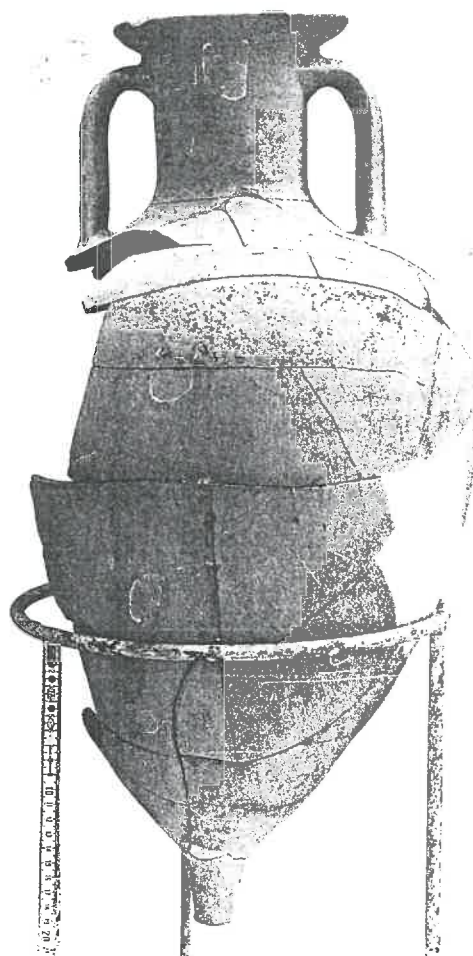


Ponències del Congrés Europeu sobre Ceràmica Antiga

# Estudis sobre ceràmica antiga

## Studies on Ancient Ceramics

Proceedings of the European Meeting on Ancient Ceramics



UNIVERSITAT DE BARCELONA

# ESTUDIS SOBRE CERÀMICA ANTIGA

Actes del simposi sobre ceràmica antiga

Màrius Vendrell-Saz, Trinitat Pradell, Judit Molera i Maite García, editors



Generalitat de Catalunya  
**Departament de Cultura**

Barcelona 1995

# PROTOMAJOLIQUES SICILIENNES: PROBLÈMES D'ALTÉRATION DES GLAÇURES

Cuomo di Caprio, N.,<sup>1</sup> et Picon, M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Veneto Studi e Ricerche sulle Civiltà Classiche e Orientali - Venezia.

<sup>2</sup> CNRS - Université de Lyon.

## Résumé

Une série d'analyses ponctuelles par SEM/EDS de la glaçure d'exemplaires de protomajoliques siciliennes a été effectuée, afin de préciser les caractéristiques techniques de ces productions. Leur étude a été menée à bien, malgré des difficultés dues à la dispersion élevée des résultats. Cette dispersion posait un problème, et impliquait manifestement différents modes d'altération de la glaçure qu'il a semblé utile d'exposer ici. On a pu mettre ainsi en évidence une fixation de phosphore par la glaçure, assez analogue à celle qui avait déjà été signalée dans le cas des pâtes céramiques. Mais elle s'accompagne ici d'une fixation de calcium, assez difficilement observable lors de l'altération des pâtes céramiques. On constate également le départ d'une fraction importante de la silice, ce qui est une caractéristique habituelle de l'altération des pâtes céramiques ayant fixé des taux élevés de phosphore. L'ampleur des phénomènes observés dans le cas des glaçures permet de proposer un modèle qui pourrait s'appliquer aux altérations de la phase vitreuse des céramiques. Le comportement, lors des altérations, du plomb et de l'étain contenus dans la glaçure permet d'apprécier l'importance des phénomènes de lessivage qui se traduisent, pour ces deux constituants, par une diminution des pourcentages de plomb et une augmentation de ceux de l'étain. Ce comportement met par ailleurs en évidence le rôle protecteur qu'auraient pu jouer les composés du phosphore, vis-à-vis d'un lessivage ultérieur. Si l'ensemble des observations effectuées sur les glaçures accroît notre connaissance des altérations et de leurs mécanismes, il nous met aussi en garde contre les erreurs d'interprétation qui pourraient résulter de la méconnaissance de ces phénomènes, et nous permet de choisir les procédés analytiques les plus appropriés.

## INTRODUCTION

Le développement des classifications et déterminations d'origine effectuées en laboratoire, sur les céramiques anciennes, a fait prendre progressivement conscience de l'importance des phénomènes d'altération, au cours du temps, de la composition chimique des céramiques, et de la nécessité de pouvoir au moins les identifier, en attendant d'être à même d'en comprendre les conditions d'apparition et les mécanismes.<sup>1</sup> Les résultats que l'on présente ici concernent l'altération des glaçures plombo-stannifères et plombifères, mais ils apportent également des renseignements qui intéressent l'altération des pâtes céramiques. Il s'agit en fait de commentaires portant sur des analyses de glaçures

médiévales, analyses qui avaient de tout autres objectifs puisqu'elles avaient été faites dans le cadre d'une étude portant sur la technique des glaçures.<sup>2</sup> Cette situation rend compte de certaines difficultés qui apparaîtront dans cette étude des altérations pour laquelle des recherches complémentaires sembleront parfois souhaitables, et même indispensables, mais n'ont pu être réalisées. L'intérêt des observations que ces analyses ont permis de faire paraît cependant justifier leur publication.

## MATÉRIEL CÉRAMIQUE

Il s'agit de 20 exemplaires de protomajoliques siciliennes du type de la «Gela ware», provenant de Gela (7 exemplaires), de Caltagirone (8 exemplaires) et de Camarina (5 exemplaires). Ces provenances sont repérées par les symboles GE, CLT, KAM, respectivement. Les différents exemplaires d'un même site sont distingués par un chiffre, allant de 1 à 7, 8 ou 5 suivant le cas, placé après le symbole du site.

Ces exemplaires peuvent être datés du XIII<sup>e</sup> siècle, et consistent en quelques formes fermées (boccali) : GE1, GE6 et CLT4, et en formes ouvertes (ciotole). Les premières ont une glaçure plombifère à l'intérieur, et une véritable glaçure plombo-stannifère à l'extérieur. Les secondes n'ont de glaçure que sur leur face intérieure concave, cette glaçure ayant souvent des caractéristiques intermédiaires entre une glaçure plombifère et une véritable glaçure plombo-stannifère.

## ANALYSES

Elles ont été effectuées au Département des Sciences de la Terre de l'Université de Milan, par spectrométrie X, en dispersion d'énergie, EDS, couplée à un microscope électronique à balayage, SEM (appareils Cambridge Instruments Stereoscan 250TP, et Link AN10000).

Généralement les analyses ont été faites en 3 points différents, mais voisins, de la surface interne et de la surface externe de chaque exemplaire. Les analyses correspondant aux cinq autres points sont distinguées de la première en ajoutant une lettre, allant de A à E, au symbole de chacun des exemplaires. La surface analysée en chaque point est d'environ 120 sur 200 microns, sur une profondeur de 2 ou 3 microns.

Les tessons ont été simplement lavés et brossés à l'eau, sans autre traitement, semble-t-il.<sup>3</sup> Une première série

<sup>1</sup> Parmi les travaux du Laboratoire de Céramologie de Lyon qui sont consacrés aux altérations de composition des céramiques, on peut citer: PICON M., RICQJ.-CL., 1987, Un exemple d'altération de la composition des amphores massaliètes : le cas d'Olbia, *Archéologie du Midi méditerranéen*, 12, Centre de Recherches archéologiques, Valbonne, p.65-67. PICON M., 1991, Quelques observations complémentaires sur les altérations de composition des céramiques au cours du temps : cas de quelques alcalins et alcalino-terreux, *Revue d'Archéométrie*, 15, p.117-122.

<sup>2</sup> CUOMO di CAPRIO N., Fiorillas., 1992, Protomaiolica siciliana : rapporto preliminare sulla «Gela ware» e primi risultati delle analisi di microscopia ottica e al SEM/EDS, Faenza, LXXVIII, p.7-60, Tavv.I-IX.

<sup>3</sup> Il semble qu'on puisse exclure l'éventualité d'un lavage à l'acide chlorhydrique des tessons, compte tenu des effets analytiques résultant d'un tel lavage, dont on pourra trouver des exemples dans: CUOMO di CAPRIO N., Fiorillas., (à paraître), Protomaiolica siciliana a Caltanissetta. Studio tipologico-stilistico e analisi di microscopia ottica e al SEM/EDS, Tavola rotonda «Produzione e circolazione della ceramica invetriata al tempo delle crociate», Ravello, 1991.

d'analyses a été effectuée sur la surface, après un léger nettoyage en laboratoire. Par la suite, les 20 exemplaires étudiés ont été soumis à un nettoyage par ultrasons, d'une durée de 3 minutes, dans un bain d'acétone, et ont donné lieu à une nouvelle série d'analyses, mais en des points différents de ceux de la première série. Enfin quelques exemplaires ont été légèrement abrasés à la pâte diamantée, puis nettoyés aux ultrasons ; il ont donné lieu à une troisième série d'analyses. Sauf mention particulière, ce sont les résultats de la première série d'analyses qui seront utilisés ici.

#### PREMIÈRES OBSERVATIONS

On a choisi pour les présenter le cas des exemplaires GEL1 et GEL4 dont les analyses effectuées sur une même surface, à l'extérieur pour GEL1 et à l'intérieur pour GEL4, présentent la particularité d'offrir des pourcentages de phosphore très différents pour les 3 points, permettant ainsi d'étudier les variations des autres constituants en fonction de ces pourcentages de phosphore. Les analyses correspondantes sont regroupées dans le tableau 1.

On a représenté graphiquement, sur les figures 1 et 2, les variations les plus importantes, celles de la silice, du calcium, du plomb et de l'étain, en fonction des pourcentages de phosphore. On constate, sur les deux figures, que les variations sont du même type, se caractérisant par une augmentation des pourcentages de CaO et de PbO, et une diminution de ceux de SiO<sub>2</sub> et de SnO (utilisé ici à la place de SnO<sub>2</sub>), lorsque les pourcentages de phosphore augmentent.

On pourrait objecter que trois points, de surcroît mal alignés, ne suffisent pas à établir l'existence des variations proposées. On peut cependant les considérer comme certaines, bien que le hasard des analyses n'ait permis de rencontrer qu'en deux occasions des variations du phosphore suffisamment importantes, entre les 3 points voisins de la même surface, pour mettre en évidence les variations correspondantes des autres constituants. En effet, lorsque les 3 analyses effectuées sur la même surface donnent des pourcentages de phosphore peu différents, ce qui est le cas le plus fréquent, on observe que les caractéristiques des altérations reproduisent celles de la partie gauche des diagrammes des figures 1 et 2, lorsque les pourcentages de phosphore sont très faibles, et qu'elles reproduisent celles de la partie droite, lorsque les pourcentages de phosphore sont très élevés.

C'est pour illustrer ces caractéristiques générales qu'on a rassemblé quelques analyses supplémentaires dans le tableau 2. On y observe un départ presque complet du plomb, des valeurs anormalement élevées en étain, de hauts pourcentages de silice et des pourcentages de chaux relativement faibles, en CLT4C, KAM1 et GE 3A, où les pourcentages de phosphore sont très faibles. A l'opposé, lorsque les pourcentages de phosphore sont très élevés, comme en GE5 et GE6, on constate un départ moindre de plomb, une absence de valeurs élevées pour l'étain, et surtout des pourcentages anormalement bas en silice et anormalement hauts en calcium.

L'interprétation des analyses du tableau 2 se trouve évidemment compliquée par suite de la dispersion probable des compositions initiales des différentes glaçures étudiées. Aussi, pour pouvoir apprécier la nature des altérations qu'elles ont subies, faut-il garder en mémoire les quelques données techniques fondamentales suivantes:

- L'une concerne les pourcentages d'oxyde de plomb, PbO, que pouvaient avoir ces glaçures avant

altération. Pour des raisons de fusibilité, ces pourcentages étaient au moins égaux à 30%, et supérieurs. L'analyse CLT8B est un exemple de glaçure plombifère peu altérée, bien qu'ayant sans doute déjà perdu un peu de son plomb.

- Toujours pour des raisons de fusibilité, des glaçures ayant des pourcentages initiaux de silice, SiO<sub>2</sub>, de plus de 60%-70% paraissent impossibles à réaliser, ce qui signifie par exemple que le pourcentage de 80,3, en GE3A, est artificiel et résulte de la disparition de l'oxyde de plomb qui devait être initialement présent dans la glaçure à des taux de 40 ou 50%. Quant aux pourcentages de silice les plus faibles que l'on rencontre dans les glaçures, ils sont rarement inférieurs à 40, aussi des pourcentages inférieurs à 20, comme en GE1D, GE1E, GE4E, GE5 et GE6, sont-ils également artificiels et résultent-ils sûrement d'altérations.
- Si les pourcentages de chaux, CaO, des glaçures peuvent varier facilement de 1 à 10%, ils n'atteignent jamais en principe les valeurs supérieures à 25% que l'on observe en GE5 et GE6. Là encore ces valeurs sont artificielles, et résultent nécessairement de phénomènes d'altération au cours du temps.
- Il y a plus d'incertitude sur les pourcentages initiaux d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> (comptés ici en SnO). On a vu en effet que les céramiques étudiées pouvaient comporter des glaçures plombo-stannifères et des glaçures plombifères, ainsi que de nombreux cas intermédiaires. Mais lorsque l'étain est présent, son pourcentage initial, avant altération, est toujours inférieur à celui du plomb. Généralement le pourcentage d'oxyde d'étain, SnO<sub>2</sub>, ne représente guère que le quart ou le cinquième de celui de l'oxyde de plomb, PbO. C'est dire que lorsqu'il est supérieur au plomb, comme en CLT<sub>4</sub>C, KAM<sub>1</sub>, et même GE<sub>3</sub>A, il s'agit nécessairement d'un effet dû aux altérations.
- Enfin, on notera que toutes les glaçures étudiées ne contenaient à l'origine que de très faibles pourcentages de phosphore.

#### COMMENTAIRES GÉNÉRAUX

Si l'on tient compte des limites que l'on vient d'évoquer, qui sont imposées aux compositions des glaçures par les contraintes techniques, on peut déduire des figures 1 et 2 et du tableau 2 une première interprétation des phénomènes observés.

Lorsque les pourcentages de phosphore apportés par les altérations sont faibles, ces altérations consistent pour l'essentiel en un lessivage de la glaçure avec élimination fréquente d'une fraction importante du plomb. Dans les mêmes conditions, l'étain s'élimine beaucoup plus difficilement, et peut donc se trouver fortement concentré. Lorsque les pourcentages de phosphore apportés par les altérations sont élevés, tout se passe comme s'ils jouaient un rôle protecteur vis-à-vis des phénomènes de lessivage, entraînant une diminution moindre des pourcentages de plomb, et la disparition des taux très élevés de l'étain. En revanche, c'est alors la silice qui est touchée, ses pourcentages diminuant de façon spectaculaire, jusqu'à se réduire parfois à quelques unités pour cent. Enfin la fixation du phosphore s'accompagne toujours ici d'une augmentation importante des pourcentages de chaux. Les modifications précédentes de la composition des glaçures, qui se produisent au cours du temps et plus précisément au cours de l'enfouissement des

céramiques, font à présent l'objet de remarques spécifiques plus approfondies, constituant par constituant.

Le départ du silicium lors des altérations qui se caractérisent par la fixation de pourcentages élevés de phosphore n'a pas été signalé très souvent, bien qu'il soit fréquent, et, semble-t-il, systématiquement lié à ces apports élevés de phosphore. Le caractère a priori surprenant des départs massifs de  $\text{SiO}_2$  qui en résultent explique sans doute cette situation.

Dans le cas des glaçures étudiées ici on notera d'abord que la diminution des pourcentages de silice, observée par exemple en GE1E, GE4E (tableau 1, et figures 1 et 2), GE5 et GE6 (tableau 2), ne peut en aucune façon s'expliquer par l'effet de dilution résultant des apports de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{CaO}$ . Il y eut incontestablement, dans ces glaçures, un départ important de silicium, analogue par exemple à celui qui a été observé pour les céramiques, sur des sites comme ceux de Haltern, de Neuss, de Nijmegen, et de nombreux autres encore.<sup>4</sup> A titre de comparaison on a reporté sur la figure 3 le diagramme des variations du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction des pourcentages de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , des céramiques sigillées pisanes découvertes à Neuss en Rhénanie. Connaissant les valeurs moyennes initiales des pourcentages de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  des céramiques de Pise, respectivement égales à 56,1-18,0-0,3, on peut calculer que la perte moyenne de la silice est en ce cas supérieure à 20% en valeur absolue, et à 35% en valeur relative, pour une fixation de 10% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dans le cas des glaçures cette perte est plus difficile à calculer, compte tenu de la complexité des altérations et de l'impossibilité de prendre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme référence stable, non affectée par les altérations (impossibilité due ici à son faible pourcentage initial et à la difficulté de sa mesure). Cependant on peut calculer par exemple en GE6 (tableau 2) que le pourcentage de silice demeure nettement inférieur à 10%, si l'on tient compte de l'effet de dilution dû à  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{CaO}$ , ce qui correspond dans ce cas à une perte de silice, en valeur relative, très supérieure certainement à 75%.

On ne saurait être surpris de l'importance de ces pertes en silice des glaçures, pertes jamais rencontrées avec de pareilles valeurs dans le cas des céramiques, si l'on se rappelle que c'est principalement la phase vitreuse des céramiques qui est affectée par les altérations, et qu'elle ne mobilise évidemment qu'une fraction de la silice dans les céramiques, contre toute la silice pour les glaçures. C'est d'ailleurs à l'abondance de leur phase vitreuse que l'on attribue la sensibilité particulière des céramiques calcaires aux phénomènes d'altération. Et de fait on n'a jusqu'à présent rencontré de pertes importantes de silice, en liaison avec des fixations de phosphore, que dans le cas des céramiques calcaires. L'exemple fourni par les glaçures étudiées, qui sont fort peu calcaires, montre que cette situation ne résulte effectivement que de l'importance particulière prise par la phase vitreuse dans les céramiques calcaires, et non du fait qu'elles soient calcaires ou non.

Sur un autre point, celui du rôle éventuel joué par le phosphore dans l'élimination de la silice, l'exemple des glaçures fournit des indications complémentaires intéressantes. On peut se demander en effet, dans le cas

des céramiques comme dans celui des glaçures, si l'association observée entre les pourcentages élevés de phosphore et les départs de silice résulte simplement de l'action d'une cause commune, l'importance particulière du lessivage, ou si le phosphore joue au contraire un rôle actif dans cette élimination de la silice. Or on constate par exemple, en CLT<sub>1</sub>C, KAM<sub>1</sub> et GE<sub>3</sub>A (tableau 2), qu'un lessivage important, provoquant la dissolution presque complète du plomb, mais ne se traduisant que par un très faible apport de phosphore, n'entraîne pour la silice aucune élimination comparable à celle qui apparaît en GE5 et GE6 (tableau 2) où les taux de phosphore sont élevés. Observation qui semblerait donc être en faveur d'un rôle actif joué par le phosphore dans l'élimination de la silice. Cette remarque rejoint d'ailleurs celles qu'on pouvait faire à propos de la figure 3, et des nombreux autres cas semblables actuellement connus. On n'y observe en effet aucun point qui correspondrait à une diminution importante de la silice, en l'absence de phosphore. Si le phosphore n'intervenait pas dans l'élimination de la silice, il faudrait admettre que seules les céramiques ayant fixé beaucoup de phosphore ont été soumises à un lessivage important, ou que tout lessivage important entraîne nécessairement une forte fixation de phosphore. Hypothèse a priori peu crédible. On serait donc porté à croire au rôle actif joué par le phosphore dans l'élimination de la silice des glaçures et des céramiques. Il resterait à comprendre par quels mécanismes (cela permettrait sans doute de comprendre également les raisons pouvant expliquer que des points, aussi peu éloignés que GE<sub>1</sub>C et GE1E, ou GE4C et GE4D, témoignent de comportements si différents vis-à-vis des phénomènes d'altération, alors qu'on serait tenté de supposer qu'à cette échelle les caractéristiques du milieu d'enfouissement diffèrent peu d'un point à un autre).

Le calcium a été signalé en plusieurs occasions que la fixation du phosphore par les céramiques s'accompagnait d'un certain apport en calcium.<sup>5</sup> Mais peu d'exemples ont été proposés qui permettent d'évaluer cet apport. C'est que les cas de fixation du phosphore les plus nombreux concernent, comme on l'a vu, des céramiques calcaires pour lesquelles il est très difficile d'apprécier un apport éventuel de calcium, par suite des fluctuations initiales importantes du pourcentage en chaux de l'argile, aggravées par les effets du lessivage de la calcite (ou de la chaux) des céramiques calcaires au cours du temps.

Dans le cas des figures 1 et 2, on peut calculer que la droite qui est proposée pour les variations de la chaux ( $\text{CaO}$ ), en fonction de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , correspond à des apports, sensiblement équivalents dans les deux cas, de 0,8 atome-gramme de Ca pour 1 atome-gramme de P. On est donc loin de la composition de l'apatite,  $(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_3(\text{OH},\text{F})$ , pour laquelle on devrait avoir 1,7 atome-gramme de Ca pour 1 atome-gramme de P. Or l'apatite est souvent considérée comme étant la forme que prend le phosphore dans les céramiques.

Pour les autres analyses de glaçures, il est difficile d'évaluer la part du calcium qui doit être mise en relation avec le phosphore, et celle qui se trouvait déjà dans la glaçure, avant altération. Si l'on ne considère que les

<sup>4</sup>Lemoine Ch., Picon M., 1982, La fixation du phosphore par les céramiques lors de leur enfouissement et ses incidences analytiques, Revue d'Archéométrie, 6, p.101-112. PICON M., 1989, Note sur les analyses de céramiques, Bulletin de Correspondance Hellénique, CXIII, p.547-549.

<sup>5</sup>Freestone C., Meeks N.D., Middleton, 1985, Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach, Archaeometry, 27, 2, p.161-177.

analyses où le phosphore est particulièrement élevé, afin de minimiser l'influence du pourcentage initial en chaux de la glaçure, lequel est certainement peu élevé, on constate que le rapport du nombre d'atome-gramme de calcium apporté par les altérations à celui du phosphore n'est certainement pas supérieur, dans la plupart des cas, à la valeur 0,8 calculée précédemment. Il serait même plutôt inférieur, et pourrait l'être plus encore si une partie du calcium apporté par les altérations se trouvait sous forme de calcite, ce que les analyses effectuées après nettoyage aux ultra-sons ou à la pâte diamantée pourraient suggérer, car elles conduisent en plusieurs cas à une baisse sensible du rapport précédent.<sup>6</sup> Parfois on se rapproche même des valeurs obtenues sur les rares productions non calcaires étudiées au Laboratoire, pour lesquelles des rapports compris entre 0,2 et 0,4 ont été obtenus.<sup>7</sup>

Il n'est pas exclu que les variations du rapport Ca/P soient dues en partie à des états différents du phosphore dans le sol comme dans la céramique.<sup>8</sup> Mais la cristallinité très faible de la plupart des composés du phosphore constitue un sérieux obstacle au développement de ces recherches dont l'intérêt majeur réside évidemment moins dans l'étude des migrations du calcium que dans celle du rôle joué par le phosphore dans les phénomènes d'altération.

Le plomb: son comportement dans l'altération des glaçures étudiées ici paraît assez simple. On a à faire essentiellement à des phénomènes de lessivage qui peuvent aller jusqu'à l'élimination complète du plomb de toute la zone analysée, comme c'est pratiquement le cas en CLT4C, KAM1 et GE3A (tableau 2). On peut imaginer que le phénomène n'est pas sans analogie avec l'élimination du potassium des verres, constituant dont le rayon ionique est d'ailleurs très proche de celui du plomb. Cette élimination peut être totale, sans entraîner pour autant la destruction des objets.<sup>9</sup> Une telle destruction de la glaçure est d'autant moins à craindre ici que le support constitué par la céramique accroît sûrement la résistance mécanique de la glaçure altérée. On ignore d'ailleurs, dans le cas présent, la profondeur de la zone lessivée.

Cependant les observations les plus intéressantes que l'on peut faire à propos du plomb concernent son comportement dans les altérations qui se produisent avec une fixation importante du phosphore. On constate en effet (fig. 1-2) ainsi qu'en GE5 et GE6 sur le tableau 2, que le lessivage du plomb est nettement plus faible qu'en l'absence de phosphore, comme si le phosphore jouait un rôle protecteur pour le plomb, à l'inverse de ce qui se passe pour la silice. Un tel effet a déjà été rencontré, mais, comme dans le cas de la silice, n'avait guère retenu l'attention.<sup>10</sup> Il s'agirait pourtant d'un phénomène général, à en croire l'ensemble des analyses effectuées ici.

Le mécanisme de cette action protectrice ne peut faire l'objet que d'hypothèses encore peu fondées, en l'absence d'études complémentaires concernant notamment les composés chimiques dans lesquels le plomb pourrait entrer. On a signalé dans un cas voisin la

présence probable de produits de substitution partielle par le plomb de l'hydroxylapatite et de la pyromorphite:  $(Ca,Pb)_5(PO_4)_3OH$  et  $(Pb,Ca)_5(PO_4)_3Cl$ .<sup>11</sup> Mais on peut aussi imaginer que des phosphates autres, et notamment des phosphates de calcium, auraient pu avoir un effet de masque vis-à-vis des phénomènes de lessivage. Ce pourrait être le cas, aussi, d'un éventuel dépôt superficiel de calcite dont la possibilité a été évoquée précédemment, à propos du calcium. Mais, comme pour le calcium, c'est surtout le rôle du phosphore dans les phénomènes d'altération qu'on souhaiterait pouvoir élucider, en étudiant le comportement du plomb.

L'étain son étude semblait présenter a priori un intérêt moindre que celle des constituants précédents. C'est que l'étain se trouve en principe isolé dans les glaçures sous forme de microcristaux d'oxyde  $SnO_2$  (dont les pourcentages sont exprimés ici en SnO), et qu'il s'agit d'un oxyde assez inerte, chimiquement. De plus, son étude se trouve compliquée par la variété initiale des glaçures étudiées qui vont des glaçures plombo-stannifères franches, correspondant à de véritables faïences, jusqu'à des glaçures uniquement plombifères, mais en passant par des intermédiaires aussi nombreux que variés, et mal définis.

Quoi qu'il en soit, il apparaît clairement sur les figures 1 et 2 ainsi qu'en CLT4C et KAM1 (tableau 2), que la mise en solution du plomb de la glaçure, au cours des altérations, concerne moins, voire pas du tout, l'étain. Il est donc normal que celui-ci se trouve fortement concentré par lessivage. Il est normal également que sa concentration diminue lorsque les pourcentages de phosphore augmentent, puisque la protection relative que procure le phosphore, vis-à-vis des phénomènes de lessivage, réduit les possibilités de concentration de l'étain.

On peut cependant trouver un peu surprenants les taux particulièrement bas que prend cet élément lors des altérations qui s'accompagnent d'une fixation importante de phosphore. Au moins pour les cas où l'on peut estimer être en présence d'une véritable glaçure de faïence devant avoir à l'origine entre 6 et 8% d'oxyde  $SnO_2$ . Ainsi peut-on se demander en GE1E (tableau 2 et figure 1) si l'altération de la glaçure n'aurait pas entraîné une disparition au moins partielle de l'étain dont le taux de 2,2% paraît très faible. En tout cas le problème reste posé. Peut-être devrait-il l'être également en GE4E (tableau 2 et figure 1), mais la nature initiale de la glaçure semble moins assurée que précédemment (on notera à ce propos que sur le tableau 2 les glaçures correspondant aux analyses CLT8B, GE3A, GE5 et GE6 devaient être, à l'origine, de nature essentiellement plombifère, le cas de CLT4C et KAM, laissant place à plus de doutes).

Les autres constituants: peu de phénomènes, suffisamment reproductibles pour être significatifs, les concernent. On peut cependant noter que le potassium présente une tendance manifeste au lessivage, surtout marquée en présence de taux élevés de  $P_2O_5$ , comme on peut le constater en GE1C, D et E, ainsi qu'en GE4C, D et E (tab. 1), ce que confirme l'ensemble des analyses. Le

<sup>6</sup> C'est l'occasion de rappeler qu'il n'a pas été possible d'effectuer de recherches complémentaires, de quelque nature que ce soit, sur ces mêmes tessons.

<sup>7</sup> La valeur la plus faible indiquée pour ce rapport, dans l'article cité note 5, est de 0,5.

<sup>8</sup> FABBRI B., GUARINI G., ARDUINO E., COGHE M., (à paraître), Significato del fosforo nei reperti ceramici di scavo, European Workshop

•Archaeometric Research and Archaeological Studies on Ancient Ceramics», Rome, 1991.

<sup>9</sup> Voir l'exemple donné en 4a dans l'article cité note 4.

<sup>10</sup> Voir par exemple les trois premières analyses du tableau 2 de l'article cité note 5.

<sup>11</sup> Cf. p.171 de l'article cité note 5.

sodium aurait plutôt tendance à augmenter dans les mêmes conditions, mais de façon plutôt irrégulière. C'est également le cas du magnésium. Or ces deux constituants donnent très souvent lieu à des fixations, parfois importantes, lors de l'altération des céramiques.

L'aluminium, le fer et le manganèse ont souvent été cités comme congénères possibles du phosphore dans les altérations. Dans le cas des glaçures étudiées ici, rien de tel n'apparaît, à l'exception toutefois des analyses GE1C, D et E où l'alumine paraît suivre le sort de la silice. Le phénomène reste unique, et donc inexpliqué. Dans le cas des céramiques, la tendance générale est également à l'indépendance des variations de l'aluminium, du fer et du manganèse, vis-à-vis du phosphore. Reste à évoquer le cas du chlore et du soufre. Ces deux éléments, et le premier plus que le second, montrent souvent ici une forte augmentation de leurs pourcentages, lorsque ceux du phosphore sont élevés. Peut-être faut-il à nouveau songer à des phosphates complexes comme la pyromorphite partiellement substituée,  $(Pb,Ca)_3(PO_4)_3Cl$ , ou à d'autres encore.

### CONCLUSION

Les résultats qui viennent d'être présentés justifient semble-t-il le point de vue initial, qui était de commenter des analyses qui avaient un objectif tout autre qu'une étude des phénomènes d'altération, et cela malgré le handicap que constituait l'impossibilité d'effectuer des mesures complémentaires sur ces échantillons.

On retiendra particulièrement, parmi les observations

faites ici, les éléments de confirmation apportés par les glaçures, concernant l'importance de la phase vitreuse des céramiques dans les phénomènes d'altération, indépendamment du caractère calcaire fréquent de celle-ci. Confirmation également du rôle actif joué par le phosphore dans l'élimination d'une fraction importante de la silice des céramiques. On retiendra aussi la liaison entre la fixation du phosphore et celle du calcium, difficilement observable dans les cas les plus marqués d'altération des céramiques, et le déficit très important en calcium de cette fixation par rapport à l'apatite. Enfin le rôle protecteur du phosphore vis-à-vis des phénomènes de lessivage du plomb des glaçures oblige à s'interroger une fois de plus sur son comportement dans les céramiques.

L'homogénéité des glaçures et le caractère relativement concentré en surface de leurs produits d'altération suggèrent évidemment de poursuivre les recherches, en essayant d'abord de déterminer les caractéristiques cristallographiques de ces produits d'altération, et, peut-être, d'étendre les recherches à d'autres matériaux, notamment aux surcuits fondus des céramiques. Notre connaissance des altérations, si importante lors des applications archéométriques, devrait s'en trouver sensiblement améliorée.

### Remerciements

Les analyses de laboratoire ont été effectuées grâce au soutien du C.N.R. en Italie (contrat de recherche n.° 93.01717-15).

Tableau 1

	GE 1C	GE 1D	GE 1E	GE 4C	GE 4D	GE 4E
Na <sub>2</sub> O	0.3	0.1	0.5	0.4	1.5	0.9
MgO	0.0	0.3	0.8	0.3	0.9	0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	2.9	1.5	3.4	3.9	2.2
SiO <sub>2</sub>	50.4	14.9	6.8	54.5	42.8	11.7
SO <sub>2</sub>	0.6	2.1	1.7	0.7	0.4	3.8
ClO <sub>2</sub>	0.7	2.7	3.9	1.9	3.6	5.8
K <sub>2</sub> O	2.5	0.8	0.0	1.0	0.6	0.0
CaO	4.0	13.1	16.6	4.4	7.7	14.6
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.1	0.0	0.2	0.0
MnO	0.0	0.4	0.7	0.1	0.0	0.0
FeO	2.5	6.5	3.2	0.8	1.0	0.9
SnO	23.2	7.3	2.2	8.9	3.9	0.3
PbO	4.4	29.4	38.8	16.0	20.2	37.1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.6	19.0	22.5	6.9	12.6	21.6

Tableau 1

Tableau 2

	CLT 8B	CLT 4C	KAM 1	GE 3A	GE 5	GE 6
Na <sub>2</sub> O	1.4	1.8	1.9	1.8	1.0	0.8
MgO	0.2	0.4	0.6	0.8	2.0	0.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9	4.2	8.3	3.5	5.5	1.3
SiO <sub>2</sub>	52.6	50.4	53.6	80.3	19.1	3.7
SO <sub>2</sub>	1.0	1.9	6.1	2.4	4.2	2.4
ClO <sub>2</sub>	0.8	0.5	1.1	0.7	3.9	3.2
K <sub>2</sub> O	1.2	0.9	0.7	0.9	0.5	0.0
CaO	3.0	1.9	6.9	3.4	25.9	27.6
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.0	0.3	0.0	0.2	0.0
MnO	0.1	1.4	0.2	0.0	0.0	0.5
FeO	0.6	2.8	1.9	0.5	2.3	0.5
SnO	1.0	31.2	17.1	2.6	1.1	0.0
PbO	32.3	1.5	0.0	0.0	10.5	29.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0	0.6	0.7	2.7	23.1	29.0

Tableau 2

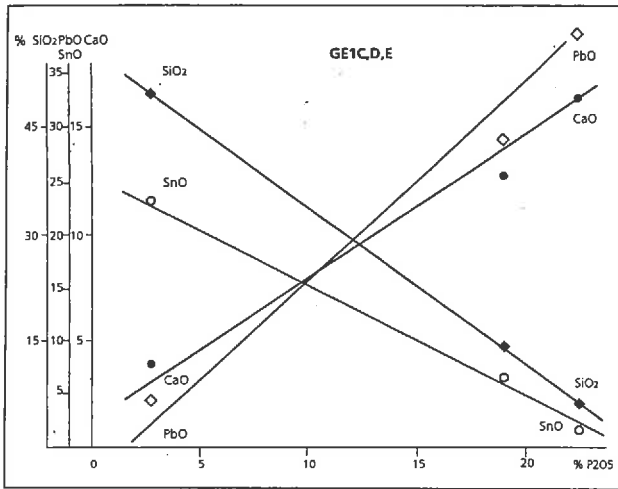


Figure 1. Evolution des pourcentages de calcium, silicium, étain et plomb, en fonction des pourcentages de phosphore, correspondant aux trois mesures voisines effectuées sur la glaçure de l'exemplaire GE1 (analyses GE1 C, D, E du tableau 1).

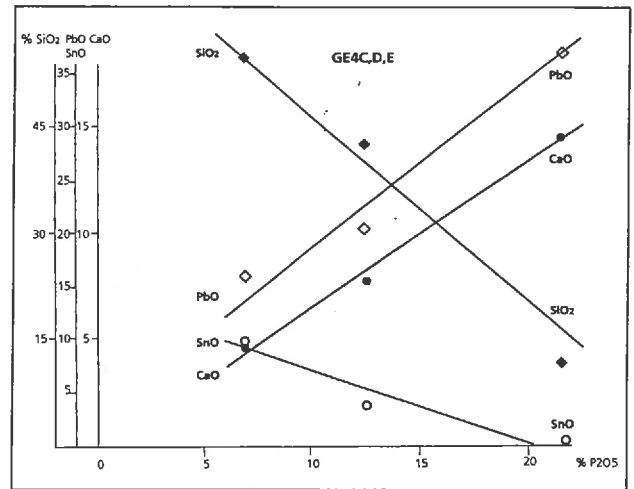


Figure 2. Evolution des pourcentages de calcium, silicium, étain et plomb, en fonction des pourcentages de phosphore, correspondant aux trois mesures voisines effectuées sur la glaçure de l'exemplaire GE4 (analyses GE4 C, D, E du tableau 1).

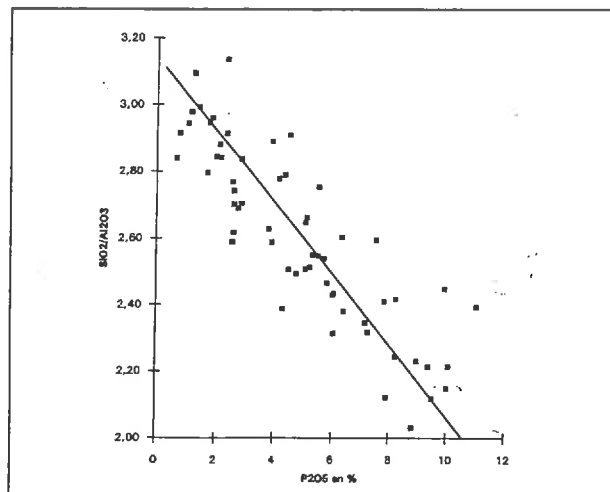


Figure 3. Evolution du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction des pourcentages de  $\text{P}_2\text{O}_5$  des céramiques sigillées pisanes découvertes à Neuss en Rhénanie.