase 4. Des données géochimiques supplémentaires ont été obtenues pour le standard QztMi-1 réalisé à partir de matériel de la colline Blanche. Les analyses statistiques de base appliquées aux résultats géochimiques des différentes sources ont permis de déterminer les éléments chimiques les plus discriminants et utiles permettant de comparer et de séparer statistiquement les différentes sources. Les analyses statistiques comparatives montrent que la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean possèdent une signature géochimique propre et distincte. De plus, ces analyses montrent qu'il est possible de séparer statistiquement ces sources l'une de l'autre mais aussi par rapport à d'autres sources géologiques.

8.

CONCLUSIONS

8.1. Discussion de l'ensemble des phases

La réalisation du présent travail selon quatre phases d'analyse successives a permis d'obtenir des résultats géochimiques fiables et utilisables pour de futures analyses de détermination de la provenance d'artefacts taillés à partir de la quartzite de Mistassini et de la calcédoine du Lac-Saint-Jean. Les quelques pages qui suivent portent un regard supplémentaire sur l'ensemble des résultats obtenus à chacune des phases, permettant ainsi de comprendre toute l'importance et la contribution de ce travail à l'archéométrie.

Les résultats obtenus à la phase 1, comme ceux des autres phases, témoignent clairement de la pureté de la quartzite présente sur la colline Blanche. Cette pureté se traduit par de très faibles teneurs pour les éléments chimiques autres que la silice et l'oxygène. L'analyse de spécimens uniques de matières premières siliceuses provenant de sources diverses et éloignées géographiquement permet d'avoir un premier contact avec la géochimie de différents matériaux, incluant la calcédoine du Lac-Saint-Jean. À la lumière de ces résultats, on constate que la haute pureté en silice de la quartzite de Mistassini ne fait pas exception et que plusieurs matériaux provenant de sources éloignées les unes des autres possèdent des caractéristiques géochimiques similaires. Tous les matériaux analysés à la phase 1 montrent visuellement des différences physiques évidentes par rapport à la matière exploitée historiquement sur la colline Blanche, la quartzite de Mistassini. On remarque cependant, avec l'application des statistiques comparatives, que la géochimie de certaines quartzites est pratiquement

semblable à celle de Mistassini. Comprendons bien que les résultats découlant des analyses statistiques comparatives dépendent d'un certain nombre d'éléments chimiques. Ces résultats statistiques dépendent des éléments chimiques sélectionnés, utilisés et mis en jeu comme variables lors des analyses statistiques. Ainsi, un élément chimique peut être mis de côté pour l'analyse statistique et s'avérer discriminant pour une source donnée, une sorte de marqueur chimique représentant une caractéristique distincte ou un trait propre à une source en particulier. L'observation de certaines similitudes géochimiques entre des quartzites de source différente et éloignée nous oblige à porter un regard différent sur la correspondance géochimique entre les sources lithiques et les artefacts. Il ne s'agit plus de vérifier uniquement la correspondance géochimique entre une source et un artefact, puisque parmi les sources analysées à la phase 1 quelques-unes présentent des similitudes géochimiques entre elles et avec la quartzite de Mistassini (voir figure 10). Il s'agit maintenant de vérifier la séparation statistique d'artefacts analysés selon le même protocole et présentant des caractéristiques physiques similaires à la quartzite de Mistassini. De cette façon, il serait possible d'appuyer l'hypothèse entourant l'existence d'autres sources lithiques encore inconnues et présentant de grandes similitudes macroscopiques avec la quartzite de Mistassini.

Dans un même ordre d'idée, la deuxième phase a permis d'analyser une série supplémentaire d'échantillons provenant de la colline Blanche. Des échantillons géologiques et archéologiques ont aussi été analysés et statistiquement comparés aux résultats de la colline Blanche. Le fait marquant pour cette phase est que certains spécimens géologiques macroscopiquement similaires à la quartzite de Mistassini mais d'origines différentes recourent le domaine géochimique de la colline Blanche. Ce phénomène, observé préalablement à la phase 1 avec des spécimens visuellement

différents de la quartzite de Mistassini, montre que la géochimie sert principalement à dissocier un échantillon ou un artefact d'une source dont la géochimie est analysée et connue. C'est donc dire que si un échantillon est visuellement et géochimiquement semblable aux spécimens d'une source, il est imprudent d'associer systématiquement l'échantillon à cette source. On peut toutefois maintenir l'hypothèse de provenance émise et soutenir que rien ne permet de dissocier cet artefact de la source mise en hypothèse. L'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons à la phase 2 a permis d'observer une certaine hétérogénéité des teneurs géochimiques contenues à l'intérieur même de la colline Blanche. Ce phénomène justifie l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons suivit d'un contrôle analytique rigoureux afin d'obtenir une excellente connaissance de la géochimie de la source elle-même.

La phase 3 du projet a permis de vérifier différents aspects du processus analytique expérimental. Les analyses effectuées lors de cette phase ont permis de vérifier l'ordre des teneurs géochimiques des éléments à courte demi-vie contenus dans quelques spécimens prélevés sur la colline Blanche et sur l'île aux Couleuvres. L'analyse des éléments à courte demi-vie peut sembler superflu puisque les résultats obtenus à l'aide des éléments chimiques à longue demi-vie permettent d'obtenir une séparation statistique évidente. Cependant, notons que le chlore (Cl), un élément à courte demi-vie, pourrait devenir un élément marqueur important et systématique permettant de séparer facilement la calcédoine du Lac-Saint-Jean de la quartzite de Mistassini en raison des teneurs très élevées que cet élément présente dans la calcédoine (voir tableau 12, section 7.3.3). Quelques spécimens des deux sources ont été analysés par LA-ICP-MS. Ces analyses permettent d'obtenir une première série de données à partir de cette technique analytique dont l'utilisation s'accroît rapidement en archéométrie. Les autres analyses

effectuées à la phase 3 ont permis de vérifier la validité des résultats géochimiques obtenus par activation neutronique. C'est en utilisant les standards géochimiques SpS, JCh-1 et QztMi-1, contenant des teneurs en éléments traces du même ordre que la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean, qu'il fut possible de vérifier la justesse et la précision des résultats obtenus pour chaque élément chimique. La comparaison entre les résultats obtenus pour des standards ayant subi le protocole expérimental par rapport aux teneurs théoriques disponibles dans la littérature a permis de vérifier l'importance de la contamination induite par les manipulations. L'utilisation des standards géochimiques pour ce genre de travail permet d'avoir un point de comparaison fiable permettant ainsi de valider les résultats obtenus. Il est important de souligner que les futures analyses géochimiques réalisées sur des matériaux archéologiques devraient obligatoirement être faites conjointement à l'analyse de géostandards. De cette façon, il serait possible d'éviter les variations causées par la différence des techniques analytiques utilisées ainsi que par les différences de calibrations. La figure 28 montre les résultats analytiques obtenus à partir d'échantillons de quartzite de Mistassini. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de différentes méthodes analytiques dans le cadre de quatre projets de recherche différents. Les teneurs en Terres rares présentés à la figure 28 ont été normalisées par rapport aux mêmes valeurs chondritiques mais présentent visiblement des patrons différents. Ces différences marquées sont attribuables aux différentes techniques d'analyse utilisées et à leurs calibrations respectives qui engendrent des résultats très variables pour des échantillons provenant d'une même source. Ce phénomène semble avoir encore plus d'impact lorsque les teneurs analysées sont très faibles. La variation causée par les différentes techniques analytiques peut alors être plus grande que la variation même des teneurs d'un élément chimique à l'intérieur de la

au cours de la phase 4 que les résultats obtenus pour les différentes sources siliceuses ont montré le plus grand contrôle analytique et où la notion de confiance à accorder aux résultats obtenus s'est avérée la plus élevée. Ce sont donc les résultats de la phase 4 qui devront être utilisés pour d'éventuels projets de recherche concernant la détermination de la provenance pour la calcédoine du Lac-Saint-Jean ou la quartzite de Mistassini.

8.2. Perspectives

L'objectif global du présent travail dont le but ultime visait à caractériser la géochimie des matériaux lithiques que sont la quartzite de Mistassini et la calcédoine du Lac-Saint-Jean a été atteint. L'ensemble du travail a été dirigé de façon à obtenir des résultats justifiables et réutilisables pour de futures analyses de détermination de la provenance de ces matériaux lithiques par la correspondance géochimique.

Les connaissances entourant la géochimie et la formation géologique de la colline Blanche pourraient être accrues par l'étude isotopique de l'oxygène (O^{18}) composant la silicite (quartzite de Mistassini). De cette façon, l'origine de la silice induite dans la colline Blanche par hydrothermalisme pourrait être déterminée. De plus, les ratios d'isotopes d'oxygène contenus dans la colline Blanche pourraient constituer une caractéristique propre à cet emplacement géologique permettant de séparer les différentes sources siliceuses montrant une géochimie similaire. Il serait éventuellement intéressant de vérifier l'existence d'autres sources pouvant offrir un matériel physiquement similaire à la quartzite de la colline Blanche. Soulignons que la carte géologique réalisée par Wahl (1953) montre d'autres sources de quartzite dans les environs de la colline Blanche, puis aux abords du lac Albanel. De plus, il est possible de remarquer, en regardant en direction nord-est à partir du sommet de la colline Blanche, une continuité des monticules de

quartzite. Il serait intéressant, voire nécessaire, de vérifier l'aspect physique et la géochimie des matières siliceuses disponibles sur ces différents gisements.

RÉFÉRENCES

- ALLEN, R.O., ALLEN, K.K., HOLLAND, C.G. et FITZHUGH, W.W.
(1978). "Utilisation of soapstone in Labrador by indians, Eskimos and Norse", Nature, vol. 271, p. 237-239.
- ALLEN, R.O., HAMROUSH, H., NAGLE, C. et FITZHUGH, W.
(1984). "Use of rare earth element analysis to study the utilisation and procurement of soapstone along the Labrador coast", dans Archaeological chemistry III, J.B. Lambert (edit.), American Chemical Society, p. 3-18.
- ALLEN, R.O., LUCKENBACH, A.H. et HOLLAND, C.G.
(1975). "The application of instrumental neutron activation analysis to a study of prehistoric steatite artifacts and source materials", Archaeometry, vol. 17, no 1, p. 69-83.
- ALLEN, R.O. et PENNELL, S.E.
(1978). "Rare earth element distribution patterns to characterize soapstone artifacts", dans Archaeological chemistry II, Giles F. Carter (edit.), American Chemical Society, p. 230-257.
- ANDERS, E. et GREVESSE, N.
(1989). "Abundances of the elements: Meteoritic and solar", Geochim. Cosmochim. Acta, no 53, p. 197-214. "Mean C1 Chondrite" of Table 1
- ASARO, F., MICHEL, H.V., SIDRYS, R. et STROSS, F.
(1978). "High-precision chemical characterization of major obsidian sources in Guatemala", American Antiquity, vol. 43, no 3, p. 436-443.
- BAXTER, M.J.
(2003). "Statistics in archaeology", éditions Arnold, New York, 292 pages.
- BAXTER, M.J. et BUCK, C.E.
(2001). "Data handling and statistical analysis", dans Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, édité par Enrico Ciliberto et Giuseppe Spoto, Chemical Analysis Series, vol. 155, p. 681-746.
- BAXTER, M.J. et HEYWORTH, M.P.
(1989). "Principal components analysis of compositional data in archaeology", In Computer Applications and Quantitative Methods in Archaeology 1989, S. Rahtz et J. Richards. Ed., Oxford : BAR International Series 548, p.227-240.
- BÉDARD, L.P.
(1990). "Manuel de l'utilisation de l'analyse par activation neutronique à l'UQAC", Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 12 pages.
- BÉDARD, L.P. et BARNES, S.-J.
(2002). "A comparaison of N-type semi-planar and coaxial INAA detectors for 33 geochemical reference samples", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 254, no 3, p. 485-497.
- BORDEN, CHARLES E.
(1952). "A Uniform Site Designation Scheme for Canada", Anthropology in British Columbia, no 3, Victoria, p.44 à 48.
- BOWAN, H.R., ASARO, F. et PERLMAN, I.
(1973). "Compositional variation in obsidian sources and the archaeological implications", Archaeometry, vol.15, p. 123-127.
- BURKE, A.L. et CHALIFOUX, É.
(1998). "Stratégie d'acquisition du chert Touladi et production lithique durant la période du sylvicole au Témiscouata", dans L'éveilleur et l'ambassadeur. Essais archéologiques et ethnohistoriques en hommage à Charles A. Martijn, sous la direction de Roland Tremblay, coll. Paléo-Québec, no 27, Recherches Amérindiennes au Québec, Montréal, p. 33-51.

CHAPDELAINE, C. et KENNEDY, G.

(1994). "Analyse par activation neutronique du chert taillé à Rimouski", dans Il y a 8000 ans à Rimouski : Paléoécologie et Archéologie d'un site de la culture plano, sous la direction de Claude Chapdelaine, coll. Paléo-Québec, no 22, Recherches amérindiennes au Québec, Montréal, p. 147-158.

CHAPDELAINE, C. et KENNEDY, G.

(1999). "Variabilité chimique des cherts de la vallée du Saint-Laurent à l'aide de l'analyse par activation neutronique", dans L'archéologie à la loupe : Contribution à l'archéométrie, sous la direction de Jean-François Moreau, coll. Paléo-Québec, no 29, Recherches amérindiennes au Québec, Montréal, p. 23-31.

CHUNG, C.F.

(1985). "Statistical treatment of geochemical data with observation below the detection limit", in Current Research, Part B, Geological Survey of Canada, Paper 85-1b, p.141-150.

CHURCH, T.

(1995). "Neutron Activation analysis of stone from the Chadron formation and clovis site on the Great Plains comment", Journal of archaeological science, vol. 22, no 1, p. 1-5.

CILIBERTO, E.

(2001). "Analytical methods in art and archaeology", dans Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, E. Ciliberto et G. Spoto (édit.), Chemical Analysis Series, vol. 155, p. 1-10.

CLERMONT, N., CHAPDELAINE, C., KENNEDY, G. et COSSETTE, E.

(1995). "L'Activation Neutronique et la Pointe-du-Buisson", dans Etude du réseau d'interactions des Iroquoiens préhistoriques du Québec méridional par les analyses physicochimiques, sous la direction de C. Chapdelaine, N. Clermont et R. Marquis, coll. Paléo-Québec, no 24, p. 7-20.

COBEAN, R.H., VOGT, J.R., GLASCOCK, M.D. et STOCKER, T.R.

(1991). "High precision trace element characterization of major Mesoamerican obsidian source and further analyses of artifacts from San Lorenzo Tenochtitlan, Mexico", Latin American Antiquity, no 2, p. 69-91.

CODÈRE, Y.

(1993). "Potentiel des ressources lithiques de la portion occidentale de la forêt boréale québécoise", Archéologiques, no 7, p. 90-96.

CODÈRE, Y.

(1994). "À propos du quartzite de Mistassini", Asini : Bulletin du centre de référence lithique du Québec, no 4.

CODÈRE, Y.

(1995). "Les sources de matières premières lithiques du sud-est québécois", dans Archéologie québécoise, sous la direction de Anne-Marie Balac *et al.*, coll. Paléo-Québec, no 23, Recherches amérindiennes au Québec, Montréal, p. 79-99.

CRÉPEAU, R.R. et KENNEDY, G.

(1984). "Analyse chimique par activation neutronique de 8 échantillons de céramique de la région du Lac St-Jean : sites DcEs-1 (Chicoutimi) et DcEx-1 (Métabetchouan)", dans Le site de Chicoutimi : Un Campement Préhistorique au Pays des Kakoutchaks, Chapdelaine, C. (edit), Dossier 61, Min. des Affaires Culturelles, p. 222-276.

DAI KIN, F., PRUDÊNCIO, I., GOUVEIA, M. et MAGNUSSON, E.

(1999). "Determination of rare earth elements in geological reference materials : a comparative study by INAA and ICP-MS", Geostandards Newsletter, vol. 23, no 1, p. 47-58.

DAVIS, J.C.

(1973). "Statistics and data analysis in geology", John Wiley & Sons ed., Toronto, 646 pages.

DE BOUTRAY, B.

(1981). "Étude pétrographique comparative de quartzites enfumés utilisées par les paléoesquimaux de l'arctique québécois", Géographie Physique et Quaternaire, vol. 35, no 1, p. 29-40.

DE BRUIN, M., KORTHOVEN, P.J.M., BAKELS, C. et GROEN, F.

(1972). "The use of non-destructive activation analysis and pattern recognition in the study of flint artefacts", Archaeometry, vol. 14, no 1 p. 55-63.

DENTON, D.

(1998). "From the source, to the margins and back. Notes on Mistassini quartzite and archaeology in the area of the colline Blanche", dans L'éveilleur et l'ambassadeur. Essais archéologiques et ethnohistoriques en hommage à Charles A. Martijn, sous la direction de Roland Tremblay, coll. Paléo-Québec, no 27, Recherches amérindiennes au Québec, Montréal, p. 17-32.

DESBIENS, S. et LESPÉRANCE, P.J.

(1989). "Stratigraphy of the ordovician of the Lake St-Jean and Chicoutimi outliers, Québec", Canadian Journal of Earth Science, vol. 26, p. 1185-1202.

DUMONT, B. et HAMELIN, L.-E.

(1964). "La colline Blanche au nord-est de Mistassini : géomorphologie et sciences humaines", Institut de Géographie, Université Laval, Québec, 28 pages.

FLEM, B. et BÉDARD, L.P.

(2002). "Determination of trace element in BCS CRM 313/1 (BAS) and NIST SRM 1830 by ICP-MS and INAA", Geostandards Newsletter, vol. 26, no 3, p. 287-300.

GAGNON, L.

(1988). "La géologie de la colline Blanche, rivière Témiscamie, Québec", thèse de M.Sc., Université de Montréal, 160 pages.

GARRETT, R.G.

(1983). "Sampling methodology", In Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting, R.J. Howarth, edit., New York : Elsevier, p. 83-110.

GILMORE, G.R.

(1991). "Sources of uncertainty in the neutron activation analysis of pottery", dans Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology: Techniques and Applications, Hughes, H.M.; Cowell, M.R. et Hook, D.R. (edit.), British Museum Occasional Paper, vol. 82, p. 1-16.

GLASCOCK, M.D.

(2002). "Introduction: Geochemical evidence for long-distance exchange", dans Geochemical Evidence for long-Distance Exchange, édité par Michael D. Glascock, John Wiley & sons, Toronto, p. 1-11.

GLASCOCK, M.D., NEFF, H., STRYKER, K.S. et JOHNSON, T.N.

(1994). "Sourcing archaeological obsidian by an abbreviated NAA procedure", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 180, p. 29-35.

GORDUS, A.A., WRIGHT, G.A. et GRIFFIN, J.B.

(1968). "Obsidian sources characterized by neutron activation analysis", Science, vol. 161, p. 382-384.

GOVINDARAJU, K.

(1994). "1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards", Geostandards Newsletter, vol. 18 (special issue), 158 pages.

HAMMOND, N., HARBOTTLE, G. et GAZARD, T.

(1976). "Neutron activation and statistical analysis of Maya ceramics and clays from Lubaantun, Belize", Archaeometry, vol. 18, no 2, p. 147-168.

HANCOCK, R.G.V.

(1976). "Low flux multi-element instrumental neutron activation analysis in archaeometry", Analytical Chemistry, vol. 48, no 11, p. 1443-1445.

HANCOCK, R.G.V.

(2001). "Elemental analysis", dans Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, édité par E. Ciliberto et G. Spoto, Chemical Analysis Series, vol. 155, p. 11-20.

HANCOCK, R.G.V., AUFREITER, S. et KENYON, I.

(1996). "European white glass trade beads as chronological and trade markers", Material issues in Art and Archaeology V, Materials Research Society symposium proceeding, Pittsburgh, vol. 462, p.181-191.

HANCOCK, R.G.V., AUFREITER, S., MOREAU, J.-F. et KENYON, I.

(1996). "Chemical chronology of turquoise blue glass trade beads from the Lac Saint-Jean region of Québec", dans Archaeological Chemistry: Organic, Inorganic and Biochemical Analysis, M.V. Orna (edit.), p. 23-36.

- HANCOCK, R.G.V., CHAFE, A. et KENYON, I.
(1994). "Neutron activation analysis of sixteenth and seventeenth century European blue glass trade beads from the eastern Great Lakes region of North America", Archaeometry, vol. 36, no 2, p. 253-266.
- HANCOCK, R.G.V., MCKECHNIE, J., AUFREITER, S., KARKLINS, K., KAPCHES, M., SEMPOWSKI, M., MOREAU, J.-F. et KENYON, I.
(2000). "Non destructive analysis of European cobalt blue glass trade beads", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 244, no 3, p. 567-573.
- HANCOCK, R.G.V., PAVLISH, L.A., FARQUHAR, R.M., JULIG, P.J., FOX, W.A. et WILSON, G.C.
(1994). "Chemical seriation of northeastern North American archaeological sites using copper artifacts", dans Archaeometry of Pre-columbian Sites and Artifacts: Proceedings of a Symposium Organized by the UCLA Institute of Archaeology and the Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1992, D.A. Scott et P. Meyers (edit.), Getty Conservation Institute, Santa Monica, California, U.S.A., p. 255-265.
- HANCOCK, R.G.V., PAVLISH, L.A., FOX, W.A. et LATTA, M.A.
(1995). "Chemical analysis of copper alloy trade metal from a post-contact Huron site in Ontario, Canada", Archaeometry, vol. 37, no 2, p. 339-350.
- HARNOIS, L.
(1995). "Comparaison géochimique de spécimens lithiques archéologiques et d'échantillons géologiques du sud du Québec" dans Etude du réseau d'interactions des Iroquoiens préhistoriques du Québec méridional par les analyses physicochimiques, sous la direction de C. Chapdelaine, N. Clermont et R. Marquis, coll. Paléo-Québec, no 24, p. 59-70.
- HATFIEL, C.B. et FOLK, R.L.
(1975). "Replacement of fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitization", Journal of Sedimentary Petrology, vol. 45, no 4, p. 951-952.
- HICKSON, C.J. et JURAS, S.J.
(1986). "Sample contamination by grinding", Canadian Mineralogist, vol. 24, p. 585-589.
- HOARD, R.J., BOZELL, J.R., HOLEN, S.R., GLASCOCK, M.D., NEFF, H. et ELAM, J.M.
(1993). "Source determination of White River Group Silicates from two archaeological sites in the Great Plains", American Antiquity, vol. 58, no 4, p. 698-710.
- HOARD, R.J., HOLEN, S.R., GLASCOCK, M.D. et NEFF, H.
(1995). "Additional comments on neutron activation analysis of stone from the Great-Plains_reply", Journal of Archaeological Science, vol. 22, no 1, p. 7-10.
- HOARD, R.J., HOLEN, S.R., GLASCOCK, M.D., NEFF, H. et ELAM, J.M.
(1992). "Neutron activation analysis of stone from the chadron formation and a clovis site on the Great Plains", Journal of Archaeological Science, vol. 19, no 6, p. 655-665.
- HUGHES, R.E.
(1988). "The Coso Volcanic Field reexed: implication for obsidian sourcing and hydration dating research", Geoarchaeology, no 3, p. 253-265.
- HUGHES, R.E.
(1994). "Intrasource chemical variability of artefact-quality obsidians from Casa Diablo area, California", Journal of Archaeology Science, no 21, p. 263-271.
- IWANSSON, K. et LANDSTRÖM, O.
(2000). "Contamination of rock samples by laboratory grinding mills", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 244, no 3, p. 609-614.
- JACKA, A.D.
(1974). "Replacement of fossils by length-slow chalcedony and associated dolomitization", Journal of Sedimentary Petrology, vol. 44, no 2, p. 421-427.
- JARVIS, H.W.
(1990). "Instrumental neutron activation analysis of Onondaga chert in the Niagara frontier", Ontario Archaeology, vol. 51, p. 3-15.
- JULIG, P.J.
(1994). "The sourcing of chert artifacts by INAA: Some examples from the Great Lakes Region", <http://www.buffalo.edu/11/academic/department/anthropology/iwa/V1N2/julig-pap.html>

- JULIG, P.J., LONG, D.G.F. et HANCOCK, R.G.V.
(1998). "Cathodoluminescence and petrographic techniques for positive identification of quartz-rich lithic artefacts from late Palaeo-Indian sites in the Great Lakes region", The Wisconsin Archaeologist, vol. 79, no 1, p. 68-88.
- JULIG, P.J., LONG, D.F.G., HANCOCK, R.G.V. et PAVLISH, L.A.
(2002). "Provenance studies of late palaeo-indian quartzite artifacts in the great lakes region of north america using destructive and non-destructive techniques", dans Archaeometry '98. Proceedings of the 31th International symposium on archaeometry, vol. II, Jerem, E. & Biro, K.T. (Edit.), Budapest, p. 749-756.
- JULIG, P.J., PAVLISH, L.A., CLARK, C. et HANCOCK, R.G.V.
(1992). "Chemical characterization and sourcing of Upper Great Lakes cherts by INAA", Ontario Archaeology, vol. 54, p. 37-50.
- JULIG, P.J., PAVLISH, L.A. et HANCOCK, R.G.V.
(1987). "INAA of archaeological quartzite from Cummins site, Thunder Bay, Ontario: determination of geological source", Current Research in the Pleistocene, vol. 4, J.I. Mead (edit.), Center for the Study of Early Man, University of Maine, Orono, p. 59-61.
- JULIG, P.J., PAVLISH, L.A. et HANCOCK, R.G.V.
(1988). "INAA of lithic materials from the Western Lake Superior region, North America : Determination of raw material", Proceedings of 26th International Symposium of Archaeometry, University of Toronto, p. 233-238.
- JULIG, P.J., PAVLISH, L.A. et HANCOCK, R.G.V.
(1989). "Aspects of Late Paleoindian lithic technological organization in the Northwestern Lake Superior region, Canada", dans Eastern Paleoindian Lithic Resource Use, J. Lothrop et C.F. Ellis (edit.), Westview Press, Boulder, Colorado, p. 293-322.
- JULIG, P.J., PAVLISH, L.A. et HANCOCK, R.G.V.
(1991a), "INAA of lithic materials from the Cummins site Thunder Bay: Determination of raw material sources", dans Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology: Techniques and Applications, H.M. Hughes, M.R. Cowell et D.R. Hook (edit.), British Museum, Occasional Paper 82, p. 155-167.
- JULIG, P.J., PAVLISH, L.A. et HANCOCK, R.G.V.
(1991b). "INAA provenance studies of lithic materials from the Western Great Lakes region of North America", dans Archaeometry '90, E. Pernicka et G. Wagner (Edit.), Heidelberg, GX: 27th International Symposium on Archaeometry, Birkhauserverlag Basel, p. 435-444.
- KENYON, I., HANCOCK, R.G.V. et AUFREITER, S.
(1995). "Neutron activation analysis of A.D. 1660-1930 European copper-coloured blue glass trade beads from Ontario, Canada", Archaeometry, vol. 37, no 2, p. 323-337.
- KUTTATHARMMAKUL, S., COOMANS, D. et NOACK, S.
(2000). "The mean and standard deviation of data, some of which are below the detection limit: an introduction to maximum likelihood estimation", Trends in analytical chemistry, vol. 19, no 4, p. 215-222.
- KUTTATHARMMAKUL, S., MASSART, D.L., COOMANS, D. et SMEYERS-VERBEKE, J.
(2001). "Comparaison of methods for estimation of statistical parameters of censored data", Analytica chimica acta, vol. 441, p. 215-229.
- LANGÉVIN, É.
(1990). "DdEw-12: 4000 ans d'occupation sur la Grande Décharge du lac Saint-Jean", Mémoire de maîtrise présenté au Département d'anthropologie de l'Université de Montréal, Montréal, 149 pages.
- LANGÉVIN, É., GIRARD, J., RIOUX A. et DIONNE, H.
(2001). "Embouchure de la rivière Sainte-Marguerite, Fjord du Saguenay. Année 2001", Laboratoire d'archéologie, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 165 pages.
- LANGÉVIN, É. et LEBLANC, D.
(1998). "Préhistoire de la Pointe des Pères, Dolbeau-Mistassini - Activités de l'automne 1998", Municipalité de Dolbeau-Mistassini, Subarctique Enr., Chicoutimi, 92 pages.
- LEBLANC, D.
(1998). "Provenance des matières premières lithiques utilisées par les autochtones : Analyse de la quartzite de Mistassini", Rapport rédigé dans le cadre du cours projet 1 et séminaire 1CHM606-01, Université du Québec à Chicoutimi, 31 pages.

LEBLANC, D. et DUVAL, I.

(—). "La signature géochimique de la colline Blanche dans les assemblages archéologiques du Saguenay–Lac-Saint-Jean", *publication à venir dans Les cahiers d'archéologie du CELAT*, Université Laval.

LONG, D.F.G., JULIG, P.J. et HANCOCK, R.G.V.

(2002). "Characterization of Sheguiandah quartzite and other potential sources of quartzite artifacts in the Great Lakes region", dans *The Sheguiandah Site: Archaeological, geological and paleobotanical studies at a Paleoindian site on Manitoulin Island, Ontario*, P.J. Julig (édit.), *Séries Mercure*, no 161, p. 265-295.

LONG, D.F.G., JULIG, P.J. et HANCOCK, R.G.V. et PAVLISH, L.A.

(1999). "Provenance studies of late Palaeo-Indian quartzite artifacts in the Great Lakes region of North America using destructive and non-destructive techniques", *GAC – MAC Joint Annual Meeting : Abstracts with Program*, p. 73.

LUEDTKE, B.E.

(1978). "Chert sources and trace element analysis", *American Antiquity*, vol. 43, no 3, p. 413-423.

LUEDTKE, B.E.

(1979). "The identification of sources of chert artifacts", *American Antiquity*, vol. 44, no 4, p. 744-756.

LUND, E.H.

(1960). "Chalcedony and quartz crystals in silicified coral", *American Mineralogist*, vol. 45, no 11-12, p. 1304-1307.

MALYK-SELIVANOVA, N.

(1994). "The petrological and geochemical study of chert artifacts and their geological sources in Eastern Beringia", *45th Arctic Science Conference, Abstracts Book 2*, p.23.

MALYK-SELIVANOVA, N., ASHLEY, G.M., GAL, R., GLASCOCK, M.D. et NEFF, H.

(1998). "Geological-Geochemical approach to sourcing of prehistoric chert artifacts, Northwest Alaska", *Geoarchaeology : An International Journal*, vol. 13, no 7, p. 673-708.

MARTIJN, C. et ROGERS, E.S.

(1969). "Mistassini-Albanel: Contributions to the prehistory of Québec", *Travaux divers*, No 25, Centre d'étude nordiques, Université Laval, Québec.

MATTEWS, K.J.

(1997). "The establishment of a data base of neutron activation analyses of white marble", *Archaeometry*, vol. 39, p. 321-332.

MAUK, J.L. et HANCOCK, R.G.V.

(1998). "Trace element geochemistry of native copper from the white pine mine, Michigan (USA) : implication for sourcing artefacts", *Archaeometry*, vol. 40, no 1, p. 97-107.

McGINLEY, A.N. et SCHWEIKERT, E.A.

(1979). "Neutron activation analysis of flints from the Edwards Formation", *Journal of Radioanalytical Chemistry*, vol. 52, no 1, p. 101-110.

MERINO, E., WANG, Y. et DELOULE, E.

(1995). "Genesis of agates in flood basalts : twisting of chalcedony fibers and trace-element geochemistry", *American journal of science*, vol. 295, p. 1156-1176.

MOREAU, J.-F.

(1998a). "Traditions and Cultural Transformation : Europeans Copper-Based Kettles and Jesuit Rings from 17th Century Amerindian Sites", *North American Archaeologist*, vol. 19, no 1, p. 11.

MOREAU, J.-F.

(1998b). "La question de l'interculturalité en archéologie : l'exemple d'une région du Subarctique oriental", *Material History Review / Revue d'histoire de la culture matérielle*, printemps 1998, vol. 47, p. 33-34.

MOREAU, J.-F. et HANCOCK, R.G.V.

(1996a). "Chrono-cultural technique based on the instrumental neutron activation analysis of copper-based artifacts from the "contact" period of northeastern North America", dans *Archaeological Chemistry: Organic, Inorganic and Biochemical Analysis* M.V. Orna (édit.), p. 64-82.

- MOREAU, J.-F. et HANCOCK, R.G.V.
(1996b). "Intra-site and inter-site differentiations of copper based artifacts of the early contact period (1600-1650) from the Eastern Subarctic of North America", dans Proceedings of the 6th Nordic Conference on the Application of Scientific Methods in Archaeology, Esbjerg, Denmark, p. 109-124.
- MOREAU, J.-F. et HANCOCK, R.G.V.
(1999). "Faces of European copper alloy cauldrons from Québec and Ontario contact sites", dans Metals in Antiquity, S.S.M. Young *et al.* (edit.), Oxford, Archaeopress, BAR International Series vol. 792, p. 326-340.
- MOREAU, J.-F., HANCOCK, R.G.V., AUFREITER, S. et KENYON, I.
(1996). "Taphonomical and Chronological Studies of a Concentration of Europeans Glass Beads from Ashuapmushuan, Central Québec (Canada)", dans Proceeding from the VII Nordic conference on the application of scientific methods in archaeology, Höghe Jungner & Mika Lavento (edit.), september 1996, p. 173-181.
- MOREAU, J.F., HANCOCK, R.G.V., AUFREITER, S. et KENYON, I.
(2002). "Late French (1700-1750) to early English (1750-1800) regime white glass trade beads from a presumed decorated bag found at the Ashuapmushuan site (eastern central Québec), Canada", dans Archaeometry '98. Proceedings of the 31th International symposium on archaeometry. vol. II, Jerem, E. & Biro, K.T. (edit.), Budapest, p. 613-619.
- MOREAU, J.-F., HANCOCK, R.G.V., et COTÉ, M.
(1994). "Analyse de la composition chimique d'objets en cuivre de l'Abitibi-Témiscamingue", Recherches Amérindiennes au Québec, vol. 24, no 1-2, p. 65-71.
- NEFF, H.
(2001). "Neutron activation analysis for provenance determination in archaeology", dans Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, Enrico Ciliberto et Giuseppe Spoto (edit.), Chemical Analysis Series, vol. 155, p. 81-134.
- NELSON, D.E.; D'AURIA, J.M. et BENNETT, R.B.
(1975). "Characterization of pacific northwest coast obsidian by X-ray fluorescence analysis", Archaeometry, Vol. 17, No 1, p. 85-97.
- PERLMAN, I. et ASARO, F.
(1969). "Pottery analysis by neutron activation", Archaeometry, vol.11, no 1, p. 21-52.
- ROGERS, M., ALLEN, R., NAGLE, C. et FITZHUGH, W.
(1983). "The utilization of rare earth element concentrations for the characterization of soapstone quarries", Archaeometry, vol. 25, no 2, p. 186-195.
- RUTHERFORD, D.E. et STEPHENS R.K.
(1991). "Geological approaches to prehistoric trade : Physical and Chemical Characterization of Metachert from the Ramah Group, Labrador (Ramah Chert)", Unpublished report, Institute of Social and Economic Research, St. John, Newfoundland, 38 pages.
- SEMPOWSKI, M.L.; NOHE, A.W.; HANCOCK, R.G.V.; MOREAU, J.-F.; KWOK, F.; AUFREITER, S.; KARKLINS, K.; BAART, J.; GARRAD, C. et KENYON, I.
(2001). "Chemical analysis of 17th-century red glass trade beads from Northeastern North America and Amesterdam", Archaeometry, vol. 43, part 4, p. 503-515.
- SEMPOWSKI, M.L.; NOHE, A.W.; MOREAU, J.-F.; KENYON, I.; KARKLINS, K.; AUFREITER, S. et HANCOCK, R.G.V.
(2000). "On the transition from tin-rich to antimony-rich European white soda-glass trade beads for the Senecas of Northeastern North America", dans Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 244, no 3, p. 559-566.
- SHACKLEY, M.S.
(1995). "Source of archaeological obsidian in the Greater American Southwest: an update and quantitative analysis", American Antiquity, no 60, p. 531-551.
- SHACKLEY, M.S.
(1998). "Gamma rays, X-Rays and stone tools: Some recent advances in archaeological geochemistry", Journal of archaeological science, vol. 25, no 3, p. 259-270.
- SHEETS, P., HIRTH, K., LANGE, F., STROSS, F., et MICHEL, H.
(1990). "Obsidian Sources and Elemental Analyses of Artifacts in Southern Mesoamerica and the Northern Intermediate Area", American Antiquity, vol. 55, p. 144-158.

SINCLAIR, A.J.

(1974). "Selection of threshold value in geochemical data using probability graphs", Journal of geochemical exploration, vol. 3, p. 129-149.

SIZE, W.B.

(1987). "Use of representative samples and sampling plans in describing geologic variability and trends", In Use and Abuse of Statistical Methods in the Earth Sciences, W.B. Size, Edit., New York : Oxford University Press, p. 3-19.

SKINNER, C.E. et WINKLER, J.C.

(1994). "Prehistoric Trans-Cascade Procurement of Obsidian in Western Oregon: A Preliminary Look at the Geochemical Evidence"
<http://www.peak.org/~skinnrc/tcascade.html>

SLATER, E.A. et GRÜNBERG, J.

(1991). "Analysis of Lithic Artefacts and Source Material from Palaeolithic Sites in Northern Europe" dans Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology: Techniques and Applications. H.M. Hughes, M.R. Cowell et D.R. Hook (edit.), British Museum Occasional Paper 82, p. 203-226.

SNOVER, S.J.

(1992). "Chemical characterization of lithic artifact sources in eastern Nevada", Geological Society of America, Abstracts with Programs, Northeastern Section; 27th annual meeting, vol. 24, no 3, p. 77-78.

STIMMEL, C.; PILON, J.-L. et HANCOCK, R.G.V.

(1994). "Instrumental neutron activation as an archaeological tool", dans Tools for tomorrow: archaeological methods in the 21st century, Ontario Archaeological Society, Ottawa, p. 47-58.

STROSS, F.H., HAY, R.L., ASARO, F., BOWMAN, H.R. et MICHEL, H.V.

(1988). "Sources of the quartzite of some ancient egyptian sculptures", Archaeometry, vol. 30, no 1, p. 109-119.

STROSS, F., SHEETS, P., ASARO, F., et MICHEL, H.

(1983). "Precise Characterization of Guatemalan Obsidian Sources, and Source Determination of Artifacts from Quirigua", American Antiquity, vol. 48, p. 323-336.

TOPPING, P.G. et MACKENZIE, A.B.

(1988). "A Test of the Use of Neutron activation analysis for clay source characterization", Archaeometry, vol. 30, no 1, p.92-101.

TRUNCER, J., GLACOCK, M.D. et NEFF, H.

(1997). "Steatite Source Characterization in Eastern North America: New Results Using Instrumental Neutron Activation Analysis", Archaeometry, vol. 40, p. 23-44.

WAHL, W. G.

(1953). "Région de la rivière temiscamie : territoire de mistassini", Min. des Mines, Québec, 37 pages.

WALTER, J.

(2003). "Étude pétrographique du quartzite de la colline Blanche (région de la rivière Témiscamie)", Rapport présenté dans le cadre du cours de 6SCT604, Université du Québec à Chicoutimi, 42 pages.

WHEELER, M.E. et CLARK, D.W.

(1977). "Elemental characterization of obsidian from the Koyukuk river, Alaska, by atomic absorption spectrophotometry", Archaeometry, vol. 19, no 1, p. 15-31.

WILLIAMS, C.T. et WALL, F.

(1991). "An INAA Schem for the Routine Determination of 27 Elements in Geological and Archaeological Samples", dans Neutron Activation and Plasma Emission Spectrometric Analysis in Archaeology: Techniques and Applications, H.M. Hughes, M.R. Cowell et D.R. Hook (edit.), British Museum Occasional Paper 82, p. 105-119.

YEH, S.J. et HARBOTTLE, G.

(1986). "Intercomparaison of the Asaro-Perleman and Brookhaven archaeological ceramic analytical standards", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 97, no 2, p. 279-291.

YOUNG, S.M.M. et POLLARD, A.M.

(1997). "Spectroscopy in Archaeometry", Spectroscopy nol. 12, no 6, Adavanstar publication, U.S.A., 7 pages.

YOUNG, S.M.M. et POLLARD, A.M.
(2001). "Atomic spectroscopy and spectrometry", dans Modern Analytical Methods in Art and Archaeology, édité par Enrico Ciliberto et Giuseppe Spoto, Chemical Analysis Series, vol. 155, p. 21-53.